

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS CONVENCIONAL E POR
OXIDAÇÃO QUÍMICA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM
EFLUENTES TÊXTEIS

ALISSON GRANEMANN DE MEDEIROS

Joinville

2011

ALISSON GRANEMANN DE MEDEIROS

AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS CONVENCIONAL E POR
OXIDAÇÃO QUÍMICA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM
EFLUENTES TÊXTEIS

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Engenharia
de Processos na Universidade da Região de
Joinville.

Orientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin.

Co-orientadora: Profa. Dra. Elisabeth Wisbeck.

Joinville

2011

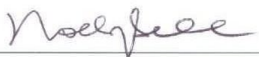
Termo de Aprovação

“Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis”

por

Alisson Granemann de Medeiros

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

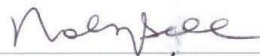


Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck
Co-Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

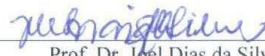
Banca Examinadora:



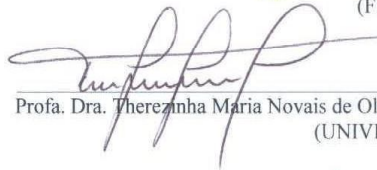
Prof. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck
Co-Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Joel Dias da Silva
(FURB)



Prof. Dra. Therezinha Maria Novais de Oliveira
(UNIVILLE)

Joinville, 11 de agosto de 2011.

Dedico a Deus, por simplesmente existir,
a meus pais pelo amor incondicional e
para aqueles que nunca deixaram de
acreditar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por todas as bênçãos e sua misericórdia infinita.

Aos meus pais e família pelo apoio em todas as horas.

À universidade da região de Joinville – UNIVILLE, que juntamente com os professores fizeram um trabalho maravilhoso ao incentivar a arte de fazer ciência.

Em especial a minha orientadora Noeli Sellin, que teve paciência, confiança e muitas vezes o braço forte para determinar o caminho certo, através desta longa e gratificante caminhada.

Aos professores Elisabeth Wisbeck e Theodoro Marcel Wagner, que além de contribuir com o crescimento intelectual, contribuíram de forma grandiosa para realização deste trabalho.

A todos os meus amigos que nas horas difíceis estiveram ao lado e pronunciaram as palavras certas e nas horas de alegria compartilharam sorrisos sinceros.

A todas as pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

“Ainda que eu ande pelo vale das
sombras, não temerei mal algum,
porque tu estás comigo Senhor.”
(Salmo 23)

RESUMO

Efluentes provenientes de processo industrial têxtil envolvendo etapas de tingimento com corantes azo são altamente poluentes e nos processos convencionais de tratamento, estes grupos podem sofrer degradação parcial e formar compostos mais tóxicos que os originais. Neste trabalho, avaliou-se a eficiência do tratamento e a remoção de corantes azo de efluente têxtil por processo convencional (lodos ativados e coagulação/floculação) em Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma empresa têxtil e por oxidação química com peróxido de hidrogênio empregando Teste de Jarros, sob diferentes condições operacionais. Amostras de corantes Amarelo Ouro Remazol 150% e Preto Remazol 133% B foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório para reflexão total atenuada (FTIR/ATR) e espectroscopia de absorção ultravioleta (UV), visando avaliar a degradação dos corantes pelos dois processos de tratamento. Amostras de efluentes coletadas em diferentes etapas da ETE e antes e após tratamento oxidativo foram caracterizadas por análises de FTIR/ATR, absorção ultravioleta (UV), cor e turbidez. O processo convencional de tratamento apresentou elevada eficiência na remoção de substâncias que promovem cor e turbidez, maior que 95%. Porém, dos espectros FTIR/ATR e absorção UV, verifica-se que após esse tratamento, algumas das funções presentes nos corantes são persistentes, tais como funções azo e aminas aromáticas. O tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio sob condições de 45 mg/L de peróxido, tempo de tratamento de 60 minutos e pH 11, demonstrou resultados favoráveis na remoção de cor e turbidez para o efluente bruto, enquanto que para o efluente previamente tratado por processo biológico, 30 mg/L de peróxido, tempo de 30 minutos e pH 11, já foram satisfatórias. Para os efluentes das duas etapas, o processo oxidativo mostrou ser bastante efetivo na degradação dos compostos orgânicos presentes, principalmente dos corantes azo, os quais foram mineralizados.

Palavras-chave: Efluente têxtil, corantes azo, oxidação química, peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Effluents from textile industrial process involving stages of dyeing with azo dyes are highly polluting and in the conventional treatment, these groups may suffer partial degradation and form compounds more toxic than the original. In this study, was evaluated the effectiveness of treatment, and the removal of azo dyes from textile effluent by conventional process (activated sludge and coagulation/flocculation) in Wastewater Treatment Plant (WWTP) of textile industry and by chemical oxidation with hydrogen peroxide using Jar Test under different operating conditions. Samples dye Remazol Golden Yellow 150% and Remazol Black 133% B were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy with accessory for Attenuated Total Reflection (FTIR/ATR) and ultraviolet (UV) absorption to evaluate the degradation of dyes by the two treatment processes. Effluent samples collected at different stages of the WWTP and before and after oxidative treatment were characterized by analysis of FTIR/ATR, UV absorption, color and turbidity. The conventional process of treatment showed high efficiency in the removal of substances that promote color and turbidity, greater than 90%. However, the FTIR/ATR and UV absorption spectra, shows that after this treatment, some chemical functions of the dyes are persistent, such as aromatic amines and azo functions. The treatment by oxidation with hydrogen peroxide under conditions of 45 mg/L of peroxide, treatment time of 60 minutes and pH 11, showed favorable results in removing color and turbidity for the non treated effluent, while for the previously treated effluent for biological process, 30 mg/L peroxide, treatment time of 30 minutes and pH 11, have been satisfactory. For the effluents of the two steps, the oxidation process proved very effective in degrading organic compounds, especially the azo dyes, which were mineralized.

Keywords: Textile effluent, azo dyes, chemical oxidation, hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma representativo do processo produtivo têxtil	21
Figura 2 - Classes estruturais dos corantes do segmento Têxtil	25
Figura 3 – Estrutura molecular do corante Amarelo ouro Remazol RNL 150%.....	37
Figura 4 - Estrutura molecular do corante Preto Remazol B 133%.....	38
Figura 5 – Fluxograma representativo do processo de tratamento de efluentes da indústria têxtil e pontos da amostragem de efluente	40
Figura 6 - Teste de jarros empregados para o tratamento por oxidação do efluente do Ponto 1 (A) e do Ponto 2 (B).	43
Figura 7 – Fluxograma orientativo dos procedimentos de execução da oxidação química com peróxido de hidrogênio.....	43
Figura 8 - Espectro de absorção UV do corante Amarelo Ouro RNL 150%.....	47
Figura 9 - Espectro de absorção UV do corante Preto Remazol B 133%	47
Figura 10 - Espectro FTIR/ATR do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%	48
Figura 11 - Espectro FTIR/ATR do corante Preto Remazol B 133%.....	50
Figura 12 - Espectro de absorção UV das amostras de efluentes do Ponto 1 (efluente bruto – entrada da ETE); Ponto 2 (efluente após biológico) e Ponto 3 (efluente após tratamento físico-químico – saída da ETE).	51
Figura 13 - Espectro de absorção UV dos efluentes do Ponto 1; Ponto 2 e Ponto 3 com diluição de 1:100.....	52
Figura 14 - Espectro FTIR/ATR das amostras de efluente dos Pontos 1, 2 e 3.....	54
Figura 15 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3	56
Figura 16 - Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 3200 a 3950 cm ⁻¹).	57
Figura 17 - Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 2400 a 3300 cm ⁻¹)	57

Figura 18 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 1850 a 2750 cm^{-1})	58
Figura 19 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 1400 a 2000 cm^{-1}).	58
Figura 20 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 1350 a 1550 cm^{-1}).	59
Figura 21 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 650 a 1200 cm^{-1}).	59
Figura 22 - Foto de amostras de efluentes dos Pontos 1, 2 e 3.....	62
Figura 23 – Resultados do planejamento experimental referente à eficiência de remoção de cor (%) pela oxidação no ponto 1	63
Figura 24 - foto do efluente do Ponto 1 (bruto – sem tratamento) e o efluente do Ponto 1 depois da oxidação com peróxido de hidrogênio.	64
Figura 25 - Resultados do planejamento experimental referente à eficiência de remoção de cor (%) pela oxidação no ponto 2	65
Figura 26 - foto do efluente do Ponto 2 (sem tratamento) e o efluente do Ponto 2 depois da oxidação com peróxido de hidrogênio.	67
Figura 27 - Espectro de absorção UV das amostras de efluente bruto (Ponto 1) após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio nas condições de 45 mg/L; tempo em 60 minutos em: pH 5; pH 7; e pH 11.	68
Figura 28 - Espectro de absorção UV das amostras de efluente bruto (Ponto 2) após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio nas condições de 45 mg/L; tempo em 60 minutos em: pH 5; pH 7; e pH 11.	68
Figura 29 - Espectros de absorção UV do efluente do ponto 3 e dos fluentes dos pontos 1 e 2 após oxidação química (pH 11; 45 mg/L e 60 minutos).....	69
Figura 30 - foto do efluente do Ponto 3 (tratamento convencional) e os efluentes dos Pontos 1 e 2 depois da oxidação com peróxido de hidrogênio.	70

Figura 31 - Espectro FTIR/ATR das amostras de efluente dos Pontos 1 e 2 após tratamento por oxidação nas condições de 45mg/L de peróxido de hidrogênio; pH 11 e 60 minutos de tratamento.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores característicos de parâmetros físicos e químicos de efluente têxtil.....	28
Tabela 2 - Percentual de corante fixado e descarregado no efluente de acordo com o tipo de fibra e classe de corante.....	29
Tabela 3 - Nome, origem e impacto potencial das aminas aromáticas	30
Tabela 4 - Planejamento fatorial dos experimentos.	44
Tabela 5 - Consumo Mensal dos corantes estudados.	46
Tabela 6 - Principais grupos químicos funcionais presentes no corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.....	49
Tabela 7 - Principais grupos químicos funcionais presentes no corante Preto Remazol B133%.....	52
Tabela 8 – Principais grupos químicos funcionais presentes nas amostras de efluente dos Pontos 1, 2 e 3.....	54
Tabela 9 - Principais grupos químicos funcionais presentes nas amostras de corantes e do efluente do ponto 3.....	56
Tabela 10 – Parâmetros físicos e químicos das amostras de efluentes nos Pontos 1 e 3 e suas respectivas eficiências (%) de remoção de cor e turbidez.....	61
Tabela 11 – Principais grupos químicos funcionais e suas respectivas regiões de localização no espectro FTIR/ATR das amostras de efluentes dos Pontos 1 e 2 após oxidação com peróxido de hidrogênio na concentração de 45 mg/L; pH 11 e tempo de 60 minutos.....	71
Tabela 12 - Resultados de turbidez após tratamento por processo oxidativo em diferentes condições experimentais dos efluentes dos Pontos 1 e 2 e as respectivas eficiências de remoção (%).	73
Tabela I - Relação dos corantes utilizados no processo e as suas respectivas quantidades utilizadas no processo da indústria têxtil em estudo.	87
Tabela II – Cor média e percentual de remoção de cor, nas diferentes condições experimentais, para o efluente do Ponto 1, após tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio.....	88

Tabela III - Cor média e percentual de remoção de cor, nas diferentes condições experimentais, para o efluente do Ponto 2, após tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio.....	89
--	----

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	xii
SUMÁRIO.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS.....	18
Objetivo Geral.....	18
Objetivos Específicos.....	18
2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Indústria Têxtil.....	19
2.2 Processo Têxtil	21
2.3 Corantes têxteis	24
2.4 Efluentes Têxteis	26
2.5 Degradação de corantes em efluentes Têxteis.....	31
2.5.1 Processos de tratamento convencionais.....	32
2.5.2 Oxidação química.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Corantes têxteis	37
3.1.1 Caracterização das amostras de corantes	38
3.2 Tratamento do efluente têxtil por processos convencionais	39
3.2.1 Processo de tratamento e amostragem do efluente na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).....	39
3.2.2 Caracterização das amostras de efluentes bruto e tratado pelo processo convencional (lodos ativados e coagulação/floculação).....	41
3.3 Tratamento do efluente têxtil por processo químico oxidativo	42
3.3.1 Caracterização das amostras de efluente tratadas por oxidação.....	44
3.3.2 Avaliação da remoção de cor e turbidez no tratamento por oxidação química.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Consumo de corantes no processo têxtil	46
4.2 Caracterização das amostras de corantes.....	46
4.2.1 Absorção Ultravioleta (UV).....	46
4.3 Análise dos grupos químicos dos corantes por infravermelho.....	48
4.4 Avaliação da degradação dos corantes no efluente da ETE	51
4.4.1 Absorção ultravioleta (UV)	51

4.4.2 Análise dos grupos químicos do efluente por infravermelho (FTIR/ATR) ..	53
4.5 Avaliação da eficiência do tratamento convencional.....	60
4.6 Avaliação do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio.....	62
4.6.1 Análise da eficiência do tratamento oxidativo na remoção de cor.....	62
4.6.2 Absorção UV das amostras de efluente após oxidação química.....	67
4.6.3 Análise dos grupos químicos (FTIR/ATR) das amostras de efluente após oxidação química	70
4.6.4 Avaliação da eficiência do tratamento oxidativo na remoção de turbidez ..	72
CONCLUSÃO.....	75
PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXOS	85

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira, e os Estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil (HASSEMER E SENS, 2002).

O processamento têxtil, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento, requer um grande volume de água e é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (Hassemer e Sens, 2002). Em geral, são necessários 80 litros de água para produzir 1 kg de tecido. As características físicas e químicas dos efluentes gerados na indústria têxtil dependem da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados.

A grande dificuldade em tratar efluentes têxteis vem do fato destes possuírem elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e de estrutura complexa, tais como: corantes, surfactantes e aditivos (SCHRANK, 2000). A baixa capacidade de fixação dos corantes nos tecidos também tem sido um agravante em processos de tingimento, nos quais até 50% dos corantes presentes no banho são descarregados ao final do processo (VANDERVIVERE *et al.*, 1998).

Na indústria têxtil nacional, os processos de tratamento de efluentes têxteis mais empregados são os primários e secundários, ou seja, tratamento físico-químico por coagulação/floculação e biológico por lodos ativados (BELTRANE, 2000). Efluentes têxteis provenientes de tingimentos com corantes reativos são considerados tóxicos e no processo de tratamento convencional, podem sofrer degradação parcial biológica, ou provocada por outras formas de tratamento, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos mais tóxicos que os corantes originais (VANDERVIVERE *et al.*, 1998; PINHEIRO *et al.*, 2004). Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo, cuja classe pertence à maior parte dos corantes reativos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisadores por métodos de tratamento avançados e mais eficientes. Dentre estes, destacam-se: degradação química por reagentes químicos oxidantes; tratamento por reações fotoquímicas, resinas de troca iônica e tratamentos físicos por micro e nanofiltração. As tecnologias de degradação por processos químicos oxidativos baseiam-se, principalmente, em reações com cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio ou ainda por combinações desses agentes entre si ou com outros reagentes e técnicas, como reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ozônio e ultravioleta (O_3/UV), ozônio e peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), entre outras (TWARDOKUS, 2004; ARSLAN 2000).

Estas tecnologias têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes têxteis devido promoverem a completa mineralização dos corantes, ou a remoção integral da sua molécula, evitando uma degradação parcial, que apesar da descoloração obtida, pode levar à formação de subprodutos tóxicos.

Com base nos estudos já realizados empregando processos convencionais e avançados no tratamento de efluente têxtil, neste trabalho, empregou-se peróxido de hidrogênio como agente químico oxidante para remoção de cor e degradação de grupos químicos, tais como, grupos azo e aminas aromáticas presentes nas estruturas de corantes azo e comparou-se a eficiência deste processo com a de processos convencionais de tratamento usualmente empregados, como lodos ativados e coagulação/floculação.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a remoção de corantes azo em efluente têxtil por tratamentos convencional (lodos ativados e coagulação/floculação) e por oxidação química com peróxido de hidrogênio.

Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar os corantes utilizados no processo de tingimento de uma indústria têxtil em função do seu consumo e classificação, visando determinar os corantes que serão utilizados como padrão nos experimentos e nas análises;
- ✓ Caracterizar os corantes têxteis por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR) e de absorção ultravioleta (UV);
- ✓ Avaliar a eficiência do processo de tratamento convencional do efluente têxtil (por lodos ativados e coagulação/floculação) quanto à remoção dos parâmetros cor e turbidez e à degradação dos corantes;
- ✓ Empregar o processo químico oxidativo com peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente têxtil coletado em diferentes etapas na ETE.
- ✓ Comparar os resultados obtidos pelos processos de tratamento de efluente convencional (lodos ativados e coagulação/floculação) e químico oxidativo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Indústria Têxtil

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição na indústria, 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 econômico e social do país (TEXTILIA, 2002).

Atualmente, pode-se verificar que o mercado têxtil mundial vem registrando uma significativa expansão, tanto no que se refere aos montantes produzidos, quanto ao comércio entre os grandes países produtores e consumidores. Isto tem sido possibilitado pela expansão do número de consumidores em todo o mundo, tanto pelo aumento da renda em alguns países mais desenvolvidos quanto pela abertura dos mercados ao comércio internacional (MELO *et al.*, 2007).

Outros fatores importantes neste crescimento devem ser considerados, como o uso de novas matérias-primas e processos de acabamento, possibilitando maior uso de fibras artificiais e sintéticas, que, dentre outras vantagens, têm sua produção livre de problemas relativos a safras e climas. Seu consumo supera o de fibras naturais, tendo representado mais de 57% do total consumido em 2000 (TEXTILIA, 2002).

O setor têxtil nacional é composto por mais de 5.000 empresas, todas de capital privado, representando um dos segmentos de grande importância para o setor manufatureiro. A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90 % do faturamento e a maior parcela da produção do setor sejam devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, e na região sudeste está concentrada a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002).

Segundo Melo *et al.* (2007), a indústria têxtil brasileira é caracterizada pela heterogeneidade tecnológica e gerencial. Convivem, em um mesmo segmento de mercado:

- Empresas modernas, com padrão tecnológico e estratégias semelhantes às empresas de melhor desempenho mundial;
- Empresas parcialmente modernizadas, com equipamentos atualizados em etapas estratégicas ou mesmo com maquinário antigo, mas dispondo de rigoroso controle de qualidade e capacitação em projetos;
- Um grande número de empresas que têm padrões tecnológicos e gerenciais ultrapassados.

Por outro lado, verifica-se que devido às inovações tecnológicas no parque fabril têxtil, houve um importante impacto na força de trabalho, exigindo maior nível de qualificação. A aquisição de novos equipamentos para as diversas fases do sistema produtivo gerou uma demanda de treinamento especializado dos empregados em diversas etapas da cadeia produtiva, mostrando ser um importante fator determinante para a melhoria da competitividade (MELO *et al.*, 2007).

O mercado nacional, em 2005, abalado com a forte concorrência dos produtos importados, por meio dos empresários, mobilizou-se junto ao governo federal em instituir barreiras às importações asiáticas, conseguindo a elevação média das alíquotas de importação de 20% para 70% de camisas e de tecidos artificiais e sintéticos, e o controle no subfaturamento das importações e a evasão fiscal (MELO *et al.*, 2007).

Santa Catarina possui o segundo maior pólo têxtil em volume de produção no Brasil, localizado principalmente no vale do Itajaí - Blumenau e Brusque, e nas regiões Norte e Nordeste - Joinville e Jaraguá do Sul (OLIVEIRA, 2003). A situação catarinense em termos de processo produtivo apresenta um recurso tecnológico baseado nos moldes internacionais, adaptado à realidade de mercado e à economia brasileira (MARTINS, 1997).

O fato do complexo industrial têxtil do Estado de Santa Catarina estar localizado principalmente no Vale do Itajaí, ocasiona grande preocupação regional em resolver os problemas de poluição ambiental. Na bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açú, encontram-se setenta e cinco indústrias. Destas, trinta e seis são têxteis.

2.2 Processo Têxtil

O processo têxtil basicamente é dividido em fiação, tecelagem e beneficiamento, conforme demonstrado no fluxograma da Figura 1. Nesta figura também podem ser observadas a origem e as principais substâncias presentes no efluente gerado em cada etapa (representadas pela linha tracejada no fluxograma).

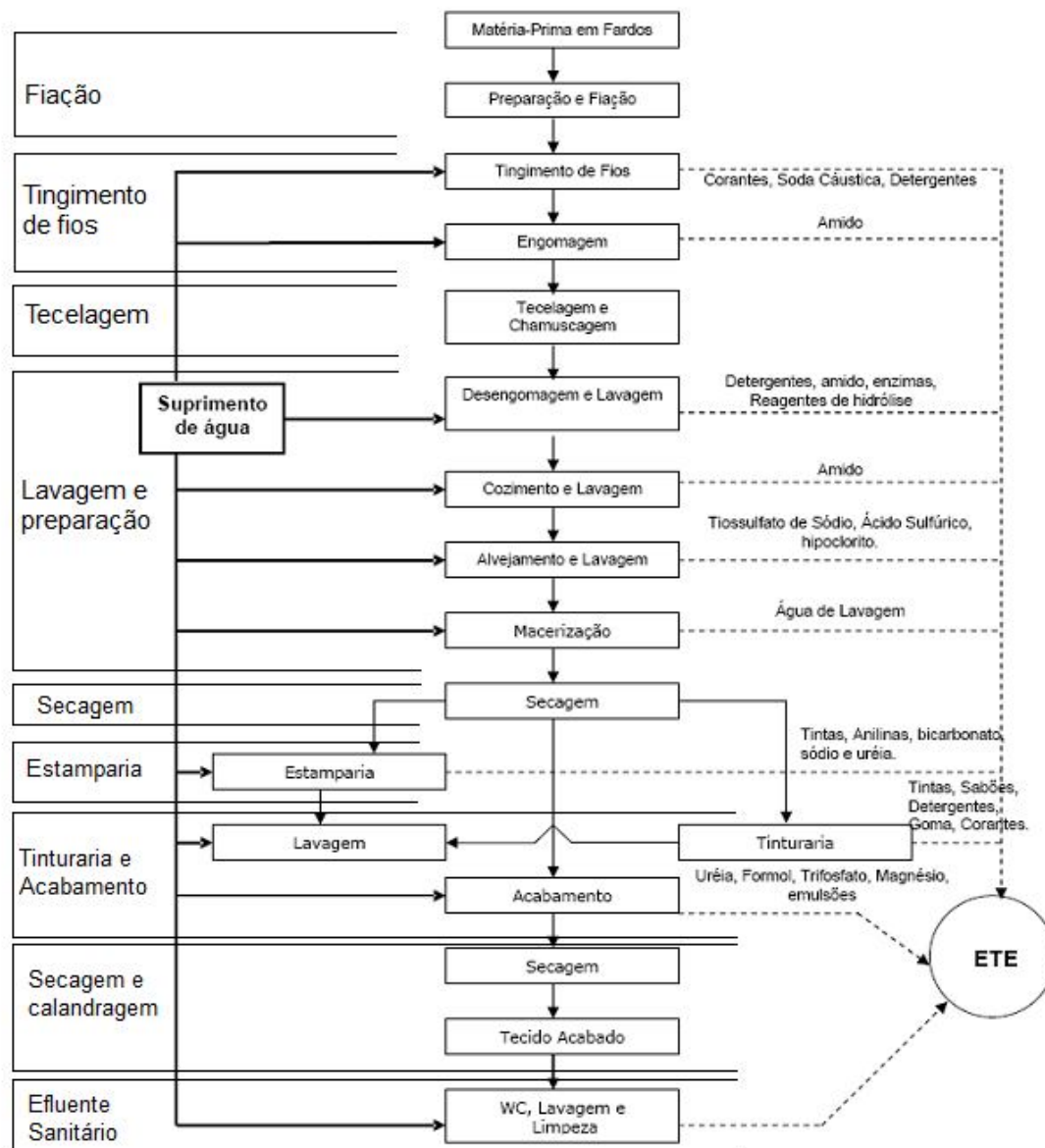


Figura 1 - Fluxograma representativo do processo produtivo têxtil.

Fonte: ANDRADE, 2003.

No processo de fiação, a matéria-prima (fibra têxtil) é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Nesta etapa, não há geração de efluentes líquidos, devido a todas estas operações ocorrerem na ausência de água. Na etapa de tecelagem ou malharia, os fios tintos ou crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Esta etapa também é um processo que ocorre a seco, não ocorrendo geração de efluentes líquidos (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal e vegetal) ou manufaturadas (sintéticas ou artificiais). Dentre as fibras de origem natural, destacam-se o algodão e a lã. As fibras manufaturadas podem ser produzidas a partir da celulose regenerada (viscose ou acetato) ou totalmente sintéticas (poliéster ou poliamida) (IMMICH, 2006). As fibras celulósicas são constituídas essencialmente de celulose acompanhada de outros componentes como proteínas, ceras, graxas e gorduras saponificáveis, materiais minerais, açúcares e pigmentos (BELTRAME, 2000). Os pigmentos, as gorduras e as impurezas nitrogenadas são responsáveis pela coloração natural da fibra, que varia de acordo com sua procedência e forma de cultivo. O algodão egípcio, por exemplo, apresenta uma coloração que varia de amarelo a azul; o turco é avermelhado; já o algodão indiano é ligeiramente escuro (BARCELLOS *et al.*, 2002).

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los, a partir do estado cru, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987). Esta etapa, conforme Araújo e Castro (1984), é dividida em:

- Tratamento prévio ou preparação: nesta etapa, elimina-se a impureza das fibras e melhora-se a estrutura do substrato têxtil para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento;
- Tingimento: nesta etapa, os substratos têxteis são coloridos;
- Estamparia: é aplicado um desenho colorido sobre o substrato têxtil já tratado;
- Acabamento: são operações que conferem as características desejáveis ao substrato têxtil como brilho, toque, caimento, estabilidade dimensional e outros acabamentos ditos especiais como anti-ruga, impermeável e antichama.

As etapas de tratamento prévio ou preparação do tecido são:

- Engomagem: este processo tem como característica a aplicação de uma goma sobre os fios de urdume com o objetivo de aumentar a sua resistência mecânica, de forma a resistirem aos esforços nos teares durante o processo de tecelagem. Em sua maioria, são utilizados dois tipos de goma: goma de fécula de mandioca e gomas sintéticas, a base de poli-acrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA). As gomas naturais produzem um efluente biodegradável e são, por este motivo, preferidas às sintéticas (TRALLI, 2000).

- Desengomagem: é o tratamento destinado a eliminar a goma e os demais produtos usados na engomagem dos fios de urdume. A desengomagem consiste no tratamento do material têxtil com um produto que torne a goma solúvel em água, facilitando a sua remoção do tecido por meio de lavagens. A remoção da goma torna o material mais absorvente, proporcionando melhores condições para os tratamentos a úmido subseqüentes (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

- Purga: tem como objetivo remover as impurezas dos substratos têxteis com óleo, ceras e gorduras oriundas da natureza da fibra ou do seu processo de fabricação. Este processo pode ser realizado tanto em fibras sintéticas quanto em fibras naturais, e geralmente é aplicado um detergente e um emulgador em meio alcalino (KUNZ *et al.*, 2002).

- Pré-alveijamento: processo em meio aquoso alcalino que consiste em um tratamento oxidativo, no qual a cor natural da fibra é eliminada pela ação oxidante de agentes específicos. Este processo também confere ao material têxtil o melhoramento da hidrofiliidade, que é muito importante para as etapas subseqüentes na cadeia têxtil (TEXTILIA, 2002).

- Alveijamento: tratamento do material têxtil com produtos químicos, objetivando conferir-lhes brancura, preparando o substrato têxtil para tratamentos subseqüentes com o tingimento ou estampagem. Com o processo de alveijamento, elimina-se a coloração amarelada do material têxtil, possibilitando chegar ao branco total ou a tingimentos claros e limpos. Os alvejantes químicos mais comuns são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo e do equipamento disponível para o processo (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

O tingimento é o processo no qual são aplicados corantes ao material têxtil e é uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização da cor, o consumidor exige algumas características básicas do produto, como, elevado grau de solidez em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda serem economicamente viáveis (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), devido à grande exigência do mercado, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Este grande número de corantes é justificado pela diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas, e principalmente devido à grande demanda de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade às fibras.

O processo de tingimento causa uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam estas modificações são denominados corantes. Estas substâncias são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) à luz e a tratamentos úmidos.

2.3 Corantes têxteis

Os corantes são classificados por sua estrutura química ou modo pelo qual se fixam às fibras. Pela estrutura química podem ser classificados como: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina. Quanto ao modo pelo qual se fixam às fibras, são classificados em: corantes reativos, azóicos, diretos, ácidos, a cuba, corantes de enxofre, pré-metalizados,

dispersos, branqueadores ópticos e pigmentos orgânicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A classe mais importante de corantes utilizada é a dos corantes reativos, os quais representam cerca de 50% dos corantes disponíveis no mercado (DANTAS, 2005). Estes corantes podem ser utilizados em vários tipos de fibras, porém suas principais aplicações são no tingimento de fibras celulósicas, especialmente o algodão (IMADA *et al.*, 1992). São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupo hidroxila das fibras celulósicas; com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, e também com grupos amino das poliamidas (LIPPERT *et al.*, 1996). Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera por meio de ligações de menor intensidade.

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo (-N=N-) e antraquinona (C=O) como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Na Figura 2 estão apresentadas a estruturas químicas de alguns corantes azo mais usados na indústria têxtil.

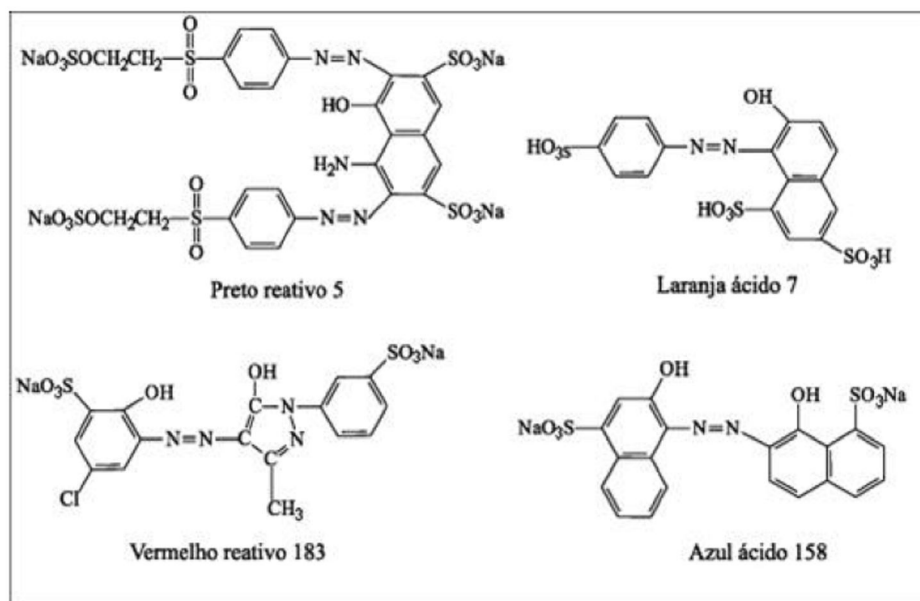


Figura 2: Estruturas químicas de alguns corantes azo empregados na indústria têxtil (HASSEMER, 2006).

Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o do tingimento usando compostos contendo sulfato-etilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona (COLOMBO, 2001).

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; Pinheiro *et al.*, 2004).

A linha remazol da empresa DyStar, por exemplo, é composta por corantes reativos que contêm em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico, que é hidrolizado para vinil sulfônico e forma uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra (BESINELLA JUNIOR *et al.*, 2009). Pelas suas características de brilho e solidez, e por cobrirem um largo espectro de tonalidades, os corantes reativos azo, predominam em quase todas as aplicações no processamento têxtil.

2.4 Efluentes Têxteis

As características dos efluentes gerados na indústria têxtil dependem da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e

produtos químicos empregados. Como descrito e demonstrado no fluxograma da Figura 1, anteriormente, 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. 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.

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).

A composição de um efluente equalizado em uma indústria de processamento têxtil, normalmente apresenta as seguintes características (BARCELLOS *et al.*, 2002):

- Cor intensa, devido à 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 organohalogenados adsorvíveis (AOX), sulfitos e metais pesados encontrados nos alvejantes e halógenos, enxofre ou metal pesado que se encontram presentes muitas vezes nos corantes.

Alguns valores típicos de parâmetros físicos e químicos de efluentes têxteis podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores característicos de parâmetros físicos e químicos de efluente têxtil.

Parâmetros	Unidade	Valor médio
DBO	mg/L	200 a 600
Sólidos Totais	mg/L	3400
Sólidos Suspensos	mg/L	970
DQO	mg/L	942
Óleos e Graxas	mg/L	65
Fenóis	mg/L	0,053
Sulfetos	mg/L	0,005
Temperatura	°C	35 a 45
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	15
Fósforo Solúvel	mg/L	1,8
Detergentes	mg/L	12,6
Cloretos	mg/L	1106
Cromo total	mg/L	0,07
Cobre	mg/L	0,16
Zinco	mg/L	0,33
pH	-	8 a 11
Cor	mg Pt/L	2750
Turbidez	uH	1328

Fonte: (LEÃO *et al.*, 2002; BELTRAME, 2000).

A forte coloração é a característica visual mais notória do efluente têxtil e está associada aos corantes, principalmente aos solúveis em água. Nos processos de tingimento, uma grande fração dos corantes é perdida no efluente devido à sua hidrólise nos banhos de esgotamento alcalinos. 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.

Laing (*apud* Twardokus, 2004) descreve que de 2 a 10% dos corantes aplicados em processos de tingimento são descarregados no efluente, dependendo da tonalidade e do corante utilizado. Outras pesquisas (ARSLAN *et al.*, 2000)

indicam que aproximadamente 12% de corantes sintéticos são perdidos anualmente nos processos de tingimento, sendo que nesse caso, 20% da cor resultante é deixada no ambiente por meio de sistemas de tratamento de efluentes.

Na Tabela 2 são apresentados os corantes mais utilizados no processo de beneficiamento têxtil juntamente com o grau de fixação e as perdas do corante no efluente.

Tabela 2 - Percentual 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: OLIVEIRA, 2009.

Dentre os compostos detectados nos efluentes têxteis, os corantes estão entre os mais agressivos ao meio ambiente, pois a poluição dos corpos de água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos afetando a vida aquática, principalmente, nos processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente os corantes azo e seus subprodutos, podem ter caráter carcinogênico, mutagênico ou paralelamente formar complexos com outros produtos descartados no efluente (KUNZ *et al.*, 2002).

Segundo Talarposhti *et al.* (2001), 700.000 toneladas de corantes têxteis são produzidos anualmente, dos quais 50% são compostos azo (-N=N-) que, devido ao seu comportamento ambiental ainda ser desconhecido, são considerados especialmente perigosos.

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 (PASCOAL e GERMANO, 2005). No caso dos corantes azo, o meio redutor se apresenta como um ambiente propício para a clivagem redutiva nos anéis aromáticos e conseqüente formação de aminas aromáticas, compostos fenólicos, benzênicos, e subprodutos orgânicos com estruturas moleculares menores parcialmente degradados, capazes de formar complexos orgânicos com potencial carcinogênico, tóxico e mutagênico (PINHEIRO *et al.*, 2004).

Na Tabela 3, podem ser observados exemplos de aminas aromáticas, as respectivas origens e os seus impactos potenciais.

Tabela 3 - Nome, origem e impacto potencial das aminas aromáticas.

Nome	Origem	Impacto Potencial
Anilina	Fabricação de isocianatos, borracha, corantes, explosivos, pesticidas, produtos farmacêuticos.	Tóxico para a vida; Possivelmente carcinogênicos e genotóxicos.
4-cloroanilina	Fabricação de corantes, pesticidas.	Tóxico para os seres humanos Carcinogênicos e genotóxicos.
Tolueno 2,4 diamina	Fabricação de diisocianato de tolueno (Para elastômeros), corantes, resinas, fungicidas.	Tóxico para os seres humanos e vida aquática. Possivelmente carcinogênicos e genotóxicos.
2-Naftilamina	Fabricação de corantes.	Tóxicos para os seres humanos.
4,4-Metilenodianilina	Fabricação de poliuretanos, corantes, resinas epóxi.	Tóxico para os seres humanos e a vida aquática. Possivelmente carcinogênicos e genotóxicos.
N-nitrosodifenilamina	Fabricação de corantes, produtos farmacêuticos, borracha.	Prejudiciais aos seres humanos (carcinogênicos).

Fonte: Pinheiro *et al.*, 2004

A possibilidade de redução de corantes azo em aminas aromáticas, fenóis e compostos benzênicos tem sido demonstrada em sistemas envolvendo uma variedade de condições reacionais, incluindo aquelas encontradas no aparelho digestivo de mamíferos. Em decorrência disto, a maioria das atenções sobre os possíveis riscos decorrentes a partir do uso de corantes azo foi transferido para seus produtos de redução. Neste foco, foi criada a emenda 19 da Diretiva 76/769/CEE, a qual vem sendo aplicada em toda comunidade europeia (CE). Esta norma segue a iniciativa da portaria de bens de consumo e sua regulamentação constitui uma primeira abordagem internacional para o controle de emissões de aminas aromáticas e compostos orgânicos parcialmente degradados, especificamente decorrentes do tingimento de tecidos com corantes azo (DIRETIVA 76/769/CEE, 2002).

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis, sendo visíveis, em alguns casos, mesmo em baixas concentrações. Uma pequena quantidade lançada em ambientes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, e também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. Desde modo, métodos para remoção da cor de águas residuárias têm recebido enorme atenção nos últimos anos (LAING *apud* TWARDOKUS, 2004). De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotométrico permitido, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. Assim, por meio de comparação direta entre absorbância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação (KUNZ *et al.*, 2002).

2.5 Degradação de corantes em efluentes Têxteis

Devido à alta estabilidade e à baixa degradabilidade dos corantes têxteis, além de serem resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, sistemas aquáticos contaminados por estes não podem ser totalmente tratados somente pelo emprego de métodos convencionais. Os processos de tratamento para remoção de cor de efluentes têxteis baseiam-se em técnicas de adsorção (IMMITCH *et al.*, 2006; KUNZ *et al.*, 2002, coagulação/floculação (HASSEMER e SENS, 2002; ANDRADE, 2003), eletrofloculação (BASHA *et al.*, 2011), degradação fotoquímica (BANDALA *et*

al., 2007), degradação química (PÁLFI *et al.*, 2011), ozonização (SILVA *et al.*, 2009) e biodegradação (BROSILLON, 2008).

Em geral, maior ênfase tem sido dada ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com alternativas físicas ou físico-químicas (RODRIGUES *et al.*, 2009; GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003).

2.5.1 Processos de tratamento convencionais

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos podem ser classificados genericamente como primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos. Uma das sequências mais utilizadas para tratamento de efluentes têxteis é o processo biológico por lodos ativados, seguido de físico-químico por coagulação/floculação.

O processo por lodos ativados é o processo biológico mais empregado, atualmente, para estabilizar a matéria biodegradável de despejos industriais e esgotos sanitários. Consiste basicamente na agitação das águas residuárias em presença de microorganismos e de oxigênio, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. O lodo ativado é o floco produzido no efluente bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias associados a outros microorganismos, na presença de oxigênio dissolvido, e acumulado em concentração suficiente devido ao retorno de outros flocos previamente formados (ANDRADE, 2003). Neste processo, o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, em unidades chamadas tanques de aeração, em seguida, separa-se o lodo ativado do efluente tratado por sedimentação em decantadores. Parte do lodo ativado é separado e reciclado para o tanque de aeração e uma parte é retirada para tratamento específico ou destino final, enquanto o efluente tratado é enviado para outros processos para efetuar o polimento final, geralmente empregando processo de coagulação/floculação, ou é enviado diretamente ao rio (ANDRADE, 2003; VON SPERLING, 2005).

O processo de coagulação/floculação química consiste na adição de substâncias químicas formadoras de flocos (coagulantes) ao efluente com a finalidade de se agregarem ou combinarem com a matéria em suspensão e coloidal,

formando rapidamente agregados com as partículas em suspensão. Embora solúveis, os coagulantes se precipitam depois de reagir com outras substâncias do meio (JORDÃO e PESSÔA, 1995). Geralmente, são empregados como agentes de coagulação hidróxido de sódio e sais metálicos polivalentes como o sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de alumínio. O hidróxido reage com o sal metálico formando hidróxido insolúvel, volumoso, sobre o qual a cor é adsorvida. Segundo Andrade (2003) e Hassemer (2006), esses complexos inorgânicos são bastante efetivos na remoção de cor residual de corantes dispersos e de enxofre, porém o mesmo não ocorre para os corantes ácidos e reativos. Desta forma, para se alcançar melhores resultados, vem sendo utilizados coagulantes do tipo polieletrólitos altamente catiônicos e de baixo peso molecular, os quais são usados sozinhos ou em combinação com os sais metálicos. No processo de coagulação/floculação ocorre apenas a transferência dos corantes da fase líquida para sólida na forma de lodo, que é gerado em grande quantidade. Além disso, são consumidas grandes quantidades de reagentes químicos para que haja remoção dos corantes (STEINHART, 2000).

Segundo Dantas (2005), em condições aeróbias, como em lodos ativados, os corantes azo são resistentes à biodegradação. Os processos biológicos anaeróbios seriam mais efetivos nesse caso, pois além de serem capazes de remover DQO e cor de uma grande faixa de efluentes têxteis e apresentarem vantagens como, baixa produção de lodo e baixa demanda de energia comparada ao tratamento aeróbio, como lodos ativados, nesses processos, as ligações azo ($-N=N-$) são normalmente quebradas.

Segundo o mesmo autor, a biodegradação de corantes azo ocorre em duas etapas: a primeira envolve a quebra redutiva da ligação azo sob condições anaeróbias, resultando na formação de aminas aromáticas (subprodutos de degradação), as quais possuem potencial tóxico comprovado, e a segunda envolve a mineralização dessas aminas aromáticas sob condições aeróbias, transformando-as em compostos menos tóxicos. As aminas, em sua maioria, são recalcitrantes sob condições anaeróbias. Desta forma, a combinação de processos biológicos anaeróbios e aeróbios para remoção de cor de efluentes têxteis mostra-se mais viável técnica e economicamente.

2.5.2 Oxidação química

As tecnologias de tratamento utilizando-se de degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro, ozônio ou peróxido de hidrogênio. A oxidação química propicia a mineralização de contaminantes para dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, transformando-os em produtos inofensivos. Obviamente que os métodos baseados na degradação química, quando desenvolvidos com propriedade, proporcionam a completa destruição dos poluentes, diferentemente daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o conseqüente problema da disposição final (HERRMANN, 1999).

A partir da oxidação por via úmida ativada, as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação no tratamento de efluentes são ampliadas consideravelmente em relação aos procedimentos clássicos. Os processos de oxidação por via úmida ativada podem transformar muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis ou, pelo menos, em substâncias que possam ser facilmente eliminadas por processos convencionais de tratamento tal como o biológico por lodos ativados, ou os físico-químicos (FIGAWA, 1997).

As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzirem íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente pela clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou por radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluentes, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam alto custo (GOULD, *apud* TWARDOKUS, 2004).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com outros compostos, que são utilizados como cofatores da reação, tais como, óxido de titânio, ferro (reagente Fenton), manganês ou na presença da luz ultravioleta. Quando

utilizado em conjunto com agentes catalíticos, pode ser convertido em radicais hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Torna-se poderoso oxidante, com bons resultados, todavia promovendo um alto custo, para o tratamento (DEBELLEFONTAINE *et al.*, 1995). A escolha da metodologia depende das necessidades do processo. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, o H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

O método combinado de peróxido de hidrogênio como oxidante e radiação ultravioleta como agente ativador nos comprimentos de onda na região de 200-280 nm, levam à dissociação do H_2O_2 , sendo as lâmpadas de mercúrio que emitem radiação a 254 nm, as mais utilizadas. Os sistemas UV/ H_2O_2 produzem os radicais hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) que oxidam os compostos orgânicos (R-H), paralelamente são produzidos radicais orgânicos ($\text{R}^\bullet$), que são altamente reativos e podem ser depois oxidados. Vários corantes utilizados pelas indústrias têxteis (incluindo os reativos azos) têm sido degradados por esta técnica (GEORGIOU *et al.*, 2002).

A concentração de peróxido de hidrogênio e o pH são parâmetros importantes para ajustar e controlar, a descoloração dos efluentes têxteis no tratamento UV/ H_2O_2 . Os melhores resultados de degradação de cor geralmente são observados em ensaios utilizando-se 45 mg/L de H_2O_2 e em pH 3 e 11 (HASSEMER *et al.*, 2006).

Outro processo oxidativo combinado com peróxido de hidrogênio na degradação de corantes é baseado no uso de reagente Fenton, no qual radicais hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{+2} . O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, às relações $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{Fe}^{+3}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e às características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxilas (KANG e HWANG, 2000).

Kang *et al.* (2002) testaram o processo Fenton para tratamento de efluentes de uma indústria têxtil e observaram uma remoção de cerca de 85% da DQO. A

velocidade de remoção da cor foi muito mais rápida, o que sugere mecanismos completamente diferentes de remoção de cor e de DQO. Neste estudo, foi observado ainda, que aumentando a dosagem de H_2O_2 de 10 para 100 mg/L, com uma dosagem fixa de íons ferrosos de 50 mg/L, há um decréscimo de 22% para 17% na remoção de DQO, pois o excesso de H_2O_2 interfere na medida de DQO. Também foi observado que para uma dosagem fixa de 100 mg/L de H_2O_2 são necessários 200 mg/L de íons Fe^{+2} para se obter uma remoção de até 80% da DQO inicial de um efluente de uma indústria têxtil e um índice de 90% de remoção de cor.

Segundo Adel *et al* (2004) e Schrank *et al* (2000), os processos de oxidação avançada (AOPs) representam um tratamento poderoso para substâncias poluentes refratárias e/ou tóxicas em efluentes têxteis. A partir da combinação de ozônio, peróxido de hidrogênio e UV, diferentes AOPs foram desenvolvidos, permitindo assim escolher o sistema mais adequado para resolução de problemas específicos. Considerando que a eficiência dos AOPs é específica para determinados compostos, a escolha final do sistema pode ser feita somente após testes preliminares em laboratório. Em experimentos realizados por esses autores, empregando peróxido de hidrogênio em sistemas combinados, a eficiência na remoção de cor variou entre 20 e 98% e de DQO de 17 a 85%.

Há muitas necessidades de investigação a serem feitas no campo dos AOPs para águas residuais têxteis como:

- Estudar a eficiência de diferentes agentes oxidantes e em processos sob diferentes condições controladas;
- Identificação de intermediários e subprodutos e sua toxicidade;
- Estudar o efeito da operação de seqüências;
- Identificação de parâmetros *scale-up*; e
- Viabilidade econômica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi realizado primeiramente um levantamento dos principais corantes utilizados nos processos da empresa têxtil em estudo em função da quantidade consumida. Foram selecionados os de maior consumo e realizada a caracterização dos mesmos por espectroscopia no infravermelho e absorção ultravioleta, visando posteriormente, avaliar sua degradação e seus subprodutos gerados no efluente têxtil por processos de tratamento convencional e por oxidação química com peróxido de hidrogênio.

3.1 Corantes têxteis

Os corantes analisados para o estudo de degradação no efluente têxtil foram: Amarelo Ouro Remazol RNL 150% (CI – Orange 107) e Preto Remazol B 133% (CI – Black 005), fornecedor DyStar. Ambos foram escolhidos devido à grande quantidade empregada no processo têxtil. A seguir são apresentadas as estruturas químicas dos corantes e nos Anexos 1 e 2 estão apresentadas as principais informações técnicas de cada corante, fornecidas pela empresa DyStar.

- Amarelo Ouro Remazol RNL 150% (CI – Orange 107)

A Figura 3 apresenta a estrutura molecular do corante reativo Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

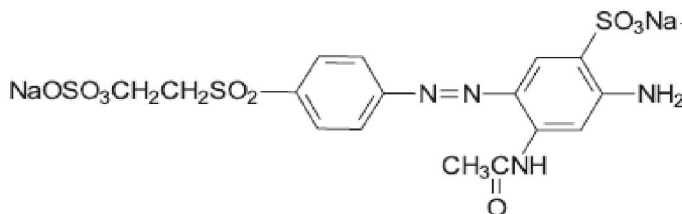


Figura 3 – Estrutura molecular do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

- Preto Remazol B 133% (CI – Black 005)

A Figura 4 apresenta a estrutura molecular do Preto Remazol B 133%.

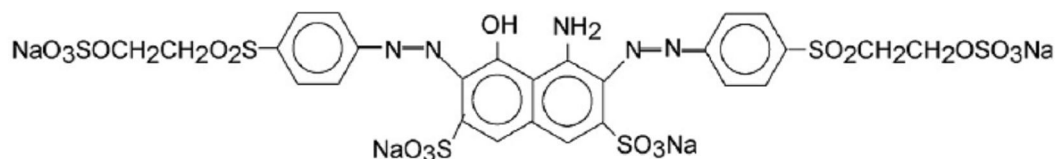


Figura 4 – Estrutura molecular do corante Preto Remazol B 133%.

3.1.1 Caracterização das amostras de corantes

Visando identificar os grupamentos químicos presentes na estrutura molecular dos corantes selecionados e obter informações relativas à sua degradação nas etapas de tratamento do efluente têxtil, foram realizadas análises de espectroscopia de absorção ultravioleta e espectroscopia infravermelho para cada corante.

- Análise de absorção ultravioleta (UV)

A absorção UV das amostras de corantes foi analisada em espectrofotômetro UVPC-1601, Shimadzu, faixa de 200 a 600 nm. Para as análises, previamente, foram preparadas soluções de cada corante diluído em água destilada com concentração de 1g/100 mL, depois foram filtradas sob vácuo, em papel filtro de acetato de celulose (porosidade: 0,45 µm) e, a partir destas, foram preparadas soluções com concentração de 1g/10000 mL.

- Análise dos grupos funcionais por espectroscopia no infravermelho:

Para avaliação dos grupos químicos presentes, as amostras de corantes foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada

de Fourier e acessório para reflexão total atenuada (FTIR/ATR). Espectrofotômetro Spectrum One, Perkin Elmer, faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , 12 varreduras por amostra.

Para as análises, as amostras de corantes em pó foram secas em estufa por 2 horas a 100 °C, e depois foram pastilhadas com KCl, na proporção de 0,1 g de corante para 1 g de KCl.

3.2 Tratamento do efluente têxtil por processos convencionais

3.2.1 Processo de tratamento e amostragem do efluente na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE)

Na estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil em estudo, representada pelo fluxograma da Figura 5, são tratados os efluentes provenientes do processo industrial e o efluente sanitário. No tratamento preliminar, são empregados filtro rotativo e peneira estática para remoção de sólidos grosseiros. No tratamento primário, são utilizados os processos de equalização, homogeneização e mistura. Todos sob aeração. No tanque de equalização é adicionado ácido para ajuste de pH e no tanque de homogeneização é introduzido o efluente sanitário.

Após o tanque de mistura, o efluente é encaminhado para o tratamento biológico por lodos ativados, composto por três tanques para aeração e um tanque para decantação e recirculação de lodo. Na sequência, o efluente segue para o tratamento físico-químico, composto por nove flotas (tanques de flotação), nos quais são adicionados os produtos químicos para a coagulação/floculação. Após este tratamento, uma parte do efluente é armazenada em um tanque, sendo posteriormente, reaproveitada no processo industrial para limpeza em geral e o restante, 95%, é lançado no corpo hídrico (rio classe 3 conforme resolução CONAMA 357/2005).

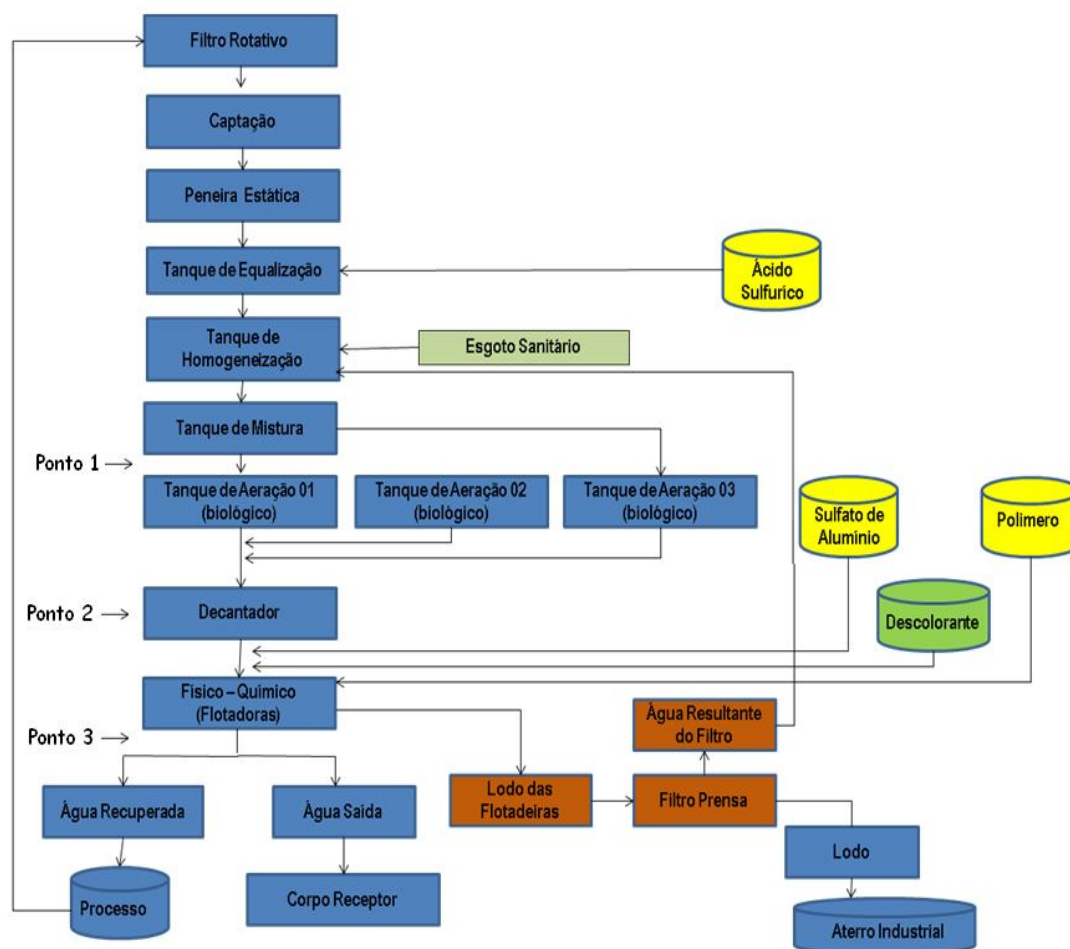


Figura 5 – Fluxograma representativo do processo de tratamento de efluentes da indústria têxtil e pontos de amostragem do efluente.

As coletas das amostras foram realizadas seguindo a metodologia da ABNT – NBR 9898/1987, norma que determina os procedimentos de execução para coleta de efluentes líquidos. De acordo com a referida norma, foram empregados frascos de vidro com tampa, devidamente limpos, uma caixa de isopor contendo gelo picado, pares de luvas novas de látex, termômetro e pHmetro portátil. Após coletadas, as amostras foram acondicionadas em um refrigerador em temperatura de 4 °C, até a execução das análises.

3.2.2 Caracterização das amostras de efluentes bruto e tratado pelo processo convencional (lodos ativados e coagulação/floculação)

As amostras de efluentes para o estudo foram coletadas na ETE, em três pontos, conforme mostrado no fluxograma da Figura 5: Ponto 1 - após a saída do tanque de mistura (com adição de esgoto sanitário), representando o efluente bruto pois foi escolhido por que neste ponto a carga orgânica a ser degradada é tida como total, e servirá de referência para posterior degradação; Ponto 2 - no decantador, após o tratamento biológico por lodos ativados, este ponto foi escolhido por ser uma etapa de degradação já concluída, assim pelas análises empregadas de cor e turbidez discutir-se-á a degradação do efluente e remoção dos parâmetros de remoção analisados; e Ponto 3 - depois do tratamento físico-químico (na saída dos tanques flutuantes) este ponto foi escolhido por ser a última etapa do tratamento convencional, será a comparação final da eficiência do tratamento convencional, tendo o efluente destinado ao corpo hídrico receptor.

As amostras de efluentes coletadas nos Pontos 1, 2 e 3 da ETE foram caracterizadas visando avaliar a degradação dos corantes têxteis, Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e Preto Remazol B 133%, nas três etapas, utilizando métodos espectroscópicos como absorção UV e FTIR/ATR. Para avaliar a eficiência do tratamento convencional a partir de parâmetros físico-químicos relevantes, que são detalhados a seguir, foram coletadas amostras dos efluentes nos Pontos 1 (entrada da ETE) e 3 (saída da ETE).

- Absorção ultravioleta (UV):

As amostras de efluentes (Pontos 1, 2 e 3) foram previamente filtradas a vácuo, em papel filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm, e posteriormente, analisadas por espectroscopia de absorção UV, em espectrofotômetro UVPC-1601, Shimadzu, faixa de leitura de 200 a 600 nm.

- Espectroscopia Infravermelho (FTIR/ATR):

Para análise dos grupos químicos, as amostras dos efluentes (Pontos 1, 2 e 3) foram previamente filtradas em papel filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm , e secas em estufa a 50 °C, por 24 horas. O sólido residual foi pastilhado (0,1 g para 1g de KCl) e analisado por FTIR/ATR, em espectrofotômetro Espectrum One, Perkin Elmer, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} em 12 varreduras por amostra.

- Parâmetros físico-químicos:

As variáveis cor e turbidez foram determinadas para os efluentes do Ponto 1 (entrada da ETE) e do Ponto 3 (saída da ETE) e fornecidas pelo laboratório da indústria têxtil. Os procedimentos empregados nas análises realizadas pela empresa foram baseados no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (2006). O período de amostragem e análise foi de maio a agosto de 2009.

3.3 Tratamento do efluente têxtil por processo químico oxidativo

Com a finalidade de reduzir os níveis de cor e turbidez e proporcionar maior degradação dos corantes presentes no efluente têxtil, foi realizado tratamento químico oxidativo com peróxido de hidrogênio nas amostras dos efluentes dos Pontos 1 e 2, devido estas apresentarem concentrações de poluentes susceptíveis à este tratamento.

Os ensaios foram realizados em Teste de Jarros, em laboratório, conforme mostrado na Figura 6. Nos ensaios, foram mantidos constante o volume de amostra de 1 litro, temperatura de 35 °C e agitação de 120 rpm e foram variados a concentração de peróxido de hidrogênio, tempo de tratamento e pH. As condições experimentais empregadas foram definidas, baseando-se em estudos realizados por Adel *et al.* (2005) e Schrank *et al.* (2005).

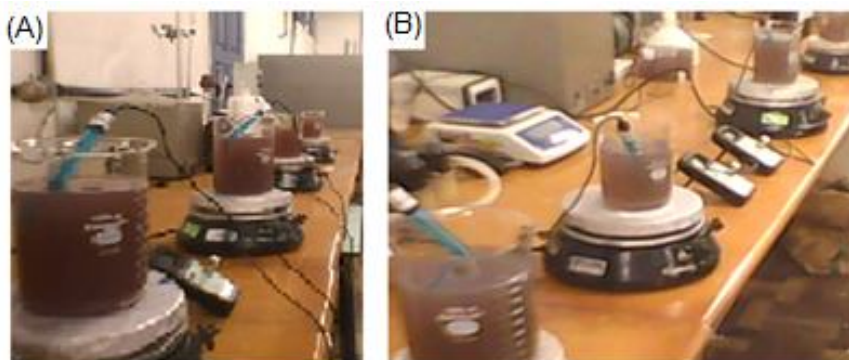


Figura 6 – Fotos do Teste de Jarros empregado para o tratamento por oxidação do efluente do Ponto 1 (A) e do Ponto 2 (B).

Os ensaios foram realizados na seguinte sequência: primeiramente, foi adicionado o efluente em béqueres de 1 L, depois foram ajustados o pH (com hidróxido de sódio ou ácido acético), a temperatura e a velocidade de agitação, e em seguida, adicionou-se o agente oxidante peróxido de hidrogênio.

Na figura 7 é mostrado o fluxograma representativo dos procedimentos empregados na execução dos experimentos de oxidação por peróxido de hidrogênio.

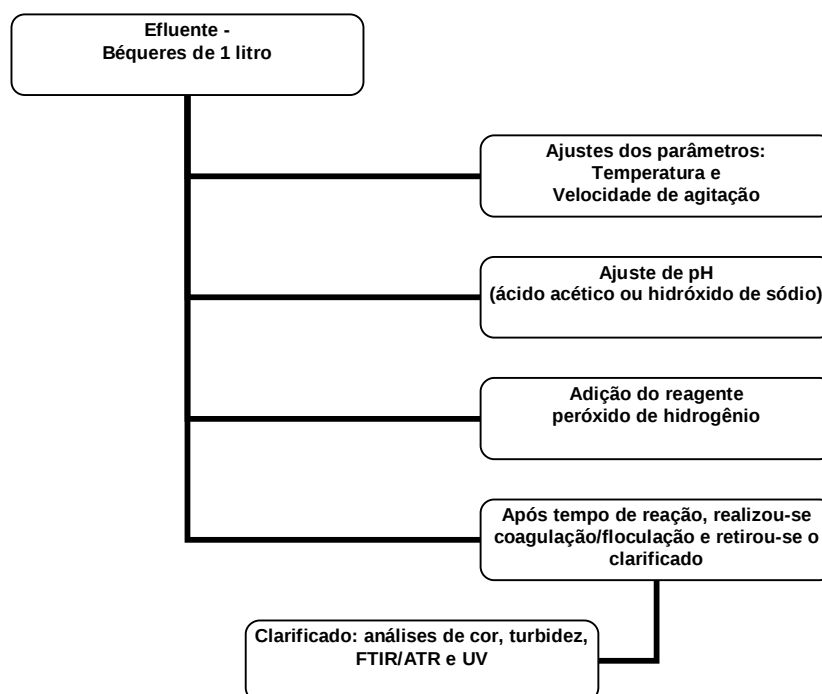


Figura 7 – Fluxograma representativo dos procedimentos empregados na execução dos experimentos de oxidação por peróxido de hidrogênio.

Para avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio, do tempo de tratamento e do pH sobre a degradação de corantes, foi realizado um planejamento experimental com três fatores (variáveis) em três níveis (3³), conforme apresentado na Tabela 4, totalizando 27 experimentos, realizados em duplicata para cada efluente do Ponto 1 e do Ponto 2.

Tabela 4 - Planejamento fatorial dos experimentos. Os índices (-), (0) e (+) indicam o nível de cada variável como inferior, intermediário e superior, respectivamente.

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
pH	5	7	11
Concentração (mg/L)	15	30	45
Tempo (min.)	15	30	60

Adaptado de: PINHEIRO *et al.*, 2004.

Após o tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio das amostras de efluentes dos Pontos 1 e 2, foi realizado o tratamento físico-químico por coagulação/floculação, empregando-se o mesmo procedimento adotado na ETE da empresa têxtil em estudo, visando clarificar o efluente oxidado. Os reagentes utilizados foram: sulfato de alumínio como coagulante e hidróxido de sódio e ácido acético para ajuste de pH. Não foi necessário empregar polieletrólito como coadjuvante na floculação. Após a coagulação/floculação, o efluente foi deixado decantar por 15 minutos e foram retirados 100 mL do sobrenadante, para determinação dos parâmetros de cor e turbidez e análises por absorção UV e FTIR/ATR.

3.3.1 Caracterização das amostras de efluente tratadas por oxidação

Para avaliar a eficiência do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio e a degradação dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e Preto Remazol B 133% presentes, as amostras de efluente antes e após o tratamento

foram caracterizadas por análises de espectroscopias de absorção UV e FTIR/ATR, conforme procedimentos descritos no item 3.2.2, e de cor e turbidez, como segue:

- Cor: foi analisada em espectrofotômetro Dr-400, Hach, programa 1670.
- Turbidez: foi analisada em espectrofotômetro Hach, modelo Dr-400, programa 3750.

Os valores de cor e turbidez das amostras dos efluentes determinados após oxidação não ultrapassaram os limites de detecção dos aparelhos utilizados nessas medidas, portanto a diluição não foi necessária.

3.3.2 Avaliação da remoção de cor e turbidez no tratamento por oxidação química

A eficiência do tratamento oxidativo, para os parâmetros de cor e turbidez foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

(2)

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{\text{Parâmetro inicial} - \text{Parâmetro final}}{\text{Parâmetro inicial}} \times 100$$

O parâmetro inicial para cor e turbidez foi determinado nas amostras de efluentes do Ponto 1 e do Ponto 2 antes do tratamento por oxidação química e o parâmetro final após o tratamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Consumo de corantes no processo têxtil

Na Tabela I, do Anexo 3, está apresentada a relação de todos os corantes empregados na etapa de tingimento, em 2009, e seus respectivos consumos (Kg/mês) fornecidos pela empresa têxtil em estudo. De acordo com dados, os corantes mais utilizados no processo de tinturaria foram o Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e o Preto Remazol B 133%. Na Tabela 5 está apresentado o consumo médio mensal de cada um destes corantes e o percentual em relação aos demais.

Tabela 5 – Consumo médio mensal dos corantes estudados.

Corantes	Colour index	Kg/ Mês	Desvio %
Amarelo Ouro Remazol RNL 150%	Orange 107	220	15
Preto Remazol B 133%	Black 5	341	18

Fonte: Empresa Estudada (2009).

4.2 Caracterização das amostras de corantes

4.2.1 Absorção Ultravioleta (UV)

Nas Figuras 8 e 9 estão apresentados os espectros de absorção UV dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e Preto Remazol B 133%, respectivamente.

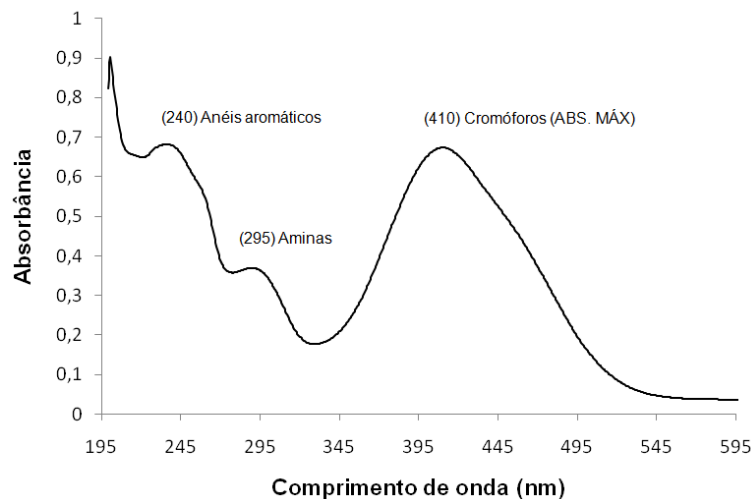


Figura 8 – Espectro de absorção UV do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

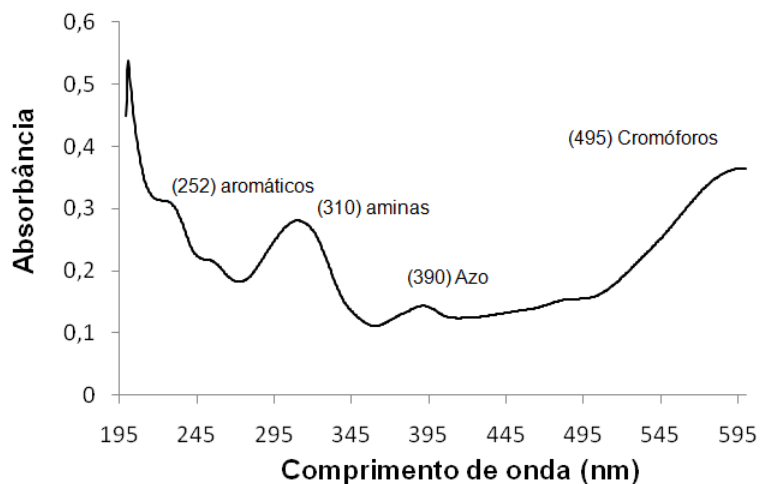


Figura 9 – Espectro de absorção UV do corante Preto Remazol B 133% (CI Black 5).

Observa-se na Figura 7, para o corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, picos de absorção de grupos cromóforos em 410 nm (absorção máxima); de anéis aromáticos em 240 nm; e de aminas (grupo 3-amina-acetanilida), em 295 nm. Segundo Catanho *et al.* (2006), a banda característica do agrupamento azo não pode ser observada isoladamente no espectro do corante amarelo, devido ao fato da banda correspondente à cor, em 410 nm, estar muito próxima da região característica desse grupo, em 390 nm.

Na Figura 8, verificam-se os seguintes picos de absorção para o corante Preto Remazol B 133%: em 252 nm, de anéis aromáticos; em 310 nm, referente a aminas; em 390 nm, característico de grupos azo de baixa intensidade, devido à proximidade dos anéis benzênicos; e acima de 495 nm, destacam-se os grupos cromóforos do corante. Segundo Hassemer *et al.* (2006), nesta região ocorre o máximo de absorção para este corante, sendo geralmente utilizada para avaliar a remoção de cor em efluentes têxteis após tratamento.

4.3 Análise dos grupos químicos dos corantes por infravermelho

Na Figura 10 está apresentado o espectro FTIR/ATR do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e na Tabela 6 estão listados os principais grupos químicos presentes e suas respectivas regiões de localizações obtidos a partir do espectro.

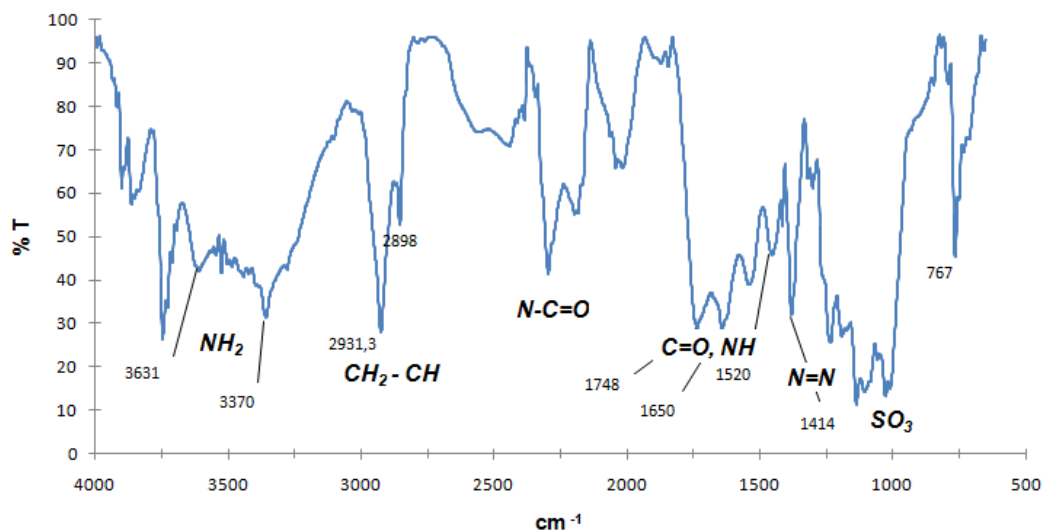


Figura 10 – Espectro FTIR/ATR do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

Tabela 6 – Principais grupos químicos funcionais presentes no corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
NH ₂ (ligado a anel aromático)	3700-3100
CH ₂ - CH (alifático)	2931,3 - 2898
N-C=O	2300
C=O, NH (ligado a anel aromático)	1748 - 1650
CNH	1520
N=N (ligação azo)	1414
SO ₃ (ligado a anel aromático)	1200 - 1000
Confirmação de anel aromático	767

A estrutura do corante amarelo foi confirmada no espectro FTIR/ATR pelos seguintes picos característicos: entre 3700 e 3100 cm⁻¹, representando os grupamentos NH₂ ligados a anel aromático; nos picos 2931 e 2898 cm⁻¹, característicos dos grupamentos CH₂ (alifático) e CH (alifático) respectivamente; e em 2300 cm⁻¹, característico do grupamento N-C=O. A confirmação da ligação do nitrogênio ao anel aromático está representada pelo pico em 1748 cm⁻¹ e em 1650 cm⁻¹ foi observado pico característico de C=O. Em 1520 cm⁻¹, confirma-se a ligação CNH e em 1414 cm⁻¹, a ligação azo N=N.

Os grupos contendo enxofre, que se ligam ao anel aromático, foram identificados entre 1200 e 1000 cm⁻¹. Há também a confirmação dos anéis aromáticos no pico em 767 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 1994).

Na Figura 11 está apresentado o espectro FTIR/ATR do corante Preto Remazol B 133% e na Tabela 7 estão os principais grupos químicos presentes e suas respectivas regiões de localizações obtidas a partir do espectro.

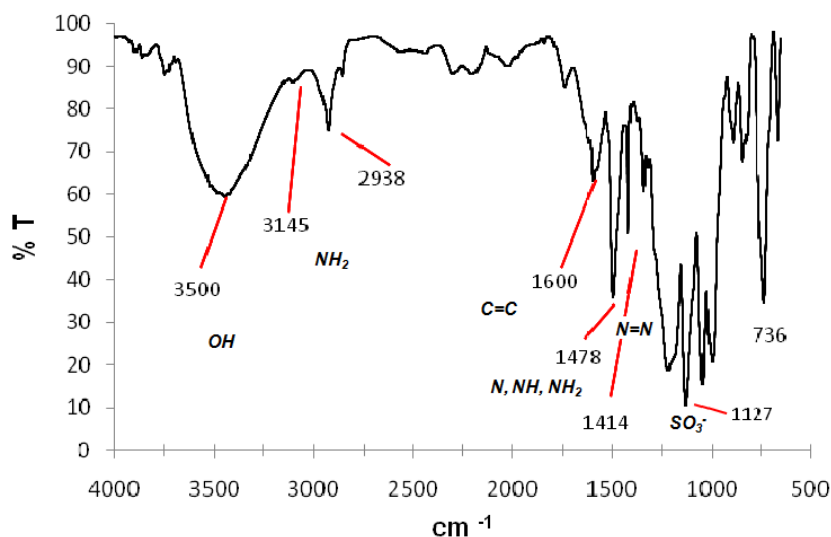


Figura 11 – Espectro FTIR/ATR do corante Preto Remazol B 133%.

Tabela 7 – Principais grupos químicos funcionais presentes no corante Preto Remazol B 133%.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
OH	3500
CH (anel aromático), NH ₂ -	3145
CH (alifático)	2938
C=C (anel aromático)	1600
N, NH, NH ₂ (ligado a anel aromático)	1478
N=N (ligação azo)	1414
SO ₃ ⁻ (ligado a anel aromático)	1127
Confirmação de anel aromático	736

Ao analisar o espectro da Figura 10 e os dados da Tabela 7, confirma-se a estrutura do corante Preto Remazol B 133% pelas seguintes funções orgânicas: em 3500 cm⁻¹, observa-se o picos característicos da ligação OH (hidroxila) e em 3145 cm⁻¹, de ligações CH (aromático) e de NH₂ substituído, que podem estar sobrepostos. Em 2938 cm⁻¹, observa-se o pico referente à ligação CH (alifático) e em 1600 cm⁻¹ a deformação axial de C=C (de anel aromático). A confirmação de ligações de N, NH, NH₂ ao anel aromático pode ser observada em 1478 cm⁻¹, e em

1414 cm^{-1} , confirma-se a ligação azo ($\text{N}=\text{N}$). Entre 1200 a 1000 cm^{-1} , verifica-se uma sequência relativa à ligação do enxofre na forma iônica (SO_3^-) ligado ao anel aromático. A confirmação do anel aromático está na região de 736 cm^{-1} (COLTHUP, 1964).

4.4 Avaliação da degradação dos corantes no efluente da ETE

4.4.1 Absorção ultravioleta (UV)

Na Figura 12 estão apresentados os espectros de absorção UV dos efluentes dos Pontos 1 (efluente bruto - entrada da ETE), 2 (efluente após tratamento biológico) e 3 (após tratamento físico-químico - saída da ETE).

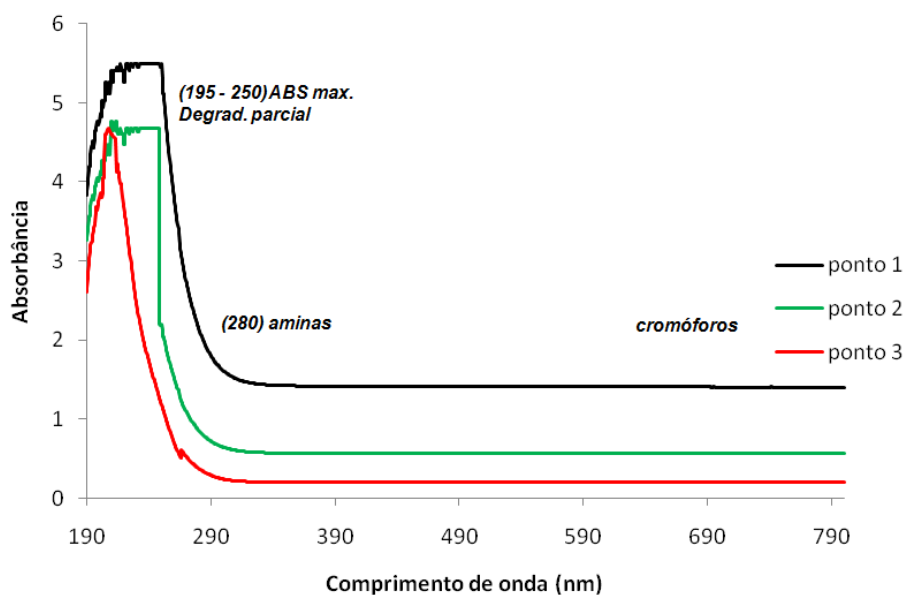


Figura 12 - Espectros de absorção UV das amostras de efluentes do Ponto 1 (efluente bruto - entrada da ETE); Ponto 2 (após tratamento biológico) e Ponto 3 (após tratamento físico-químico - saída da ETE).

O efluente têxtil é constituído de outras substâncias além dos corantes, as quais podem absorver a luz ultravioleta (UV) em maior intensidade do que as relacionadas aos corantes, ocasionando o aparecimento de picos que se sobrepõem no espectro não permitindo a visualização dos picos relacionados aos mesmos. Em função disto, as amostras de efluentes dos Pontos 1, 2 e 3 foram diluídas em água destilada na proporção de 1:100 (v/v) e depois submetidas à análise de absorção UV, obtendo-se o espectro da Figura 13.

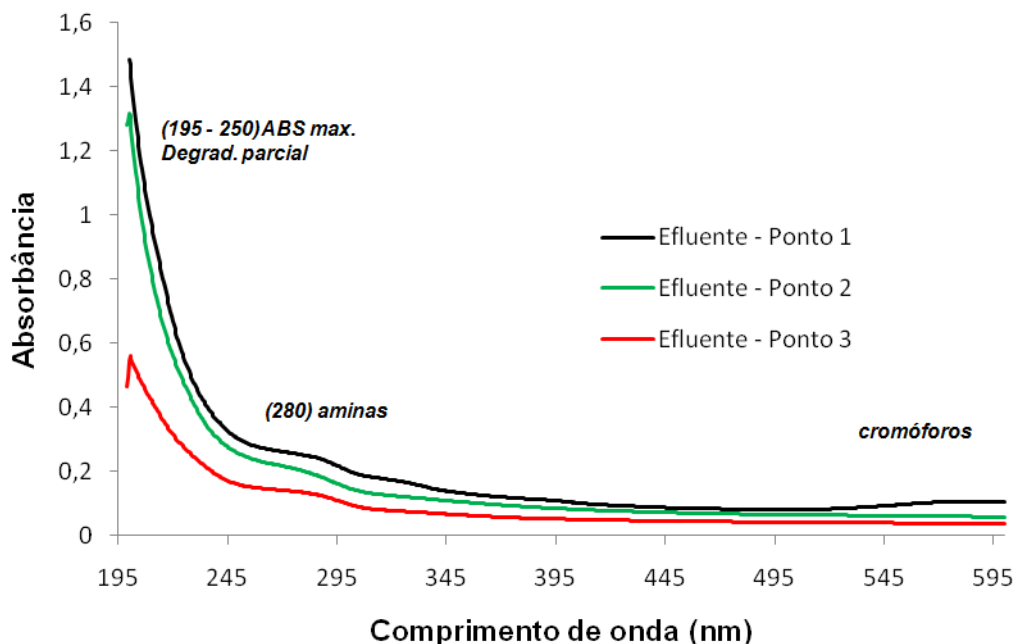


Figura 13 - Espectro UV dos efluentes dos Pontos 1, 2 e 3, com diluição em água de 1:100.

Segundo Catanho *et al.* (2006), espectros de absorção UV de efluentes têxteis contendo corantes azo podem ser divididos em 3 zonas: I, entre 200 e 250 nm, correspondente às prováveis interferências que podem ocorrer em efluentes têxteis, devido a presença de substâncias orgânicas parcialmente degradadas; II, entre 250 e 350 nm, na qual o espectro pode ser explorado para a detecção de aminas; e III, entre 350 e 700 nm, na qual é possível quantificar níveis de corantes residuais.

Observa-se nos espectros da Figura 12, um único pico de absorção (máxima) na região de 190 a 295 nm, e que ocorre diminuição da absorção das amostras à

medida que o efluente é tratado, conforme a sequência das etapas empregadas no tratamento do efluente por processos convencionais na ETE.

Na Figura 13, o pico de absorção máxima aparece na região entre 195 e 250 nm. Conforme descrito por Catanho *et al.* (2006), a absorção nesta região pode estar relacionada a estruturas orgânicas parcialmente degradadas. Em 280 nm, aparece uma oscilação nas curvas de absorção para as três amostras de efluente, evidenciando a presença de aminas aromáticas, as quais geralmente são observadas na região de 260 a 300 nm, na forma de bifenil aminas (4- bifenil amina e benzidinas). Segundo Pinheiro *et al* (2004), nesta região do espectro UV, não ocorre interferências relacionadas à absorção de outros compostos usados como auxiliares no processo têxtil e presentes no efluente gerado, como ácidos orgânicos e inorgânicos, bases e sais. Desta forma, as funções químicas observadas são derivadas da degradação parcial dos corantes. Observa-se ainda no espectro da Figura 12, uma oscilação de baixa intensidade na curva do efluente do Ponto 1 (efluente bruto) acima de 520 nm, relacionada aos cromóforos dos corantes, conforme observado no espectro da Figura 8 (do corante Preto Remazol), indicando residual do corante.

4.4.2 Análise dos grupos químicos do efluente por infravermelho (FTIR/ATR)

Na Figura 14 estão apresentados os espectros FTIR/ATR das amostras de efluentes do Ponto 1 (efluente bruto – entrada da ETE), Ponto 2 (após tratamento biológico) e do ponto 3 (após tratamento físico-químico – saída da ETE).

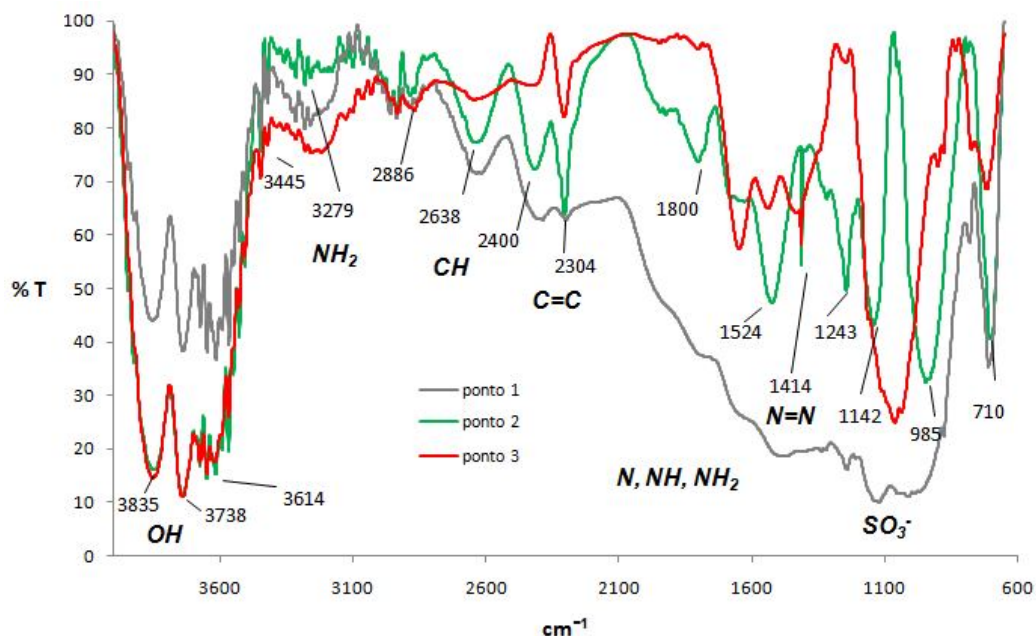


Figura 14 - Espectro FTIR/ATR das amostras de efluente dos Pontos 1, 2 e 3.

Na Tabela 8 estão apresentados os principais grupos químicos funcionais e suas respectivas regiões de localização no espectro FTIR/ATR das amostras de efluente dos Pontos 1, 2 e 3, obtidos dos espectros da Figura 13.

Tabela 8 – Principais grupos químicos funcionais presentes nas amostras de efluente dos Pontos 1, 2 e 3.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
OH	3850 – 3600	3850 - 3700	3850 - 3700
CH (anel aromático), NH ₂	3279	3445 - 3279	3445 - 3279
CH (alifático)	2886	2931- 2886	2886
C=C (anel aromático)	2297	2304	2304
N, NH, NH ₂ (ligado a anel aromático)	sobreposto	1800	1800 -1661
N=N (ligação azo)	sobreposto	1414	1414
SO ₃ (ligado a anel aromático)	1122	1243 - 1142	1243 - 1072
Confirmação de anel aromático	710	710	710

Observa-se nos três espectros FTIR/ATR das amostras de efluentes, picos e bandas em regiões semelhantes (700, 1414, 1500, 2300, 2400, 2640, 2890, 3280, 3600-3850 cm^{-1}), porém com diminuição da intensidade dos mesmos na seguinte sequência: Ponto 1, Ponto 2 e Ponto 3, em função da sequência de etapas de tratamento empregadas na ETE, demonstrando degradação das substâncias presentes no efluente no decorrer do tratamento, conforme também verificado anteriormente pelos espectros de absorção UV das Figuras 12 e 13.

Verifica-se no espectro do efluente bruto (Ponto 1), na Figura 14, que há uma grande sobreposição de funções orgânicas e inorgânicas, em razão da carga total de poluentes estar concentrada neste ponto de amostragem, dificultando a interpretação do espectro. Porém, nos espectros dos efluentes dos Pontos 2 e 3, pode-se notar uma melhora na definição dos picos, devido à diminuição das substâncias presentes, uma vez que o efluente já foi submetido aos tratamentos biológico e físico-químico.

Na região entre 1800 e 1661 cm^{-1} , observam-se variações das vibrações de NH e NH_2 substituídos (COLTHUP *et al.* 1998; SILVERSTEIN *et al.* 1994). Neste caso, as aminas representam a presença de grupos orgânicos cromóforos parcialmente degradados. Esta função aparece sobreposta no espectro do efluente bruto (Ponto 1) e bem definida nos espectros dos efluentes nos Pontos 2 e 3, porém com menos intensidade no efluente do Ponto 3 (na saída da ETE). Em 1414 cm^{-1} , observa-se bem definidos os picos relativos à função azo ($\text{N}=\text{N}$), nos espectros dos efluentes dos Pontos 2 e 3 e sobreposto no espectro do efluente bruto (Ponto 1), indicando a persistência dos corantes mesmo após tratamento biológico (lodos ativados) e físico-químico (por coagulação/floculação).

Visando melhor análise da degradação dos corantes após tratamento do efluente na ETE, na Figura 15 estão apresentados os espectros FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL, Preto Remazol B 133% em comparação com o do efluente no Ponto 3 (após tratamento físico-químico, saída da ETE).

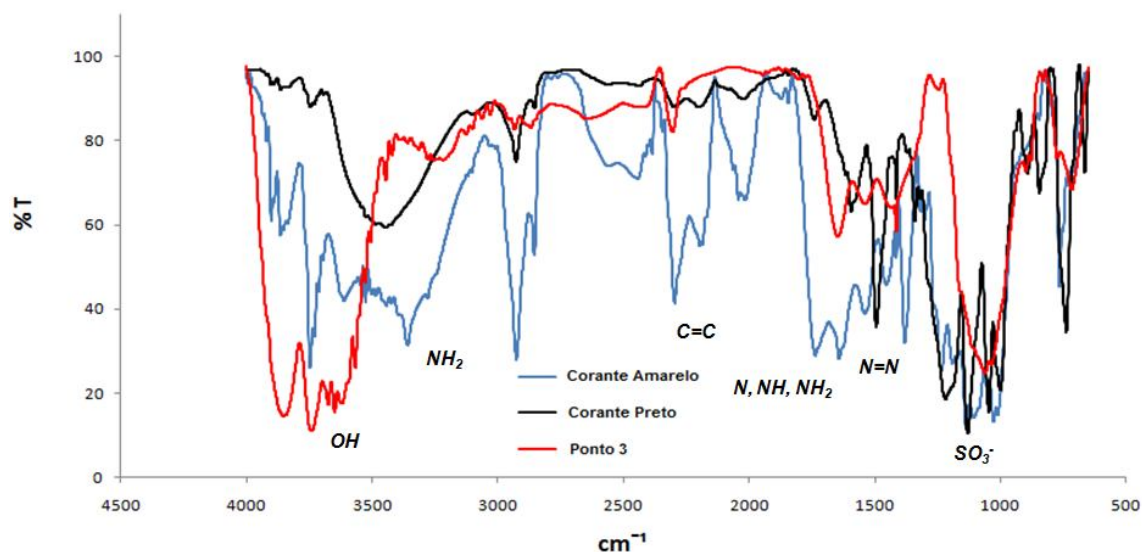


Figura 15 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e Preto Remazol B 133% e do efluente no Ponto 3.

Na Tabela 9 estão os principais grupos químicos funcionais e suas respectivas regiões de localização no espectro FTIR/ATR para as amostras de corantes e do efluente do Ponto 3, obtidos dos espectros da Figura 14.

Tabela 9 - Principais grupos químicos funcionais presentes nas amostras de corantes e do efluente do Ponto 3.

Número de onda (cm ⁻¹)			
Grupo funcional	Corante Preto	Corante Amarelo	Ponto 3
OH	3756	3756	3800 - 3700
CH (anel aromático), NH ₂ -	3145 (CH)	2930 (NH ₂)	3445 - 3279
CH (alifático)	2938	2898	2886
C=C (anel aromático)	1600	2300	2304
N, NH, NH ₂ (ligado a anel aromático)	1478	1748 – 1650	1800 -1661
N=N (ligação azo)	1414	1386	1414
SO ₃ (ligado a anel aromático)	1127	1200 – 1000	1243 - 1072
Confirmação de anel aromático	736	767	710

Nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20, 21 são mostrados os mesmos espectros FTIR/ATR da Figura 15, porém em uma faixa mais estreita para melhor visualização

dos picos referentes à degradação dos grupos: OH ligados a anéis aromáticos em 3756 cm^{-1} (Figura 16); CH e NH_2 (aminas) ligadas a anéis aromáticos em 2930 cm^{-1} (Figura 17), que aparecem também nas regiões entre $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 18) as ligações C=C de anéis aromáticos em 2300 cm^{-1} (Figura 19); azo (N=N) em 1414 cm^{-1} (Figura 20); e em 736 cm^{-1} , de anéis aromáticos (Figura 21), respectivamente.

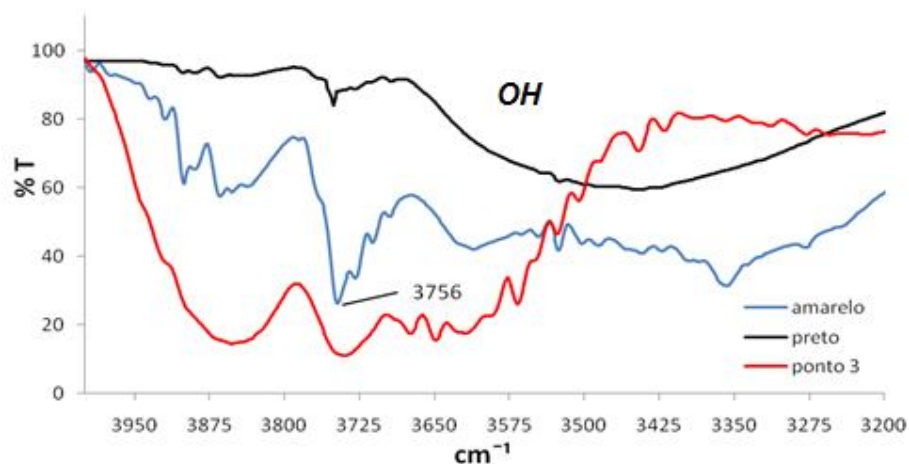


Figura 16 - Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150% e do Preto Remazol B 133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 3950 a 3200 cm^{-1}).

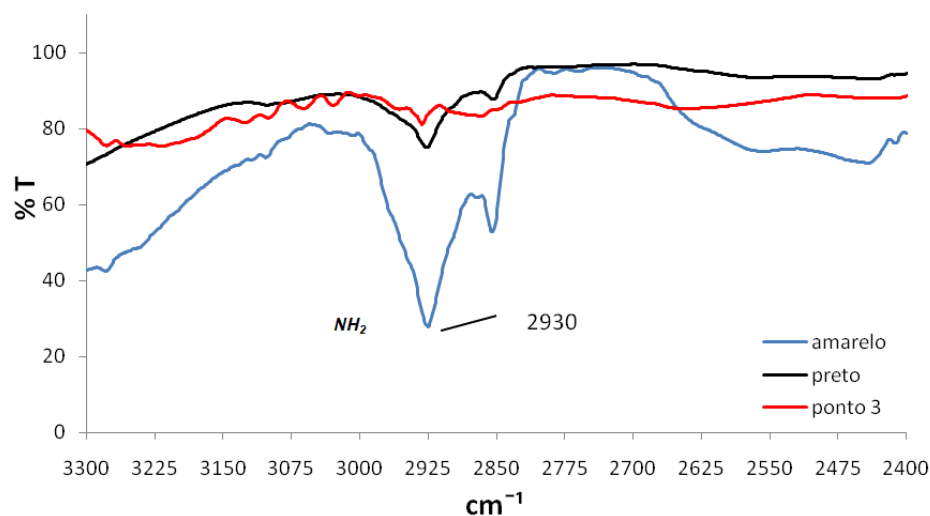


Figura 17 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, Preto Remazol B 133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 3300 a 2400 cm^{-1}).

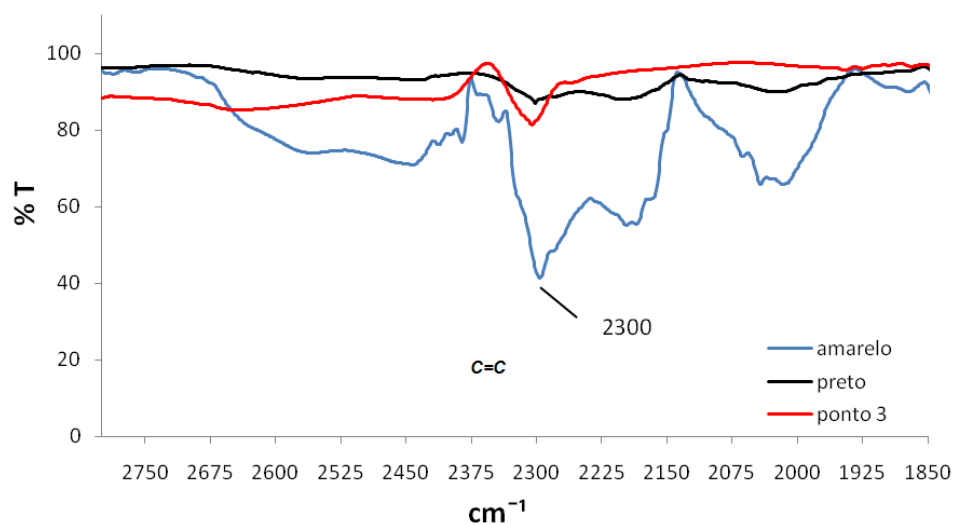


Figura 18 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, Preto Remazol B 133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 2750 a 1850 cm^{-1}).

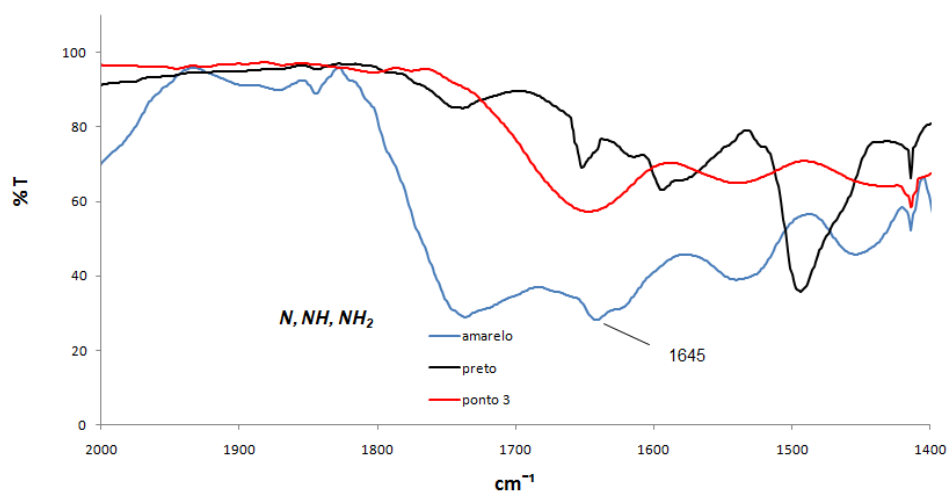


Figura 19 - Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 2000 a 1400 cm^{-1}).

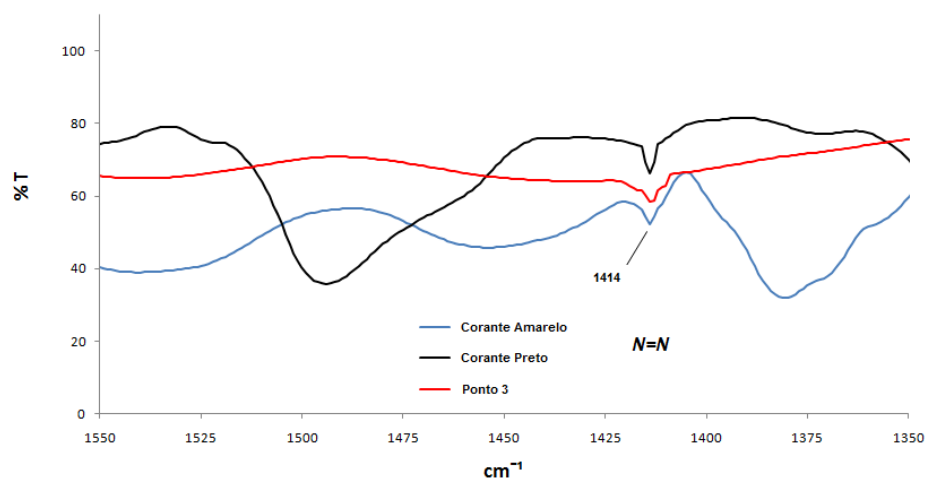


Figura 20 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, Preto Remazol B133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 1550 a 1350 cm^{-1}).

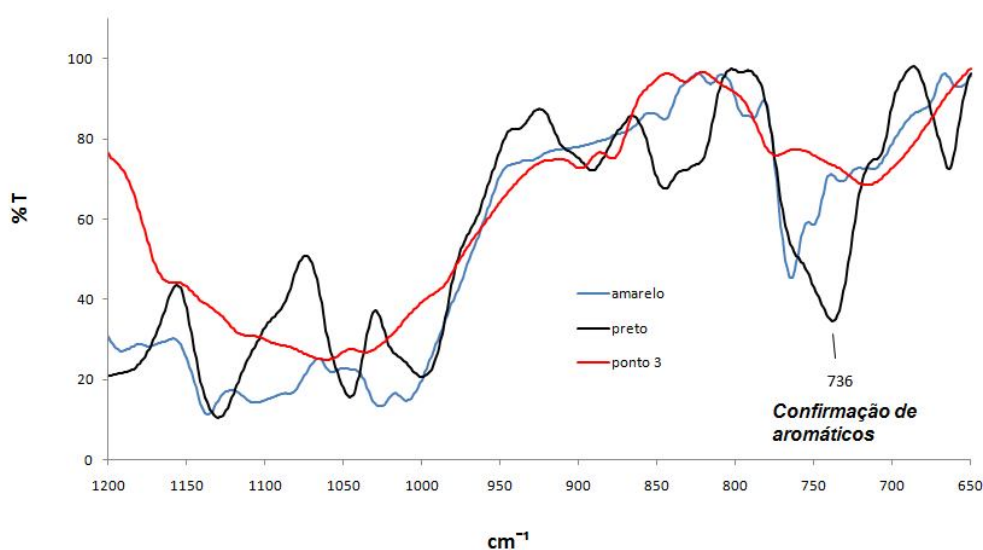


Figura 21 – Espectro FTIR/ATR dos corantes Amarelo Ouro Remazol RNL 150%, Preto Remazol B 133% e do efluente do Ponto 3 (região espectral de 1200 a 650 cm^{-1}).

Os espectros FTIR/ATR apresentados anteriormente evidenciam a degradação parcial dos corantes têxteis presentes no efluente, mesmo após tratamento convencional por processo biológico (lodos ativados) e físico-químico (coagulação/floculação). Considerando a biodegradabilidade dos corantes em

estudo, de no máximo 70%, conforme apresentado na ficha técnica dos mesmos, (item 3.1, do capítulo Materiais e Métodos) (NUNES, 2001), a ocorrência dos grupos químicos evidenciados nos espectros do efluente do Ponto 3 (saída da ETE), mostrados anteriormente, é justificada. Segundo Dantas (2005), processos biológicos aeróbios, como lodos ativados, não são completamente efetivos na degradação de corantes reativos e a coagulação/floculação com sulfato de alumínio também não, restando no efluente ao final da ETE residuais de corantes azo.

Os grupos funcionais observados, tais como, as aminas aromáticas, os CH's de aromáticos e as ligações azo, são instáveis e comumente mutáveis em outros compostos. Estes compostos livres no meio aquático são conhecidos como xenobióticos e podem propiciar a formação de compostos exógenos ao meio acarretando alterações no sistema, prejudicando a fauna e a flora local. Os compostos formados pelos grupamentos azo (N=N), ainda podem devido a sua instabilidade química, formar complexos e compostos carcinogênicos (TALARPOSHTI *et al.*, 2001). No entanto, devido ao uso indiscriminado dos azo corantes ainda ser recente, não se tem parâmetros confiáveis para medir e avaliar o seu potencial tóxico.

Os demais compostos observados nos espectros do efluente tratado, apresentados anteriormente, como nitro-benzênicos, aromáticos, trióxido de enxofre, entre outros subprodutos gerados, também seguem rotas e mecanismos reacionais que podem levar à geração de compostos mais tóxicos que os originais e serem prejudiciais ao meio, principalmente pelo fato dos corantes não serem passíveis de total biodegradação (VANDERVIVERE, 1998).

4.5 Avaliação da eficiência do tratamento convencional

Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios mensais (maio, junho, julho e agosto) dos parâmetros avaliados cor e turbidez, para o efluente de entrada da estação de tratamento em estudo (Ponto 1) e o efluente de saída (Ponto 3).

Tabela 10 – Valores médios mensais de cor e turbidez das amostras de efluentes nos Pontos 1 e 3 e suas respectivas eficiências (%) de remoção.

	Efluente Ponto 1	Efluente Ponto 3	Eficiência (%)
Período	Turbidez (NTU)	Turbidez (NTU)	Turbidez
Maio	706,71 ± 155,3	14,86 ± 4,5	97,9
Junho	704,29 ± 122,4	14,76 ± 3,4	97,9
Julho	583,05 ± 86,7	14,84 ± 4,1	97,5
Agosto	587,85 ± 112,2	15,57 ± 2,4	97,4
Média	645,48 ± 60,05	15,00 ± 0,33	97,7 ± 0,22
Período	Cor (mgPt-Co/L)	Cor (mgPt-Co/L)	Cor
Maio	3761,1 ± 354,2	75,28 ± 8,5	98,0
Junho	3508,9 ± 286,8	73,82 ± 6,7	97,9
Julho	2899,9 ± 267,4	75,58 ± 8,2	97,4
Agosto	2939,2 ± 255,1	78,00 ± 4,5	97,3
Média	3277,28 ± 368,9	75,67 ± 1,5	97,7 ± 0,3

Verifica-se da Tabela 10, que o tratamento por processo convencional (lodos ativados e coagulação/floculação) do efluente têxtil possui elevada eficiência, maior que 95%, em relação aos parâmetros turbidez e cor. A eficiência média do tratamento na remoção de cor foi de 97,7%, este valor justifica-se pela elevada cor inicial do efluente na entrada da ETE (bruto), de 3277,3 mg Pt-Co/L, em relação ao parâmetro de saída, cujo valor foi de 75,7 mg Pt-Co/L.

Mesmo com alta eficiência de remoção de cor e turbidez, percebe-se pela Figura 22, que a amostra correspondente ao efluente do Ponto 3 (efluente após tratamento físico-químico – saída da ETE) ainda apresenta coloração (marrom claro), indicando presença de substâncias cromóforas. Estes resultados corroboram com os apresentados anteriormente referentes à caracterização dos efluentes por absorção UV e FTIR/ATR.

Em função disto, torna-se necessária a aplicação de tecnologias de tratamento mais eficientes, tais como processos químicos oxidativos (ARSLAN *et al.*, 2000; GEORGIU *et al.*, 2002; KANG *et al.*, 2002; DANTAS, 2005), que promovam a mineralização dos corantes, transformando sua estrutura molecular em compostos que não afetem a qualidade das águas do recurso hídrico, no qual será lançado o efluente.



Figura 22 - Amostras de efluentes dos Pontos 1, 2 e 3.

4.6 Avaliação do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio

O tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio foi empregado para os efluentes dos Pontos 1 (efluente bruto) e 2 (efluente após tratamento biológico), visando melhorar a degradação dos corantes e verificar em qual etapa da ETE o seu emprego seria mais efetivo.

4.6.1 Análise da eficiência do tratamento oxidativo na remoção de cor

Na Figura 23 está apresentado o gráfico de eficiência (%) do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio (em diferentes condições experimentais) do efluente do Ponto 1, obtido pela análise do planejamento experimental, conforme dados apresentados na Tabela II, do Anexo 4.

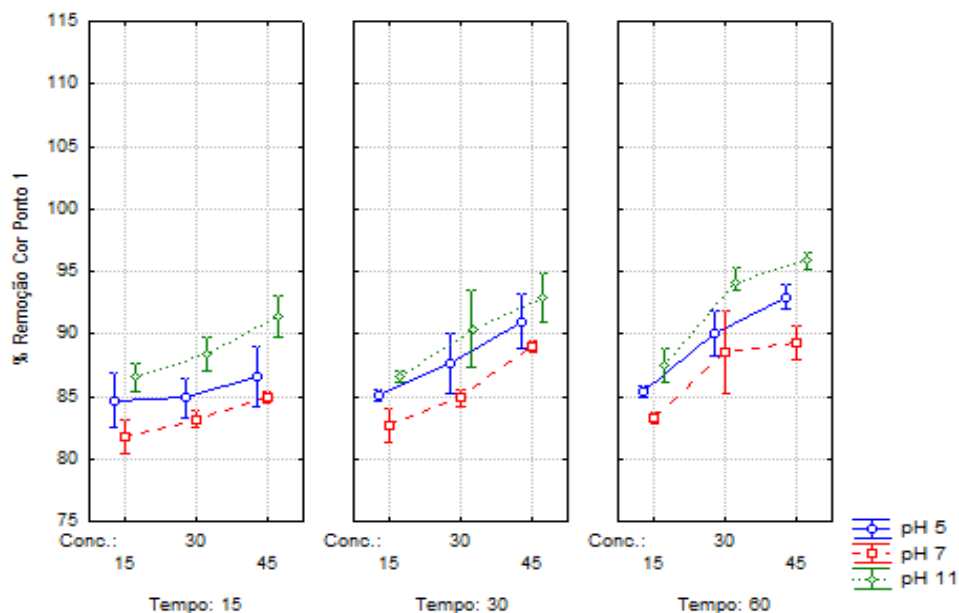


Figura 23 – Resultados do planejamento experimental referente à eficiência de remoção de cor (%) pela oxidação com peróxido de hidrogênio do efluente no Ponto1.

Observa-se na Figura 23, que independentemente da concentração de agente oxidante e do tempo de tratamento empregados no processo oxidativo, os maiores valores de eficiência de remoção da cor para o efluente do Ponto 1 (bruto) foram observados para os experimentos realizados em pH 11, seguido do tratamento em pH 5 e depois pH 7. Verifica-se também, um aumento da eficiência do tratamento em função do aumento do tempo de tratamento e da concentração de peróxido de hidrogênio para todos os valores de pH testados. O melhores resultados foram encontrados para condições experimentais de 45 mg/L de peróxido, tempo de 60 minutos e pH 11. A eficiência do processo oxidativo na remoção de cor variou de 86,5 a 95,9%. Estudos realizados por Hassemer (2006) também apresentaram os mesmos resultados, ou seja, os maiores valores de eficiência de remoção de cor foram observados em pH e concentrações de peróxido de hidrogênio mais elevados ao avaliar a degradação de poluentes em efluente da indústria têxtil por oxidação fotoquímica empregando sistema UV/H₂O₂.

Comparando estes resultados com os apresentados anteriormente para o efluente tratado pelo processo convencional (Ponto 3), verifica-se que o processo

oxidativo apresentou elevada eficiência, muito próxima ao do processo convencional por lodos ativados e coagulação/floculação (que foi de 97,65%). Este resultado mostra-se satisfatório, uma vez que o efluente bruto antes do tratamento oxidativo apresentava elevada carga orgânica em sua composição.

Na Figura 24 observa-se amostras de efluente do Ponto 1 antes e depois da oxidação com peróxido de hidrogênio, evidenciando significativa remoção de cor pelo processo.



Figura 24 – Amostras de efluente do Ponto 1 antes e depois da oxidação com peróxido de hidrogênio.

Na Figura 25 está apresentado o gráfico de eficiência de remoção de cor (%) do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio (em diferentes condições experimentais) do efluente do Ponto 2 (após tratamento biológico), obtido pela análise do planejamento experimental, conforme dados apresentados na Tabela III, do Anexo 5.

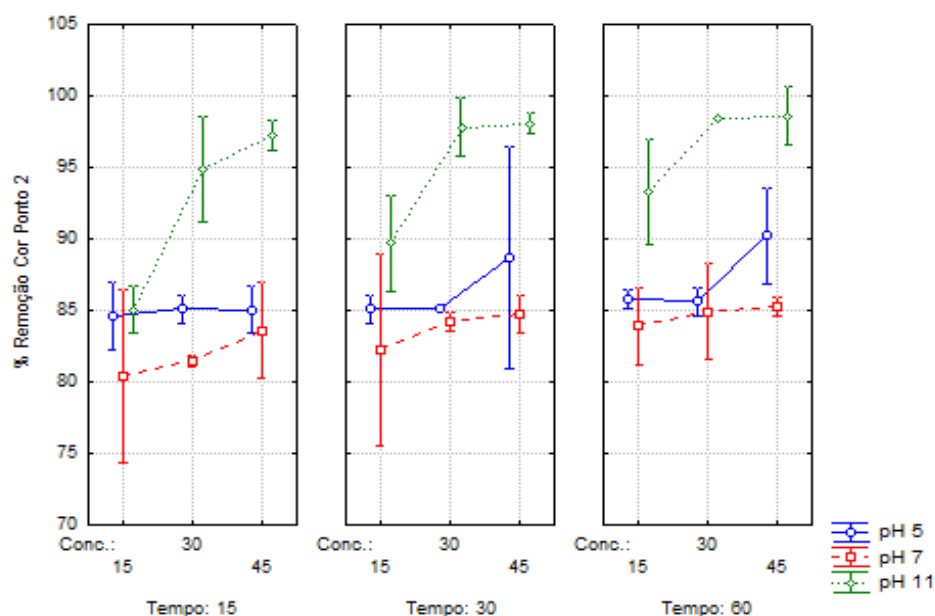


Figura 25 – Resultados do planejamento experimental referentes à eficiência de remoção de cor (%) pela oxidação com peróxido de hidrogênio do efluente no Ponto 2.

Observa-se pela Figura 25, que a eficiência de remoção de cor pelo tratamento oxidativo do efluente do Ponto 2 variou de 80,4 a 98,6%. Assim como no tratamento oxidativo do efluente do Ponto 1, os maiores valores de eficiência foram encontrados para os ensaios realizados em pH 11, seguido de pH 5 e depois pH 7. Verifica-se que em pH 11, não são necessários tempos de tratamento e concentrações mais altas para alcançar alta eficiência na remoção de cor, tempo de tratamento de 30 minutos e concentração de peróxido de hidrogênio de 30 mg/L já são suficientes.

Comparando-se os resultados de eficiência do tratamento oxidativo para o efluente do Ponto 1 e do Ponto 2, pode-se constatar que o efluente do Ponto 2 apresentou-se mais susceptível ao tratamento oxidativo, o que pode ser explicado em função deste apresentar menor concentração de carga poluidora, uma vez que já havia sido submetido ao processo biológico de tratamento. O valor do parâmetro cor do efluente do Ponto 1 antes do tratamento oxidativo era de 2870,1 mg Pt-Co/L, maior do que o do efluente do Ponto 2, cujo valor era de 1890 mg Pt-Co/L. Este comportamento também foi observado por Hassemer *et al.* (2006) e Kurbus *et al.* (2003), que obtiveram melhores resultados avaliando a degradação de efluentes

sintéticos contendo corantes azo por processo oxidativo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em condições de pH e concentrações similares. O tempo reacional para descoloração completa do efluente depende da concentração do peróxido de hidrogênio, mesmo nos casos em que a oxidação química com peróxido de hidrogênio é realizada com a utilização de cofatores, como a radiação UV (ADEL *et al.*, 2005).

Os autores Kang e Hwang (2000), Pérez *et al.* (2002) e Kang *et al.* (2002) obtiveram melhores resultados de remoção de cor empregando processo de oxidação com reagente Fenton quando aplicado em baixos valores de pH, de 3,5, em concentração de peróxido de hidrogênio elevadas, de até 100 mg/L, e tempo de tratamento de 20 a 40 minutos. Neste processo combinado, a baixa eficácia para valores elevados de pH está relacionada à formação e precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Pérez *et al.*, 2002).

De acordo com Adel *et al.* (2005) e Hassemer (2006), a oxidação utilizando sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentam as melhores condições de remoção de cor em pH alcalino devido ao favorecimento da formação do radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), o qual possui potencial de oxidação de 2,8 Volts, com poder para degradação por meio da oxidação das moléculas de corantes. Os resultados mais efetivos encontrados por esses autores, foram em concentrações de 30 a 45 mg/L de peróxido de hidrogênio e em pH 11, proporcionando remoção de cor em mais de 97%, em tempo reacional de 10 a 25 minutos.

Na Figura 26 observa-se amostras de efluente do Ponto 2 antes e depois da oxidação com peróxido de hidrogênio. Considerando que o efluente do Ponto 2 já havia sido submetido ao processo biológico de tratamento, verifica-se uma remoção de cor mais efetiva comparando-se com o efluente do Ponto 1 oxidado (Figura 23).



Figura 26 – Amostras de efluente do Ponto 2 antes e depois da oxidação com peróxido de hidrogênio.

4.6.2 Absorção UV das amostras de efluente após oxidação química

Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os espectros de absorção UV das amostras de efluentes do Ponto 1 (bruto) e do Ponto 2 (tratado por processo biológico), respectivamente, após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio. Foram obtidos os espectros das amostras que obtiveram menor valor para o parâmetro cor após oxidação para os diferentes pH's testados, conforme destacado em **negrito** nas Tabelas II e III, apresentadas nos Anexos 4 e 5, respectivamente.

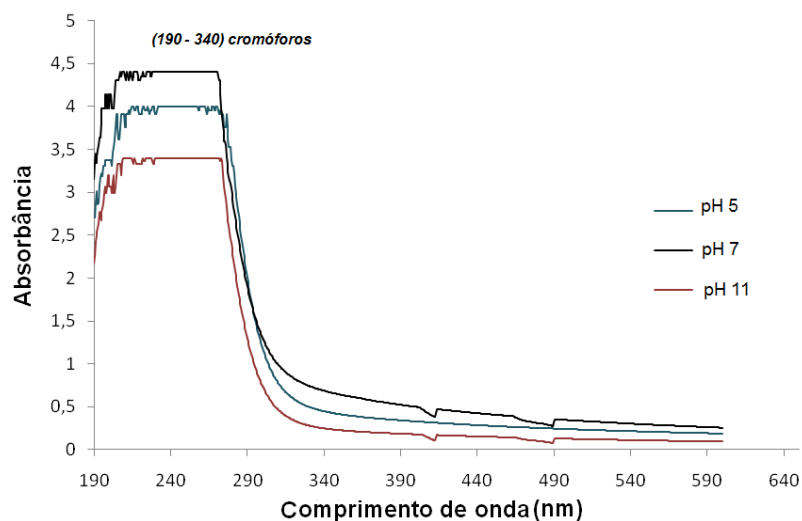


Figura 27 - Espectros de absorção UV das amostras de efluente bruto (Ponto 1) após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio nas condições: concentração de 45 mg/L, tempo de 60 minutos e pH 5, pH 7 e pH 11.

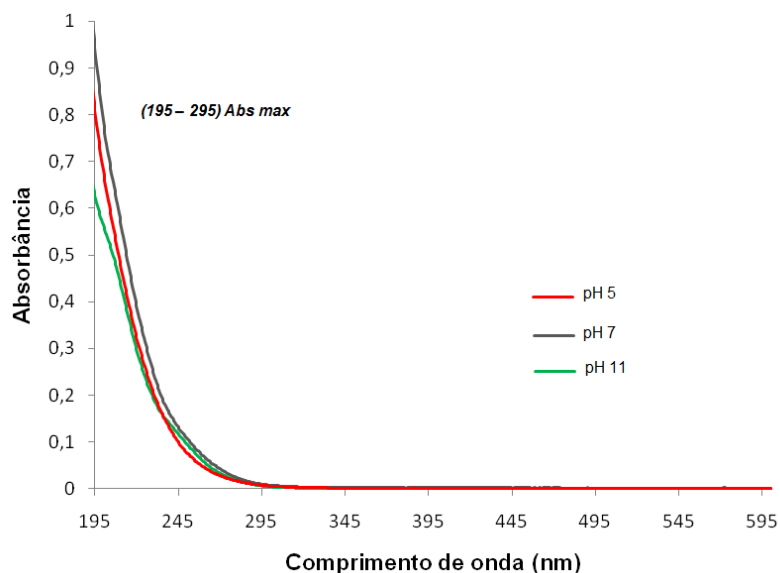


Figura 28 - Espectros de absorção UV do efluente biológico (Ponto 2) após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio nas condições: concentração de 45 mg/L, tempo de 60 minutos e pH 5, pH 7 e pH 11.

Na Figura 29 está apresentado o espectro de absorção UV do efluente do Ponto 3 (saída da ETE, sem oxidação química) em comparação com os espectros das amostras de efluentes dos Pontos 1 e 2, que apresentaram os menores valores de cor após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio, ou seja, nas

seguintes condições experimentais: concentração de peróxido de 45 mg/L, pH 11 e tempo de tratamento de 60 minutos (experimento n^o. 27).

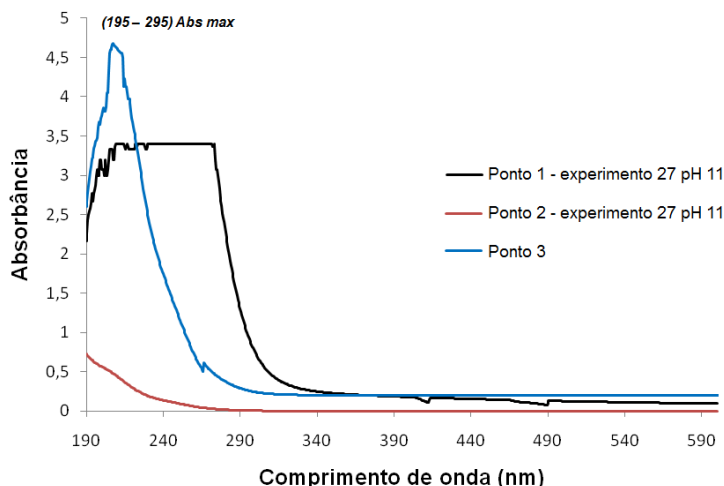


Figura 29 - Espectros de absorção UV do efluente do Ponto 3 (saída da ETE) e dos efluentes dos Pontos 1 e 2 após oxidação química (condições: pH 11, 45 mg/L, 60 minutos).

Observa-se na Figura 29, um único pico de absorção (máxima) para as amostras de efluentes do Ponto 3 (efluente tratado pelo sistema convencional de lodos ativados e coagulação/floculação, sem oxidação) e do Ponto 1 (após oxidação) na faixa de 190 a 345 nm; e para o efluente do Ponto 2 (tratado por processo biológico e oxidação química) na região de 190 a 280 nm, caracterizado pela presença de substâncias orgânicas. O pico com menor intensidade, conforme esperado e explicado anteriormente, foi observado para o efluente do Ponto 2, pois o mesmo já havia sido submetido ao tratamento biológico antes do processo oxidativo. Observa-se ainda que, embora o efluente do Ponto 3 tenha apresentado absorção UV maior do que o efluente do Ponto 1 oxidado, a região espectral observada no espectro deste último foi mais ampla. Isto ocorreu devido ao efluente do Ponto 1 (bruto) apresentar altas concentrações de poluentes, e após oxidação química, esses compostos foram degradados e permaneceram no efluente tratado, mesmo após decantação.

Na Figura 30 são mostradas as fotos das amostras do efluente do Ponto 3 (saída da ETE, sem oxidação química) e dos efluentes dos Pontos 1 e 2 tratados

com peróxido de hidrogênio. Observa-se que o efluente do Ponto 2 após oxidação química apresenta-se mais clarificado que os demais, comprovando a remoção das substâncias cromóforas presentes. O efluente do Ponto 1 apresentou-se turvo, o que corrobora com o descrito anteriormente, comprovando a presença de residuais de compostos orgânicos degradados.

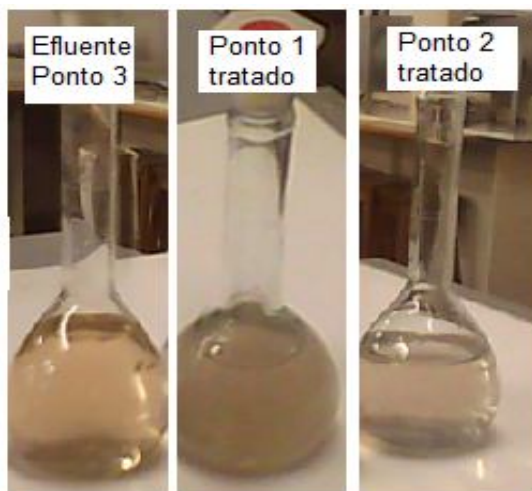


Figura 30 – Amostras de efluentes do Ponto 3 (efluente tratado pelo sistema de convencional de lodos ativados e coagulação/floculação) os efluentes dos Ponto 1 e 2 após a oxidação com peróxido de hidrogênio.

4.6.3 Análise dos grupos químicos (FTIR/ATR) das amostras de efluente após oxidação química

Para melhor avaliar a degradação dos corantes nas amostras de efluentes dos Pontos 1 e 2 após a oxidação com peróxido de hidrogênio, foram realizadas análises de infravermelho FTIR/ATR das amostras tratadas nas seguintes condições experimentais: concentração de peróxido de 45 mg/L, pH 11 e tempo de tratamento de 60 minutos (experimento nº. 27). Os resultados estão apresentados na Figura 31 e na Tabela 11.

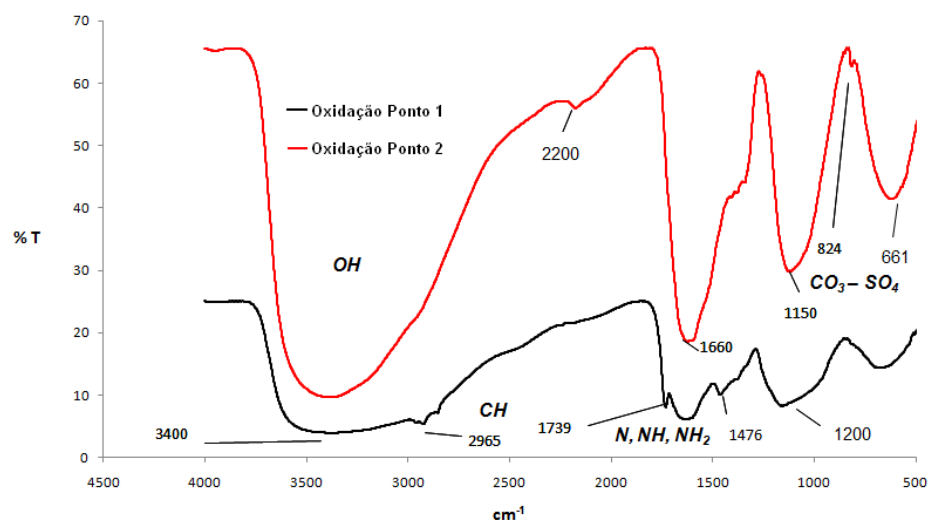


Figura 31 - Espectros FTIR/ATR dos efluentes dos Pontos 1 e 2 após tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio, sob condições: 45 mg/L, pH 11 e 60 minutos.

Tabela 11 - Principais grupos químicos funcionais e suas respectivas regiões de localização, obtidas do espectro FTIR/ATR da Figura 30, das amostras dos efluentes dos Pontos 1 e 2 após oxidação com peróxido.

	Ponto 1	Ponto 2
Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)
OH	3500	3400
CH (anel aromático), NH ₂	-	-
CH (alifático)	2965 - 2880	-
C=C (anel aromático)	-	-
N, NH, NH ₂ (ligado a anel aromático)	1600 - 1800	-
N=N (ligação azo)	1415	-
SO ₃ (ligado a anel aromático)	-	-
Confirmação de anel aromático	-	-
Sulfatos e carbonatos		1600 – 660

Ao observar os espectros FTIR/ATR da Figura 30 e os dados da Tabela 11, constata-se que a oxidação química do efluente do Ponto 1 promoveu remoção de quase todos os compostos químicos presentes no efluente, quando comparado ao

espectro do mesmo efluente sem oxidação (apresentado na Figura 14). Picos referentes a aminas ligadas a anéis aromáticos e de grupamento azo são observados, porém com baixa intensidade.

No espectro do efluente do Ponto 2, após oxidação química, verifica-se uma mineralização mais efetiva, restando poucos indícios de matéria orgânica, confirmada pelas bandas largas nas regiões de 1150, 1660 e 3400 cm^{-1} . Observa-se o aparecimento de picos referentes à presença de sais de sulfatos e carbonatos na região de 1600 a 660 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Na região do grupamento azo, de 1440 a 1400 cm^{-1} , não se observa indícios de pico em 1414 cm^{-1} . Nas regiões características de anéis aromáticos, aminas, C=C e CH alifático e aromático, não é possível definir os picos correspondentes, devido aos grupamentos inorgânicos, tais como sulfatos e carbonatos, oriundos da mineralização dos compostos, predominarem nessa região, sobrepondo-se aos demais picos (TALARPOSHTI *et al.*, 2001).

4.6.4 Avaliação da eficiência do tratamento oxidativo na remoção de turbidez

Na Tabela 12 são mostrados os resultados referentes ao parâmetro turbidez dos efluentes do Ponto 1 e Ponto 2 após tratamento por oxidação sob diferentes condições experimentais, conforme planejamento estatístico. Observa-se que o processo de tratamento por oxidação com peróxido de hidrogênio dos efluentes dos Pontos 1 e 2 apresentou alta eficiência de remoção para o parâmetro turbidez, com maiores valores encontrados para os ensaios em pH 11. A eficiência variou de 90,4 a 98,7 % para o efluente do Ponto 1 e de 95,5 a 99,8% para o efluente do Ponto 2. Comparando-se com o valor de turbidez médio para o efluente do Ponto 3 (tratado pelo processo convencional), de 14,95 NTU, houve redução considerável no valor da turbidez do efluente do Ponto 2, para valores de até 1 NTU, dependendo da condição experimental empregada. Em relação à eficiência do tratamento convencional por lodos ativados e coagulação/floculação, que foi de 97%, houve um ligeiro aumento na eficiência com o processo oxidativo.

Tabela 12 – Resultados de turbidez após tratamento por processo oxidativo em diferentes condições experimentais dos efluentes dos Pontos 1 e 2 e as respectivas eficiências de remoção (%). A turbidez inicial do Ponto 1 foi de 689 NTU e do Ponto 2 de 455 NTU.

Nº	pH	Conc. (mg/L)	Tempo (min.)	Turbidez (NTU)			
				Média	Média Ponto	Eficiência (%)	Eficiência (%)
				Ponto 1	2	Ponto 1	Ponto 2
1	5	15	15	38	16,5	94,5	96,4
2	5	15	30	32	2,5	95,4	99,5
3	5	15	60	23,5	1,5	96,6	99,7
4	5	30	15	24	1	96,5	99,8
5	5	30	30	20	2	97,1	99,6
6	5	30	60	19	8	97,2	98,2
7	5	45	15	22,5	7	96,7	98,5
8	5	45	30	17,5	1,5	97,5	99,7
9	5	45	60	17	1,5	97,5	99,7
10	7	15	15	59,5	20,5	91,4	95,5
11	7	15	30	66	1	90,4	99,8
12	7	15	60	54	8	92,2	98,2
13	7	30	15	63	6,5	90,9	98,6
14	7	30	30	42	3	93,9	99,3
15	7	30	60	54	3,5	92,2	99,2
16	7	45	15	53,5	2	92,2	99,6
17	7	45	30	48,5	1,5	93,0	98,2
18	7	45	60	45	8	93,5	97,3
19	11	15	15	26	12,5	96,2	98,6
20	11	15	30	12,5	6,5	98,2	98,9
21	11	15	60	11	5	98,4	99,2
22	11	30	15	13,5	3,5	98,0	99,3
23	11	30	30	12,5	3	98,2	99,5
24	11	30	60	12,5	2,5	98,2	98,8
25	11	45	15	13	5,5	98,1	99,7
26	11	45	30	11,5	2	98,3	99,6
27	11	45	60	9	2	98,7	99,6

A partir dos resultados apresentados anteriormente, verifica-se que a oxidação química com peróxido de hidrogênio pode ser empregada para os efluentes bruto (Ponto 1) e coletado após tratamento biológico (Ponto 2) na ETE. No Ponto 1, o efluente apresenta condições de pH favoráveis à aplicação da técnica, não sendo necessário o ajuste do mesmo. Neste ponto, os resultados são

satisfatórios somente com a oxidação e posterior tratamento físico-químico por coagulação/floculação. Porém, precisam ser determinados e analisados também os outros parâmetros estabelecidos pela legislação vigente, além da cor e turbidez.

Para o Ponto 2, a oxidação química, aliada ao tratamento físico-químico por coagulação/floculação, removeu quase a totalidade dos compostos orgânicos recalcitrantes que conferem cor ao efluente. Neste ponto, a degradação pode ser otimizada em relação ao tempo de reação, que neste caso, a melhor condição foi de 30 minutos de tratamento, sendo inicialmente necessária a elevação do pH e posterior correção para descarte ao corpo hídrico.

Segundo Hassemer (2006), a alta eficiência da remoção da turbidez, nos processos de oxidação está ligada à eficiência da remoção dos compostos dissolvidos e coloidais do meio, pois a oxidação dos compostos orgânicos é rápida e mesmo sem a completa mineralização dos compostos recalcitrantes e remoção de cor, os compostos ainda por serem oxidados não promovem turbidez considerável e a eficiência de remoção supera os 85% para mais de 70% dos experimentos.

CONCLUSÃO

✓ Tratamento por processos convencionais (sequência lodos ativados e coagulação/floculação) do efluente têxtil em ETE

- ocasiona elevada eficiência de remoção, maior que 95%, para cor e turbidez, porém o efluente tratado ainda apresenta coloração visível, mesmo com valor médio de cor de 75 mg Pt-Co/L;
- dos espectros FTIR/ATR e absorção UV do efluente tratado, observa-se a presença de grupos químicos persistentes dos corantes (funções azo e aminas aromáticas) após tratamento;
- é necessária a aplicação de tratamentos avançados para mineralização dos compostos recalcitrantes.

✓ Tratamento por oxidação química com peróxido de hidrogênio

Para o efluente do Ponto 1 (bruto):

- os melhores resultados de remoção de cor foram obtidos em pH 11, tempo de 60 minutos e concentração de 45 mg/L de peróxido de hidrogênio, com valor máximo de 118,5 mg Pt-Co/L;
- o efluente neste ponto apresenta condições favoráveis à aplicação da técnica por apresentar pH entre 10 e 11, temperatura entre 35 e 40 °C e aeração constante;
- a eficiência na remoção de turbidez foi elevada, variando de 90,4 a 98,7%, com melhores resultados em pH 11. Em relação à eficiência do tratamento convencional, que foi de 97%, houve um ligeiro aumento no processo oxidativo.

Para o efluente do Ponto 2 (previamente tratado por processo biológico):

- sob condições de 45 mg/L de peróxido, tempo de tratamento de 60 min. e pH 11 obteve-se os maiores valores de remoção para cor, de 26 mg Pt-Co/L, e para turbidez, de 2 NTU. Porém, condições mais brandas, de 30 mg/L de peróxido, tempo de 30 min. e pH 11, já proporcionam elevada eficiência de remoção de cor e turbidez.

- ✓ Dos espectros FTIR/ATR e absorção UV dos efluentes dos Pontos 1 e 2 após oxidação química com peróxido conclui-se que:
 - ocorre mineralização dos compostos orgânicos presentes, principalmente dos corantes, que possuem na molécula grupos azo ($N=N$) ligados a anéis aromáticos, com resultado mais efetivo para o efluente do Ponto 2, que já havia sido submetido previamente ao tratamento biológico.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a oxidação química com peróxido de hidrogênio no tratamento de efluente têxtil em faixas mais amplas de condições operacionais (pH, concentração de peróxido e tempo de tratamento), visando otimizar o processo.
- Aplicar técnicas analíticas como cromatografia líquida, cromatografia gasosa com injetor pirolítico e/ou voltametria para identificação dos subprodutos gerados na degradação química dos corantes.
- Empregar outros agentes oxidantes e cofatores para ativação do peróxido de hidrogênio no processo de oxidação química.
- Avaliar a toxicidade dos efluentes após degradação química com peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ADEL, K; IDRIS, A; SAED, K; GUAN, C. T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes. Department of Chemical & Environmental Engineering. University of Putra, Malaysia. Global Nest, v. 6, n. 3, 2004.

ANDRADE, F. Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis, 2003.

ANDRADE FILHO, J. F.; SANTOS, L. F., Introdução à tecnologia têxtil. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.

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

ARSLAN I,W.; BALCIOGLU I, A; BAHNEMANN, D. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferroxalate Fenton/UV-A and TiO_2 /UV-A processes, Dyes and Pigments, v. 47, p. 207-218, 2000.

BANDALA E. R.; PELAÉZ, A. M.; GARCIA, L. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2007.

BARCELLOS, I. O.; KRAUSE, O. J.; GASQUES, M.D.G.; MARTINELLI, U. A., Estudo de processos oxidativos na celulose do algodão, Química Têxtil, v. 100, p. 45-54, 2002.

BASHA, A. C.; SELAVAKUMAR, K. V.; PRABHU, H. J.; SIVASHANMUGAN, P.; CHANG, W. L. Degradation studies for textile reactive dye by combined

electrochemical, microbial and photocatalytic methods. Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, 2011.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. Curso de Pós - Graduação em Engenharia Química, UFRN. Natal – RN, 2000.

BESINELLA JUNIOR, E.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. Acta Scientiarum. Technology, v.31, n.2, p. 185-193, Maringá, 2009.

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

BROSILLION, S.; DJELAL, H.; MERIENNE, N.; AMRANE, A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes. Coupling of photocatalysis and biological treatment Presented at the conference on Desalination and the Environment. Sponsored by the European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Université de Rennes, 2008.

CATANHO, M.; MALPASS, P. R. G.; MOTHEO, J. A. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Química Nova, v.29, n. 5, 2006.

COLOMBO, S. Análise de contaminantes industriais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, v. 1, p. 18 – 27, 2001.

COLTHUP, N. B. Introduction to infrared and raman spectroscopy. Academic Press, 1964.

DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

DEBELLEFONTAINE, H.; CHAKCHOUK, M.; FOUSSARD, J. N.; TISSOT, D.; STRIOLO, P. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation, Environ. Pollut., V. 92, 155-164. 1995.

DIRETIVA 76/769/CEE of 27 July 1976 - On the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations, consolidated text CONSLEG 1976L0769. Office for Official Publications of the European Communities; September, 2002.

DyStar – World of textiles. Colours International distribution. Disponível em: www1.dystar.com/products/dyeranges_cellulosics.cfm?CFID=995973&CFTOKEN=68084199.

FIGAWA – “Comunicado Técnico Nº. 19”. Grupo de Trabalho Oxidação por Via Úmida, 1997.

GEORGIOU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, K. e GIMOUHOPOULOS, K. “Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide”. Dyes and Pigments, n. 52, p. 69-78, 2002.

GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. Chemical Engineering Journal, v. 95, p. 163-169, 2003.

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

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Tese (Doutorado em Engenharia

Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2006.

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

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129. (1999).

IMADA, K.; HARADA, N.; YOSHIDA, T. Recent developments in optimizing reactive dyeing of cotton. *Textile chemist and colorist*, v. 24, n.9, p. 83-87, November, 1992.

IMMITCH, A. P. S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente. (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis: 2006.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. Rio de Janeiro: ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), 3ª ed., 1995.

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

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

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

KURBUS, T.; MAJCEN, A.; MARECHALA, L.; DARINKA, B. V. I. Comparison of H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe^{2+} processes for the decolorisation of vinylsulphone

reactive dyes. Faculty of Mechanical Engineering, Smetanova Maribor, Slovenia, 2000.

LEÃO, M. M. D. *et al.* Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002. 356 p.

LIPPERT, G.; MROTZECK, U.; QUECK, B. New dyestuff concept for trichromatic dyeings by the exhaust process. Melliand Textilberichte – International Textile Reports, v.77, n.11, 1996.

MARTINS, G. B. H. Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.

MELO, M. O. B. C.; CAVALCANTI, G. A.; GONÇALVES, L. S.; DUARTE, S. T. Inovações tecnológicas na cadeia produtiva têxtil: análise e estudo de caso em indústria no nordeste do brasil. Revista Produção, Florianópolis, v.7, n. 2, p. 99-117. 2007.

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

NUNES, J. A. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais. São Paulo: Nova, 3ª edição. 2001.

OLIVEIRA, J. R. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. Universidade Federal de Sergipe – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento de Engenharia Química. São Cristóvão, Sergipe, Brasil, 2003.

OLIVEIRA, D. M.; LEAO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. Química Nova, v. 32, n. 9, 2009.

PÁLFI, T.; WOJNÁROVITS, L.; TAKACS, E. Mechanism of azo dye degradation in Advanced Oxidation Processes: Degradation of sulfanilic acid azochromotrop and its parent compounds in aqueous solution by ionizing radiation. Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences, 2010.

PASCOAL, M. M. F; GERMANO, T-F. Aplicação da Tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais. Insitituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Química Nova, v. 28, n. 15, 2005.

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

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

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M., BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. Journal of Hazardous Materials, v. 172, n. 2-3, 30, p. 1551-1559, 2009.

SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2000.

SILVA, A. C.; STEPHANE, P.; SANT'ANNA, G.; DEZOTTI, M. Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media. Chemical Engineering Program, COPPE, Federal University of Rio de Janeiro, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, C. T. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. Guanabara Koogan. 5ª. edição, 1994.

STEINHART, M. R. V. Auxiliares têxteis do ponto de vista dos tensoativos. Química Têxtil, p. 76-80, dezembro de 2000.

TALARPOSHTI, A. M.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor. Water Research, v. 35, p. 425-432, 2001.

TEXTILIA. A Indústria têxtil no Brasil e no mundo. 30/10/2002. Revista Textilia Net. Disponível em: <http://www.textilia.net>. Acesso em: Jun 2009.

TRALLI, V. J. Noções básicas para engomagem, Revista Textília, n. 37, 2000.

TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. (Dissertação), Programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 136 p., 2004.

VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R. e VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of Emerging Technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. n. 72, p.289-302, 1998.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais: 3ª Ed. 2005.

ANEXOS

Anexo 1 – Propriedades físicas e químicas e informações toxicológicas do corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150%.

Propriedades físicas e químicas:

- Estado físico: pó.
- Cor: vermelho escuro.
- Odor: cheiro fraco.
- Temperatura de ignição: > 240 °C.
- Solubilidade em água: > 100 g/L (25 °C) .
- Valor do pH: em torno de 4,0 (100 g/L) água.
- Eliminação físico-química: 80 % método: precipitação de sulfato de ferro.
- Biodegradabilidade: 30 - 70 %: método estático.
- Demanda química de oxigênio (DQO): 710 mg/g.
- Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅): 20 mg/g.

Informações toxicológicas:

- Toxicidade oral aguda: DL50 > 2.000 mg/kg (Ratazana).
- Efeito de irritação dérmica: não irritante (Coelho).
- Irritante aos olhos: não irritante (Olho de Coelho).
- Sensibilização: sensibilização no teste magnusson-kligmann (GPMT) em cobaias: positivo.
- Toxicidade em peixes: CL50 > 500 mg/L (96 h, Brachydanio rerio), método: OECD 203.
- Toxicidade em bactérias: > 1.000 mg/L (24 h), método: *Fermentation Tube Test* sem efeitos inibidores.

Anexo 2 - Propriedades físicas e químicas e informações toxicológicas do corante Preto Remazol B 133%.

Propriedades físicas e químicas:

- Estado físico: pó.
- Cor: preto.
- Odor: inodoro.
- Temperatura de ignição: > 240 °C.
- Solubilidade em água: > 100 g/L.
- Valor do pH: em torno de 4,5 - 7,0.

Informações toxicológicas:

- Toxicidade oral aguda: DL50 > 2.000 mg/kg (Ratazana).
- Efeito de irritação dérmica: não irritante (Coelho).
- Irritante aos olhos: não irritante (Olho de Coelho).
- Sensibilização: pode causar sensibilização por inalação e em contacto com a pele (porquinho-da-índia).

Anexo 3 – Relação dos corantes utilizados pela indústria têxtil em estudo e seus respectivos consumos em Kg/mês, em 2009.

Tabela I – Relação dos corantes utilizados no processo seus respectivos consumos.

Corantes	Kg/mês
Alaranjado Brilh.Remazol 3R 110%	3,30
Alaranjado Remazol RR	84,66
Amarelo Brilh. Remazol GL 150 %	37,33
Amarelo Drimaren CL-2R	1,5
Amarelo Drimaren CL-S	2,9
Amarelo Levafix CA Gran.	24,6
Amarelo Ouro Remazol RNL 150%	220,0
Amarelo Remazol 4GL	43,0
Amarelo Remazol RR	19,9
Amarelo Remazol Ultra RGBN	21,6
Azul Brilh. Remazol RN Esp.	60,2
Azul Drimaren CL – BR	5,33
Azul Remazol RR	4,23
Azul Royal Levafix E-FR	8,0
Azul Turqueza Remazol G Extra	33,0
Base Vermelho Sol. 3GL Liq. 90%	4,0
Castanho Levafix E-2R	0,4
Levafix Ambar CA	13,5
Marinho Remazol RGB 150%	6,3
Naftol AS-CA Liq. 30%	0,6
Naftol AS-SG Líquido 60%	2,0
Preto Remazol B 133% Gran.	341,0
Rubinol Drimaren CL-3BL	2,0
Sera White PFGB	47,0
Vermelho Drimaren CL - 3B	6,66
Vermelho Remazol RR	17,5

Anexo 4 - Valores de cor obtido após tratamento do efluente do Ponto 1 (bruto) com peróxido de hidrogênio nas diferentes condições experimentais empregadas (pH, concentração do oxidante e tempo) e o % de eficiência de remoção.

Tabela II – Cor média e percentual de remoção de cor, nas diferentes condições experimentais, para o efluente do Ponto 1, após tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio. A cor inicial considerada no cálculo do % de eficiência de remoção foi de 2870,1 mg Pt-Co/L.

Nº	pH	Concentração (mg/L)	Tempo (min.)	Cor (mg Pt-Co/L)	Eficiência Remoção (%)
1	5	15	15	440	84,7
2	5	15	30	430	85,0
3	5	15	60	421	85,3
4	5	30	15	433,5	84,9
5	5	30	30	355,5	87,6
6	5	30	60	285	90,1
7	5	45	15	385,5	86,6
8	5	45	30	258	91,0
9	5	45	60	174,5	93,9
10	7	15	15	524	81,7
11	7	15	30	496	82,7
12	7	15	60	480	83,3
13	7	30	15	483,5	83,2
14	7	30	30	433,5	84,9
15	7	30	60	328,5	88,6
16	7	45	15	434	84,9
17	7	45	30	316	89,0
18	7	45	60	308	89,3
19	11	15	15	386,5	86,5
20	11	15	30	386	86,6
21	11	15	60	358	87,5
22	11	30	15	332	88,4
23	11	30	30	276	90,4
24	11	30	60	218	92,4
25	11	45	15	245,5	91,4
26	11	45	30	204,5	92,9
27	11	45	60	118,5	95,9

Anexo 5 - Valores de cor nas diferentes condições experimentais (pH, concentração do oxidante e tempo) referentes ao efluente do Ponto 2.

Tabela III – Cor média e percentual de remoção de cor, nas diferentes condições experimentais, para o efluente do Ponto 2, após tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio. A cor inicial considerada no cálculo do % eficiência de remoção foi de 1890 mg Pt-Co/L.

Nº	pH	Concentração (mg/L)	Tempo (min.)	Cor (mg Pt-Co /L)	Remoção (%)
1	5	15	15	291,5	84,6
2	5	15	30	281,5	85,1
3	5	15	60	269	85,8
4	5	30	15	281,5	85,1
5	5	30	30	280	85,2
6	5	30	60	271,5	85,6
7	5	45	15	282,5	85,1
8	5	45	30	213,5	88,7
9	5	45	60	185	90,2
10	7	15	15	371	80,4
11	7	15	30	335	82,3
12	7	15	60	304	83,9
13	7	30	15	350,5	81,5
14	7	30	30	299	84,2
15	7	30	60	285	84,9
16	7	45	15	310	83,6
17	7	45	30	288	84,8
18	7	45	60	279	85,2
19	11	15	15	282,5	85,1
20	11	15	30	195	89,7
21	11	15	60	127,5	93,3
22	11	30	15	97,5	94,8
23	11	30	30	41	97,8
24	11	30	60	30	98,4
25	11	45	15	52,5	97,2
26	11	45	30	36	98,1
27	11	45	60	26	98,6