

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS**

**JOSÉ AUGUSTO DE OLIVEIRA TORAL**

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**APUCARANA**

**2013**

**JOSÉ AUGUSTO DE OLIVEIRA TORAL**

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia Ueda

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro

APUCARANA

2013



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria do *Campus* Apucarana  
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional  
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos

---



## TERMO DE APROVAÇÃO

OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

por

JOSÉ AUGUSTO DE OLIVEIRA TORAL

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 17 horas do dia 04 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Dra. Ana Ueda (orientadora), Me. Edmilson Canesin e Esp. Fábio Scacchetti. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, Reinaldo e Sandra, por tudo que fizeram e têm feito por mim, pelo apoio sempre presente e por terem colocado meus estudos e de minhas irmãs acima de suas prioridades. Obrigado pelos valores ensinados e pelos conselhos sempre prestativos

As minhas irmãs, Kamila e Beatriz, pelo incentivo, pelo companheirismo e pela compreensão. aguardo pela retribuição deste agradecimento nas devidas teses de cada uma. Torço muito para o sucesso de vocês.

Ao Junior e ao Victor, amigos que foram minha família durante essa jornada, pelos momentos impagáveis e por todas as conversas, de cunho produtivo ou não, que não fizeram da convivência uma rotina. Ao Junior, particularmente, pela grande amizade criada, regada de momentos hilários e mau gosto musical; ao Victor, pela longa década de amizade, e pelas conversas sobre projetos de carreira. Parabéns na escolha de seu sócio.

As grandes amizades que aqui fiz: Guilherme, Marcela, Mariane e Paulo, amigos na essência da palavra, pelos quais cultivo grande admiração. Por todos os momentos bons que passamos juntos, por aquelas novas experiências vividas, pelas velhas experiências compartilhadas, e com certeza por todas as outras que virão no decorrer da vida, meu muito obrigado.

A Prof.<sup>a</sup> Ana Cláudia, pela sua orientação, confiança e dedicação, os quais foram de grande valia para a realização de mais este trabalho. Obrigado pelo conhecimento adquirido e pelas incontáveis orientações ao longo da academia.

A Prof.<sup>a</sup> Valquíria, pelas valorosas contribuições para este trabalho, por todos os momentos de assistência prestada e pela constante prontidão para ajudar.

Aos demais professores que, sem dúvida nenhuma, possibilitaram a execução deste trabalho através dos ensinamentos, do conhecimento e dos valores transmitidos durante esses anos.

“May you live in interesting times;”  
“may you find what you are looking for.”

Ancient Chinese proverb and curse.

— Frederic R. Coudert.

## RESUMO

TORAL, José Augusto de Oliveira. Otimização de Parâmetros no Tratamento de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

O presente trabalho busca analisar a eficiência da fotoxidação catalítica heterogênea no tratamento de efluentes têxteis gerados a partir de processos de beneficiamento e tingimento. Através do método de planejamento fatorial completo, avaliou-se a atuação dos parâmetros: pH, tempo de reação, massa de catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) e potência de radiação ultravioleta, a fim de determinar sua influência na porcentagem de descoloração do efluente, permitindo posteriormente identificar aqueles que possuem maior significância para a resposta analítica. Para tal, realizou-se a caracterização do efluente, coletado em uma lavanderia industrial de Maringá – PR, aplicando ao mesmo o tratamento de degradação em um reator fotocatalítico UV construído na UTFPR – Câmpus Apucarana. Assim, com o uso de ferramentas estatísticas para a interpretação dos resultados obtidos, foi possível relacionar dados de maneira a determinar os parâmetros ótimos do processo. Para as variáveis estudadas neste trabalho, o resultado das análises estatísticas identificaram significância apenas do pH inicial do efluente, à confiança limite de 90%.

**Palavras-chave:** tratamento de efluentes; processos oxidativos avançados; fotoxidação catalítica; degradação de corantes;  $\text{TiO}_2$

## ABSTRACT

TORAL, José Augusto de Oliveira. Parameters Optimization in Textile Wastewater Treatment Using Advanced Oxidation Processes. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

This study aims to analyze the efficiency of heterogeneous catalytic photo-oxidation treatment on textile effluents arising from dyeing processes. Applying a full factorial design, the performance parameters pH, reaction processing time, catalyst mass ( $\text{TiO}_2$ ) and UV radiation power were measured in order to determine their influence on the percentage of effluent discoloration, allowing to identify those who have greater significance to the analytical response. For that, the effluent's characterization was performed shortly after his collect on an industrial laundry located in Maringá – PR, and then, it was applied to the photocatalytic degradation treatment in an UV reactor, built in UTFPR – Campus Apucarana. Thus, using tools for the statistical interpretation of the obtained results, it was possible to generate and correlate data in order to determine the optimum parameters of the process. To the variables studied in this work, the results of statistical analyzes identified significance only on effluent's initial pH.

**Keywords:** Wastewater treatment; advanced oxidation process; catalytic photo-oxidation; dye degradation;  $\text{TiO}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes do reator fotocatalítico utilizado neste trabalho. ....	25
Figura 2 – Superfície de resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em g/L. ....	34
Figura 3 - Superfície de resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência da radiação UV, em W.....	35
Figura 4 - Superfície de resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo reacional, em horas. ....	36
Figura 5 – Lodo gerado pelo processo de degradação fotocatalítica do efluente.....	37
Figura 6 – Superfície de resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em mg/L. ....	39
Figura 7 – Superfície de resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência da radiação, em W. ....	40
Figura 8 – Superfície de resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo de reação, em horas. ....	40
Figura 9 – Superfície de resposta para a turbidez final do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em g/L. ....	42
Figura 10 – Superfície de resposta para a turbidez final do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência de radiação UV, em W.....	43
Figura 11 - Superfície de resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo de reação, em horas. ....	43
Figura 12 – Comparação entre o efluente antes do tratamento, a mistura do efluente com o catalisador, o efluente após o tratamento (Ensaio 13) e água destilada.....	46



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis e Níveis do Planejamento Experimental Fatorial. ....	26
Tabela 2 – Planejamento Experimental Fatorial, Níveis e Pontos Centrais. ....	27
Tabela 3 – Análises de Caracterização do Efluente Bruto .....	31
Tabela 4 – Planejamento Experimental Fatorial Completo com Respostas Analíticas. ....	32
Tabela 5 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção de Cor do Efluente .....	33
Tabela 6 – Coeficientes de Regressão para Resposta de pH Final.....	38
Tabela 7 – Coeficientes de Regressão para a resposta de turbidez do efluente final.....	41
Tabela 8 – Caracterização do Efluente Tratado pelos Parâmetros Otimizados. ....	44

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
3.1 A CADEIA PRODUTIVA TÊXTIL BRASILEIRA.....	14
3.1.1 O Beneficiamento Têxtil .....	15
3.1.2 Corantes Têxteis .....	17
3.1.3 A Produção de Efluentes na Indústria Têxtil .....	19
3.2 A TECNOLOGIA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	20
3.3 FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM SISTEMAS HETEROGÊNEOS....	22
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE .....	23
4.1.1 Determinação do Potencial de Hidrogênio (pH) .....	23
4.1.2 Determinação da Cor .....	23
4.1.3 Determinação da Turbidez .....	23
4.1.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	24
4.1.5 Determinação da demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) .....	24
4.1.6 Determinação do Comprimento de Onda de Máxima Absorbância.....	24
4.2 REATOR E FOTOCATALISADOR.....	25
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL .....	26
4.4 ENSAIOS DE FOTOXIDAÇÃO .....	28
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.....	30
5.2 TRATAMENTO FOTOXIDATIVO.....	32
5.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: DESCOLORAÇÃO .....	33
5.4 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: PH.....	38
5.5 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: TURBIDEZ.....	41
5.6 ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS.....	44
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O elevado crescimento das atividades industriais, associado à corrida tecnológica para a criação de produtos e processos cada vez mais sofisticados e descartáveis, resulta em benefícios para o desenvolvimento humano, permitem e até promovem uma constante busca pelo aperfeiçoamento destes produtos, e desta forma, completam um ciclo cada vez mais competitivo e restrito.

Para manter este ciclo funcionando e garantir que a qualidade dos produtos acompanhe as necessidades de consumo, é necessária uma demanda muito grande de recursos naturais, dentre eles a água, que tem sua reserva já comprometida devido ao uso inconsciente no passado, e a percepção de sua escassez traz a preocupação de autoridades e especialistas quanto às formas adequadas de gerenciar esse bem essencial ao bem-estar do homem e na manutenção da vida no planeta.

Nas últimas décadas no Brasil, houve uma tendência para implementação de tecnologias e instrumentos legais e institucionais relacionados à conservação de recursos hídricos e ao tratamento de efluentes de origem industrial. Além disso, muitas empresas têm procurado melhorar seu desempenho ambiental ao identificar em seus processos produtivos e instalações industriais oportunidades de otimização do uso da água e de minimização da geração de efluentes líquidos (DULLIUS, 2004; LACERDA et al 2012).

Segundo Ribeiro (2010), o problema dos efluentes têxteis está relacionado à utilização de corantes, principalmente do grupamento azo, e agentes químicos, utilizados como auxiliares de tingimento e produtos de acabamentos, que após cumprirem sua função no processo são eliminados nos banhos de enxágue; além da poluição visual, a presença de corantes nesses efluentes provoca a redução dos fótons de luz que penetram no corpo receptor de água, interferindo nos processos de fotossíntese realizados pela flora e algas unicelulares presentes no ambiente aquático.

Kunz (2002) afirma técnicas convencionais de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado; no entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes. É im-

portante salientar ainda que os processos convencionais citados correspondem a sistemas destrutivos, ou seja, embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução.

Quanto às tecnologias emergentes para o tratamento de efluentes têxteis, destacam-se os mais diferentes tipos de processos, sendo muitos deles com eficiência já comprovada experimentalmente e amplamente aplicada nas indústrias. Podem ser citados processos de biodegradação por meio de micro-organismos (DULLIUS, 2004), tratamentos com ozônio (ALMEIDA, ASSALIN E ROSA, 2004; MAHMOUD E FREIRE, 2006), processos físicos de adsorção em carvão ativado e utilização de membranas (SAUER, 2006; UEDA, 2006), e também processos de fotocatalise heterolítica em diversas aplicações, como efluentes têxteis e corantes (ARRUDA, 2011; ILHA, 2004; RIBEIRO, 2010), pesticidas (TEIXEIRA E CANELA, 2004) e chorume (MORAIS, 2005), além da possibilidade do uso de processos combinados, visando a maior eficiência no tratamento.

Este trabalho propõe um estudo sobre a eficiência da fotocatalização heterogênea aplicada no tratamento de efluentes têxteis gerados no processo de produção rotineiro de uma indústria têxtil, visto que os estudos da aplicação e eficiência deste método voltado para a degradação dos compostos residuais têxteis têm mostrado resultados satisfatórios e muito promissores na área (CLAUSEN E TAKASHIMA, 2007; FIRMINO et al, 2010; ZAINAL et al, 2007).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é estudar a o processo de fotoxidação catalítica e avaliar a variação dos parâmetros: pH, concentração inicial de catalisador, intensidade de radiação e tempo reacional no tratamento de efluentes têxteis provenientes dos processos de purga, desengomagem, alvejamento, branqueamento, clareamento, estonagem, sobretingimento e tingimento com corantes reativos, diretos e sulfurosos, aplicação de resinas e pigmentos, pincelado, used e amaciamento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho se resumem em:

- Caracterizar o efluente antes e após o tratamento;
- Avaliar os parâmetros no tratamento de efluentes têxteis utilizando a técnica de planejamento fatorial;
- Avaliar as condições de tratamento de efluentes utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$ ;
- Determinar as condições ótimas para o tratamento com o catalisador.

### 3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

#### 3.1 A CADEIA PRODUTIVA TÊXTIL BRASILEIRA

A Indústria Têxtil é um dos segmentos mais tradicionais da economia brasileira, possuindo grande destaque no cenário nacional. A Cadeia Têxtil do Brasil é considerada a última cadeia completa do Ocidente (ABIT, 2012), devido a um processo iniciado na produção das fibras, intermediado por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções, varejos e finalizado nos desfiles de moda.

Durante o processo de abertura da economia brasileira na década de 90, verificou-se a obsolência do setor têxtil local, que não tinha condições de competir com os padrões internacionais de preço e tecnologia (OLIVEIRA, 1997), principalmente em relação com os países asiáticos, que ascenderam como grandes produtores e exportadores (KON E COAN, 2005). Como resposta à ameaça do setor, e por intermédio do Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES), foram realizados investimentos em tecnologia e equipamentos, visando relocar o setor têxtil brasileiro no cenário do mercado internacional (KON E COAN, 2005).

Atualmente, o setor nacional representa o quinto maior produtor têxtil mundial, com um faturamento de US\$ 63 bilhões no ano de 2011. A produção de algodão, principal cadeia da produção têxtil no Brasil, é de aproximadamente 1,5 milhão de toneladas, para um consumo médio de 900 mil toneladas, tornando a cadeia autosustentável (ABIT, 2012); com relação ao mercado têxtil, o Brasil exporta principalmente algodão e tecidos planos desta fibra, destinados em sua maioria para a Argentina e Estados Unidos, ao passo que os principais produtos de importação são filamentos de poliéster e tecidos planos sintéticos (COSTA E ROCHA, 2009).

### 3.1.1 O Beneficiamento Têxtil

Para identificar as fontes de poluição – bem como os compostos por ela responsáveis – a fim de desenvolver estratégias para sua redução e propor técnicas adequadas para seu tratamento, faz-se necessário o entendimento dos processos de beneficiamento têxteis, suas características e seus efluentes através de uma abordagem individual e, posteriormente, de maneira global e integrada, analisando o processo em sua totalidade.

Beltrame (2000) e Pôrto, Isaac e Porras (2002) concordam que os principais despejos têxteis são gerados no beneficiamento das malhas nos processos de engomagem, tingimento, estamparia e no acabamento, devido ao uso intensivo de água, acarretando em um elevado volume de efluentes.

Apesar da notável divergência nos processos de beneficiamento utilizados pelas diferentes indústrias que atuam no setor, Pôrto, Isaac e Porras (2002) afirmam que algumas características são comuns aos efluentes gerados, como por exemplo a lenta biodegradabilidade, a elevada presença de sais dissolvidos e de corantes sintéticos, o alto teor de detergentes e a presença de substâncias tóxicas, visto que essas características dificultam o tratamento dos despejos têxteis, principalmente quando são empregados tratamentos biológicos.

O processamento têxtil pode ser basicamente resumido em fiação, tecelagem e acabamento, sendo que os efluentes são formados apenas na engomagem e nos diversos setores de acabamento (BELTRAME, 2000). A seguir, são apresentadas, resumidamente, as etapas de beneficiamento têxtil, bem como os reagentes nelas usados, que contribuem para a geração do efluente final:

- Desengomagem: visa a remoção da goma, aplicada aos fios para aumentar sua resistência mecânica e resistir aos esforços nos teares, resultando em um tecido amis encorpado e com um melhor estiramento na confecção (FREITAS,2002). Caso a engomagem seja feita com produtos solúveis, como a carboximetilcelulose, carboximetilamido, poliacrilatos ou álcool polivinílico, a simples lavagem do tecido com tensoativos eliminará a goma, junto com outros resíduos como graxas, ceras e gorduras; se a goma utilizada tem

base amilácea, esta pode ser eliminada pela degradação enzimática de amilases, obtendo resultados muito eficientes, contudo, elevando a demanda biológica de oxigênio (DBO) do efluente (BELTRAME, 2000);

- Purga: o processo de purga é responsável pela remoção das impurezas naturais das fibras celulósicas (ceras, gorduras, pectinas e sais minerais) e óleos lubrificantes ou agentes que possam prejudicar a uniformidade de umectação nas etapas posteriores. A remoção é feita através de um cozimento alcalino, com uma solução de hidróxido de sódio de 10 a 50 g/L em presença de detergente com bom poder dispersante (BELTRAME, 2000);
- Alveamento e Branqueamento: o alveamento é uma operação indicada para eliminar a pigmentação amarelada das fibras a fim de preparar o substrato têxtil para os tratamentos subsequentes, como tingimento ou estampagem. Essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras. Vários tipos diferentes de produtos químicos são usados como alvejantes, como peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio. No branqueamento, são utilizadas soluções de hipoclorito e cloro ativo em meio básico, seguidos de enxágue, neutralização e tratamento com redutor (bissulfito de sódio) ou oxidante (peróxido de hidrogênio), equivalentes a um segundo branqueamento (BELTRAME, 2000; FREITAS, 2002).
- Tingimento: operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis, mediante a saturação dos mesmos com uma solução corante (RIBEIRO, 2010); os materiais são tingidos utilizando uma ampla gama de corantes, técnicas e equipamentos, por meio de processos contínuos ou em batelada, sendo a etapa mais complexa dentre as operações de beneficiamento, devido justamente à grande variedade de produtos corantes e auxiliares (igualizantes, auxiliares, tensoativos, umectantes, etc.) utilizados. Para tanto, os corantes têxteis são abordados mais detalhadamente na seção a seguir, visto a importância dos mesmos na proposta deste trabalho.



### 3.1.2 Corantes Têxteis

Os corantes, por definição, são compostos químicos que podem ser fixados a um material qualquer, de forma mais ou menos permanente, e que produz na mente humana a sensação visual de uma dada cor (MORAES, 2010). São amplamente utilizados na Indústria Têxtil, sendo incorporados às fibras durante o processo de tingimento.

Alcantara e Daltin (1995) caracterizam que, de modo geral, o tingimento deve atender às exigências de afinidade corante-fibra, uniformidade de coloração, resistência a processos desbotadores como lavagens, transpiração, luz, entre outros, e economia, não excedendo as quantidades necessárias do próprio corante, auxiliares e tempo de realização desta etapa.

Guaratini e Zanoni (2000) afirmam ainda que a fixação do corante à fibra têxtil geralmente ocorre em meio aquoso e pode envolver, basicamente, quatro tipos de interações:

- Interações iônicas, nas quais as moléculas das fibras interagem com a carga iônica do corante, características de fibras como lãs, sedas e poliamidas;
- Interações de Van der Waals, baseados nas interações a níveis de orbitais das moléculas da fibra e do corante, por um processo de afinidade. Ocorrente na tintura de lã e poliéster com corantes de alta afinidade celulósica;
- Interações de Hidrogênio, com tinturas provenientes de ligações de átomos de hidrogênio com os pares de elétrons livres de átomos da fibra, comuns em lã, seda e fibras sintéticas, como acetato de celulose;
- Interações covalentes, resultados da ligação entre o grupo eletrofílico presente nas moléculas de corante e nos resíduos nucleofílicos da fibra, como acontece com tinturas de fibras de algodão.

Os corantes têxteis apresentam em sua estrutura molecular um grupo cromóforo, que confere cor à fibra têxtil devido à presença de grupamentos químicos determinados. Os principais grupos cromóforos do corante são os grupos azo (-N=N-), carbonila (C=O), metino (-CH=) e nitro (NO<sub>2</sub>); os grupos auxiliares como os

auxocromos promovem a afinidade pela fibra têxtil, natural ou sintética. Como grupos auxocromos, podem ser citados a hidroxila (OH), os grupos amino ( $\text{NR}_2$ ), metila ( $-\text{CH}_3$ ), e metoxila ( $-\text{OCH}_3$ ) (GUARATINI e ZANONI, 2000; ILHA, 2004; MORAES, 2010; NEEDLES, 1986).

Quanto à classificação dos corantes, a mais utilizada é aquela que leva em consideração a estrutura química, descrita por Guaratini e Zanoni (2000), onde os tipos de corante são, principalmente:

- Corantes reativos: são corantes solúveis em água, e possuem um grupo eletrofílico capaz de se ligar covalentemente com grupamentos hidroxila de fibras celulósicas, grupamentos amino de poliamidas, e também hidroxilas ou tióis de fibras proteicas; este grupo reativo confere maior estabilidade nas ligações, se comparados a outros tipos de corantes. As funções predominantes nos corantes reativos são azo e antraquinona, como grupos cromóforos e as funções clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. (ALCÂNTARA E DALTIM, 1996; MORAES, 2010; RIBEIRO, 2010; UEDA, 2006);
- Corantes Diretos: essa classe é utilizada no tingimento de fibras celulósicas, como algodão e viscose, nas quais são fixados por meio de interações de Van der Waals. São corantes solúveis, cuja afinidade pode ser aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na conformação da molécula, ou pela dupla ligação conjugada, que aumenta a adsorção do corante pela fibra. Os principais corantes dessa classe apresentam mais de um grupamento azo (díazo ou triazo), ou pré-transformados em complexos metálicos. Possuem alto grau de exaustão durante a aplicação, que resulta numa diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito. (RIBEIRO, 2010; UEDA, 2006);
- Corantes Azóicos: esses corantes apresentam alta variabilidade de cores, e são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, a partir da aplicação de naftol e uma base diazotada (ALCÂNTARA E DALTIM, 1996) sobre o material têxtil. Ao fim deste processo, obtêm-se um tingimento com alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e a umidade. Podem ser obtidas sobre as fibras vegetais, a seda natural, a viscose e a poliamida;

- Corantes ao Enxofre: São insolúveis em água. São aplicados após solubilização com sulfureto de sódio. Após a montagem são oxidados convertendo-se nos corantes insolúveis originais. São ideais para fibras celulósicas na obtenção de cores intensas (FREITAS, 2002).
- Corantes dispersivos: Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Geralmente o processo ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que estabilizam a suspensão do corante facilitando o seu contato com a fibra. Este tipo de corante é muito utilizado no tingimento de fibras químicas, como: nylon, poliéster e poliacrilonitrila (UEDA, 2006).

Além destes, existem ainda outras classes de corantes, como os corantes ao enxofre, corantes pré-metalizados, corantes ácidos, corantes à cuba, corantes branqueadores e corantes naturais, além de pigmentos.

Hassemer e Sens (2002) apontam ainda que a cor seria uma das características mais notórias do efluente têxtil, associada principalmente aos corantes solúveis utilizados no tingimento. Os mesmos são adsorvidos às fibras em quantidades insignificantes e, portanto, aportam nas estações de tratamento, onde mesmo em menores concentrações que muitos outros produtos químicos, conferem coloração aparente ao efluente.

### 3.1.3 A Produção de Efluentes na Indústria Têxtil

A Indústria Têxtil atua hoje como um segmento de grande importância na economia local e mundial, e, além disso, destaca-se também pela grande demanda de recursos hídricos em seu processo produtivo. Dados da ABIT (2005 apud UEDA 2006) quantificam o consumo de água em cerca de 150 L por quilo de tecido produzido, resultando em um grande volume de efluentes a serem adequadamente tratados no final do processo; Machado (2006) considera que, apenas no processo de tingimento, são produzidos 35 L de efluentes por quilo de substrato tingido.

O efluente final produzido é de difícil tratamento e seu reuso é limitado, uma vez que é formado por uma complexa mistura de diversos contaminantes, em concentrações diversas que variam de acordo com a preparação do tingimento, além da alta estabilidade química e fotolítica dos corantes sintéticos, que dificultam ainda mais a etapa de tratamento (UEDA, 2006).

Por outro lado, economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem. A escassez dos recursos hídricos, e a sua utilização de forma desordenada estão entre as principais preocupações dos líderes internacionais desde o início da década de 1990, sendo o seu principal manifesto o Capítulo 18 da agenda 21, estabelecida durante a Eco-92, no Rio de Janeiro (CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE O MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO, 1992).

Em geral, os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, adsorção em carvão ativado, e processos de coagulação e floculação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Estes sistemas apresentam uma eficiência relativamente alta, permitindo a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), mas mostrando-se ineficiente na remoção de cor das correntes aquosas (RIBEIRO et al, 2010; UEDA, 2006).

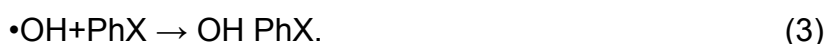
Diante desse panorama e da necessidade de procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes têxteis, várias alternativas envolvendo processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo avaliadas, devido à capacidade de destruição dos poluentes, e não apenas de transferência de fase, podendo ser aplicados visando principalmente a mineralização completa de poluentes orgânicos ou a formação de intermediários biodegradáveis (RIBEIRO, 2010).

### 3.2 A TECNOLOGIA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical apresenta alto poder oxi-

dante ( $E^{\circ}\text{HO}\cdot/\text{HO}^- \sim +2,8\text{V}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos. Sua eficiência nesse processo deve-se principalmente a fatores termodinâmicos, como o elevado potencial de redução do radical hidroxila e fatores cinéticos, como a elevada velocidade das reações radicalares (MORAIS, 2005).

A degradação de moléculas orgânicas através da geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  dá-se pela seguinte sequência de reações, que seguem mecanismos de abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, respectivamente, nas equações de (1) a (3) (ARRUDA, 2011; MORAIS, 2005):



Os radicais hidroxil podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), e radiação ultravioleta (UV). São denominados como processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As principais vantagens da aplicação dos POAs são: mineralização do poluente, não somente o transfere de fase; são usados para compostos refratários a outros tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pós ou pré-tratamento); tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos (RIBEIRO, 2010).

Os POAs ainda são classificados dependendo da fase em que se encontra o oxidante, sendo os que utilizam semicondutores sólidos como catalisadores para

absorver a luz UV e gerar o oxidante são chamados heterogêneos, enquanto os demais processos são chamados homogêneos.

### 3.3 FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM SISTEMAS HETEROGÊNEOS

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em 1983, quando foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de  $\text{TiO}_2$  (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Pertencendo à classe dos POAs, a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ou  $\text{CdS}$ , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “*band gap*” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Segundo Nogueira e Jardim (1998), a foto-oxidação catalítica heterogênea tem ganhado destaque por ser uma técnica sustentável, em razão da grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos passíveis de degradação, e por minimizar a geração de resíduos sólidos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente permite identificar os pontos mais críticos e, conseqüentemente, a ação mais adequada e efetiva em seu tratamento. Com a finalidade de conhecer as propriedades e características do efluente, e principalmente comprovar a efetividade do tratamento aplicado, foram aferidos os parâmetros de pH, cor, turbidez, DQO, DBO (apenas efluente bruto) e comprimento de onda de máxima absorvância para o efluente, antes e após o tratamento, conforme as metodologias descritas a seguir. Justifica-se a análise apenas da demanda química de oxigênio para o efluente tratado pela maior influência que a medida apresenta, uma vez que foi estudado um efluente sintético.

#### 4.1.1 Determinação do Potencial de Hidrogênio (pH)

O pH refere-se ao grau de acidez ou basicidade da amostra. A determinação deste parâmetro foi realizada em um pHmetro digital TEKNA T-1000, de acordo com a metodologia especificada no manual do aparelho.

#### 4.1.2 Determinação da Cor

A cor no efluente têxtil se deve a presença de corantes hidrolisados e de outros materiais dissolvidos e em suspensão. A determinação da cor do efluente têxtil foi realizada a partir de colorímetro digital Aquacolor Cor, obtendo-se os resultados em unidade de cor (uC).

#### 4.1.3 Determinação da Turbidez

A turbidez, de acordo com Von Sperling (1996), é caracterizada pela presença de sólidos em suspensão, decantáveis ou não, de natureza orgânica ou inorgânica.

A medida de turbidez foi realizada em um turbidímetro digital PoliControl AP2000, de acordo com a metodologia especificada pelo fabricante, aferida em escala NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

#### 4.1.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada para medição da DQO é baseada na descrita em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995), que utiliza o método de digestão com dicromato de potássio em sistema aberto, com determinação por volumetria de oxidação redução deste reagente.

Em um balão de boca esmerilhada de 250,0 mL, adicionar 20 mL de amostra, 10,0 mL de solução de dicromato de potássio e 30,0 mL de solução de sulfato de prata/ácido sulfúrico/sulfato de mercúrio. Efetua-se a digestão em refluxo a 180°C durante 2 horas, aguardando-se o resfriamento e efetuar a titulação do dicromato com sulfato ferroso amoniacal. Padroniza-se então o sulfato ferroso amoniacal com um padrão de dicromato de potássio, usando a mesma técnica com ácido sulfúrico.

#### 4.1.5 Determinação da demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A metodologia utilizada para determinação da DBO consiste na digestão biológica da amostra em estufa a 25°C por cinco dias, com adição de algumas soluções, como tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico.

#### 4.1.6 Determinação do Comprimento de Onda de Máxima Absorbância



Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorbância de cada efluente utilizado no trabalho, procedeu-se a varredura espectrofotométrica no equipamento PerkinElmer, modelo Lambda 750 (Espectrofotômetro UV/VIS/NIR). Após a construção do gráfico com os valores obtidos pela varredura, determinou-se o comprimento de onda de máxima absorbância e calculou-se a descoloração do efluente por meio da Equação 5, utilizada por Ribeiro (2010).

$$\text{Descoloração (\%)} = [(Abs_i - Abs_f) \cdot 100] / Abs_i \quad \text{Equação (5)}$$

Em que:

$Abs_i$  = Absorbância do efluente antes do tratamento;

$Abs_f$  = Absorbância do efluente após o tratamento.

#### 4.2 REATOR E FOTOCATALISADOR

Para realização dos ensaios do processo fotoquímico, utilizou-se um reator construído a partir de uma caixa térmica, com adaptação de um circuito que permite o uso de lâmpadas ultravioleta. Um conjunto de quatro lâmpadas, com potência individual de 15 W, foi instalado na parte superior do reator.



Figura 1 – Componentes do reator fotocatalítico utilizado neste trabalho.

### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Segundo Ueda (2006), esquemas fatoriais envolvem a combinação entre os níveis de dois ou mais fatores, que são variáveis independentes que se pretendem estudar, enquanto os níveis são fixados de acordo com o interesse do pesquisador; se todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator estão presentes, o esquema fatorial é considerado completo.

Através do planejamento fatorial completo, foram estudados os efeitos de variáveis experimentais relevantes (pH, tempo de reação, radiação UV e concentração de catalisador) na eficiência do processo de degradação fotocatalítica do efluente, conforme a metodologia utilizada por Ueda (2006). O sistema de planejamento fatorial utilizado foi  $2^4$  (quatro fatores), com dois níveis e um ponto central para cada fator (+1, -1 e 0). Os valores atribuídos para os níveis de cada fator são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Variáveis e Níveis do Planejamento Experimental Fatorial.**

Parâmetro	Níveis		
	-1	0	+1
pH	2	4	6
Tempo de reação (h)	1	2,5	4
Potência da lâmpada UV (W)	30	60	60
Concentração de catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,5	1	1,5

O planejamento experimental com as especificações dos ensaios realizados, na Tabela 2. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, repetindo um ensaio de ponto central a cada quatro ensaios que utilizavam os outros; as respostas analíticas eram níveis. A partir dos resultados dos ensaios, foram analisadas as respostas de pH final, turbidez e a porcentagem de descoloração em relação ao efluente bruto.

Tabela 2 – Planejamento Experimental Fatorial, Níveis e Pontos Centrais.

Ensaio	pH	Tempo (h)	Potência Lâmpada (W)	Conc. Catalisador (g L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	0	0	0	0
6	-1	-1	+1	-1
7	+1	-1	+1	-1
8	-1	+1	+1	-1
9	+1	+1	+1	-1
10	0	0	0	0
11	-1	-1	-1	+1
12	+1	-1	-1	+1
13	-1	+1	-1	+1
14	+1	+1	-1	+1
15	0	0	0	0
16	-1	-1	+1	+1
17	+1	-1	+1	+1
18	-1	+1	+1	+1
19	+1	+1	+1	+1
20	0	0	0	0

Os resultados obtidos para as respostas analíticas foram submetidos a um tratamento estatístico com o *software* Statistica versão 7.0 (Stasoft®), onde foram realizadas:

- Análise de Regressão: através de ajustes estatísticos, permite estudar a relação entre as variáveis dependentes e a variável independente através da equação de regressão, conhecer a influência de cada variável na resposta analítica de maneira independente (termo linear) ou em combinações (termo quadrático) e prever a variável dependente, em função das demais (BARBETTA, 2001 apud UEDA, 2006);
- Análise do Método de Superfície de Resposta: avalia questões como a influência de um resultado sobre um grupo de variáveis; os conjuntos de variáveis que forneçam resultados satisfatórios às especificações de determinado produto ou processo; os conjuntos de variáveis que fornecerão respostas má-

ximas ou mínimas; além de constituir uma forma de fácil entendimento e apresentação dos resultados (BOX et al., 1978 apud UEDA 2006).

#### 4.4 ENSAIOS DE FOTOXIDAÇÃO

Inicialmente, um volume de 400 mL de efluente era transferido para um béquer de 500 mL; em seguida, com auxílio de um pHmetro, o pH inicial do efluente era ajustado com soluções 10% de  $H_2SO_4$  e NaOH, conforme a necessidade de diminuição ou elevação do mesmo, de acordo com o ensaio a ser reproduzido. De maneira similar, em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220), aferia-se a massa do catalisador  $TiO_2$  correspondente à especificação do ensaio.

Para promover a homogeneização do catalisador ao efluente, o béquer era levado para agitação por aproximadamente cinco minutos e, por fim, levado ao reator, onde permanecia isolado, submetido à radiação UV e à agitação constante, promovida pela bomba de ar instalada no interior do reator. A bomba possui mangueira, inserida dentro do béquer, e a injeção de ar permite a turbulência no sistema, mantendo assim o catalisador em suspensão durante o tempo de ensaio. Para evitar a dissipação de radiação e interferências do meio externo, fechava-se o reator ao início dos ensaios, assim que as lâmpadas eram ligadas.

Nos experimentos realizados, foi escolhido o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como catalisador, da marca comercial Aldrich, devido à sua eficiência em processos fotocatalíticos em estudos de degradação de compostos anteriormente publicados (CERVANTES, ZAIA e SANTANA, 2009; KIM e PARKER, 2007; MORAIS, 2005; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O  $TiO_2$  pode ainda ser usado em forma de suspensão na solução (lama) ou aderido à superfície do reator (suportado) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Para o presente trabalho, optou-se por utilizar o catalisador em suspensão, pois segundo Vohra e Davis (1993), os sistemas em suspensão mais eficientes se comparados aos suportados, pois, uma vez que as partículas do catalisador encontram-se espalhadas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais  $\bullet OH$  e os compostos químicos da solução diminui.

Ao fim do tempo de reação, logo após a retirada do béquer do reator, o pH final do efluente era aferido e então, tomava-se uma pequena alíquota do mesmo em um frasco recoberto com papel laminado, a fim de evitar que a radiação UV natural continuasse catalisando reações radicalares, causando interferência no resultado final. Os frascos eram armazenados sob refrigeração e, após a realização de todos os experimentos, analisou-se os parâmetros de turbidez e porcentagem de descoloração dos mesmos.

A análise de DQO seria então realizada após o tratamento estatístico das respostas analíticas, uma vez que o conjunto dos melhores níveis para cada fator fosse definido. Foram consideradas as condições mais eficientes àquelas que tiveram maior significância para a descoloração do efluente final, com relação ao bruto. Assim, o experimento que combinasse os melhores parâmetros seria repetido, dessa vez em triplicata, bem como a posterior análise de DBO; o pH, a turbidez, a porcentagem de descoloração e dessa vez a cor também foram analisadas para os experimentos replicados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

A coleta do efluente foi realizada junto à Lavanderia Dinâmica, localizada no município de Maringá (PR). No dia da coleta, haviam sido realizados os seguintes processos na lavanderia: purga, desengomagem, alvejamento, branqueamento, clareamento, estonagem (“*stone washed*”), sobretingimento e tingimento com corantes reativos, diretos e sulfurosos, aplicação de resinas e pigmentos, pincelado, used e amaciamento.

Dessa forma, devido aos produtos químicos aplicados no processamento, espera-se ter na composição desses efluentes moléculas de corantes de diferentes classes, cloro, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, metabissulfito de sódio, desengomantes, enzimas ácidas, branqueadores ópticos, umectantes, sequestrantes, igualizantes, dispersantes, redutores, amaciantes, peróxido de hidrogênio e detergentes.

Ribeiro (2010) afirma que a diversidade dos processos realizados por lavanderias, aliados à utilização de corantes reativos leva ao emprego de uma ampla gama de produtos químicos, devido ao grupamento azo presente na molécula, elevando assim a complexidade dos efluentes gerados e, conseqüentemente, a dificuldade no tratamento de tais efluentes, conferindo além de forte coloração, alto potencial poluidor, com possível atividade carcinogênica e mutagênica.

Segundo a Resolução nº 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que estabelece os parâmetros para a classificação dos corpos hídricos, o estado do Paraná possui a maior parte de seus rios enquadrados na Classe 2; dessa forma, para fins comparativos, adotou-se os limites de descarte de poluentes estabelecido para essa classificação.

Os resultados obtidos na caracterização do efluente bruto submetido ao processo de foto-oxidação catalítica são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Análises de Caracterização do Efluente Bruto**

PARÂMETRO	UNIDADE	EFLUENTE	CONAMA/ IAP
pH	-	7,1	6,0 – 9,0
Cor	uC	922	< 75
Turbidez	NTU	193	100
Comprimento de onda de máxima absorvância do efluente	Nm	658	-
Absorvância	-	0,423	-
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	340,2	220
DBO	mg.L <sup>-1</sup>	81,3	50
DQO/DBO	-	4,18	-

O único parâmetro adequado aos limites de descarte estabelecidos pela Resolução foi o pH, cujos limites são entre 6 e 9. Com relação à cor do efluente, a legislação não permite a presença de corantes de fontes antrópicas que não possam ser removidos em processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais; além disso, para os corpos d'água enquadrados na Classe 2, a cor verdadeira não deve ultrapassar 75 mg Pt L<sup>-1</sup> (ou o mesmo valor em escala de unidade de cor). Dessa forma, é necessária a adequação da cor efluente através de um tratamento eficiente, uma vez que o valor observado na caracterização encontra-se muito acima do limite estabelecido.

Quanto à turbidez, esta é causada pelos sólidos suspensos provenientes principalmente do processo de estonagem, que utiliza pedras de argila, chamadas sinasitas na lavagem de artigos de jeans, liberando resíduos do artigo e minerais das pedras (RIBEIRO, 2010). O valor apresentado de turbidez também se encontra acima dos limites definidos pelo CONAMA.

Os valores obtidos para DQO e DBO também não atendem aos parâmetros determinados para o lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos do Instituto Ambiental do Paraná (IAP); segundo os padrões do órgão, os limites são de 200

mg L<sup>-1</sup> de DQO e 50 mg L<sup>-1</sup> de DBO para rejeitos de tinturaria, têxteis e lavanderia industrial. Os valores elevados para ambos os parâmetros sugerem a necessidade de tratamentos prévios para adequação do efluente ao descarte. O cálculo da relação DQO/DBO reafirma que tratamentos biológicos podem apresentar baixa eficiência para o efluente, devido a existência de matéria orgânica não biodegradável, uma vez que o alto índice de DBO já revela a necessidade de um processo alternativo para o tratamento de tal efluente.

## 5.2 TRATAMENTO FOTOXIDATIVO

Os resultados obtidos nos ensaios de tratamento do efluente conforme o planejamento fatorial são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Planejamento Experimental Fatorial Completo com Respostas Analíticas.**

Ensaio	pH	Tempo (h)	Potência Lâmpada (W)	Conc. Catalisador (g L <sup>-1</sup> )	Respostas		
					% remoção de cor	pH	Turbidez (NTU)
1	-1	-1	-1	-1	69,97	1,93	355
2	+1	-1	-1	-1	-395,27	6,42	>1101
3	-1	+1	-1	-1	37,59	1,5	153
4	+1	+1	-1	-1	-125,77	8	>1101
5	0	0	0	0	89,60	3,63	833
6	-1	-1	+1	-1	87,47	1,93	85,4
7	+1	-1	+1	-1	69,74	3,9	144
8	-1	+1	+1	-1	77,54	1,45	76,3
9	+1	+1	+1	-1	-108,04	7,74	341
10	0	0	0	0	70,92	4,05	610
11	-1	-1	-1	+1	42,79	2	>1101
12	+1	-1	-1	+1	-9,22	7,38	>1101
13	-1	+1	-1	+1	90,07	1,71	>1101
14	+1	+1	-1	+1	-54,85	7,22	403
15	0	0	0	0	40,19	4,54	604
16	-1	-1	+1	+1	87,23	1,7	>1101
17	+1	-1	+1	+1	-105,67	7,04	>1101
18	-1	+1	+1	+1	58,63	1,5	12,5
19	+1	+1	+1	+1	-97,87	6,4	>1101
20	0	0	0	0	89,13	2,85	380



### 5.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: DESCOLORAÇÃO

O tratamento do efluente pela técnica de fotoxidação catalítica heterogênea apresentou uma ampla faixa de variação nos resultados das respostas experimentais. Para as porcentagens de remoção de cor do efluente, resposta de maior interesse para o estudo, alguns resultados apresentaram aumento na cor aparente do efluente (resultados menores que zero). O aumento no valor da cor implica que a absorvância lida para o efluente tratado foi ainda maior que a absorvância do efluente bruto. Entretanto, muitos resultados apresentam valores significativos, chegando a uma eficiência de até 90% de descoloração, como no Ensaio 13. Torna-se difícil dizer quais das variáveis do processo possui maior influência sobre a descoloração do efluente, considerando-se apenas para a grande variabilidade de resultados relacionados aos diferentes ensaios realizados.

Para tanto, os resultados análise de regressão, são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção de Cor do Efluente**

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(9)	p-valor	Limite de Confiança -90, %	Limite de Confiança +90, %
Intercepto	0,709	22,39535	0,03167	0,975428	-40,344	41,7624
<b>pH Inicial</b>	<b>-172,281</b>	<b>50,07752</b>	<b>-3,44029</b>	<b>0,007387</b>	<b>-264,079</b>	<b>-80,4836</b>
Tempo	3,783	50,07752	0,07553	0,941443	-88,015	95,5802
Potência UV	51,714	50,07752	1,03268	0,328705	-40,084	143,5117
Massa Catalisador	37,234	50,07752	0,74353	0,476123	-54,564	129,0318
pH x Tempo	9,693	50,07752	0,19355	0,850823	-82,105	101,4904
pH x Potência	34,102	50,07752	0,68098	0,513024	-57,696	125,8994
pH x Massa	35,697	50,07752	0,71284	0,494009	-56,100	127,4951
Tempo x Potência	-55,910	50,07752	-1,11647	0,293139	-147,708	35,8876
Tempo x Massa	-8,570	50,07752	-0,17113	0,867908	-100,367	83,2280
Potência x Massa	-83,333	50,07752	-1,66409	0,130453	-175,131	8,4644

Verifica-se que, para 90% de significância, apenas o termo linear correspondente ao pH inicial foi significativo. Assim sendo, pode-se afirmar que a porcentagem de descoloração do efluente é tanto maior quando menor o valor de pH. Para as demais variáveis, nenhum dos termos, lineares ou quadráticos, se mostram estatisticamente significativos.

Em seu estudo sobre a influência dos parâmetros de operação na fotodegradação de azo corantes, com o uso de catalisador  $\text{TiO}_2$ , Clausen e Takashima (2007) explicam que o pH é um dos parâmetros mais relevantes no processo fotocatalítico, pois as propriedades da superfície do catalisador e a estrutura do substrato podem ser afetadas, alterando a eficiência da fotocatalise.

Para definição dos conjuntos de variáveis que fornecem as respostas máximas para a porcentagem de descoloração do efluente, utilizou-se o Método de Superfície de Resposta, representado nas Figuras 2, 3 e 4. Analisando em conjunto os resultados da Regressão e das Superfícies de resposta, é possível observar com maior clareza a influência que os parâmetros exercem na resposta analítica.

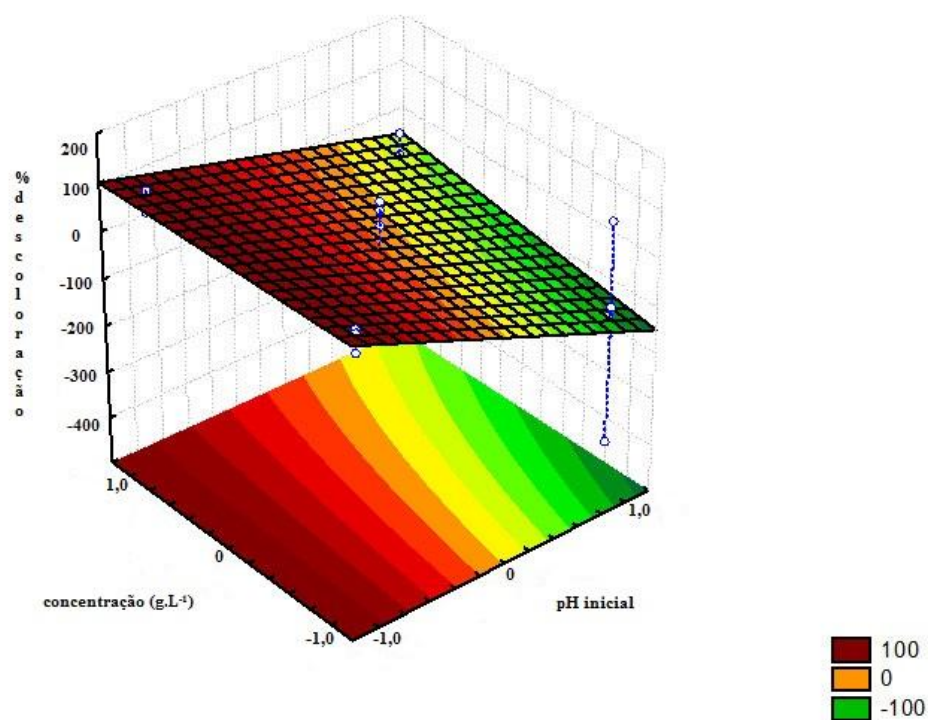
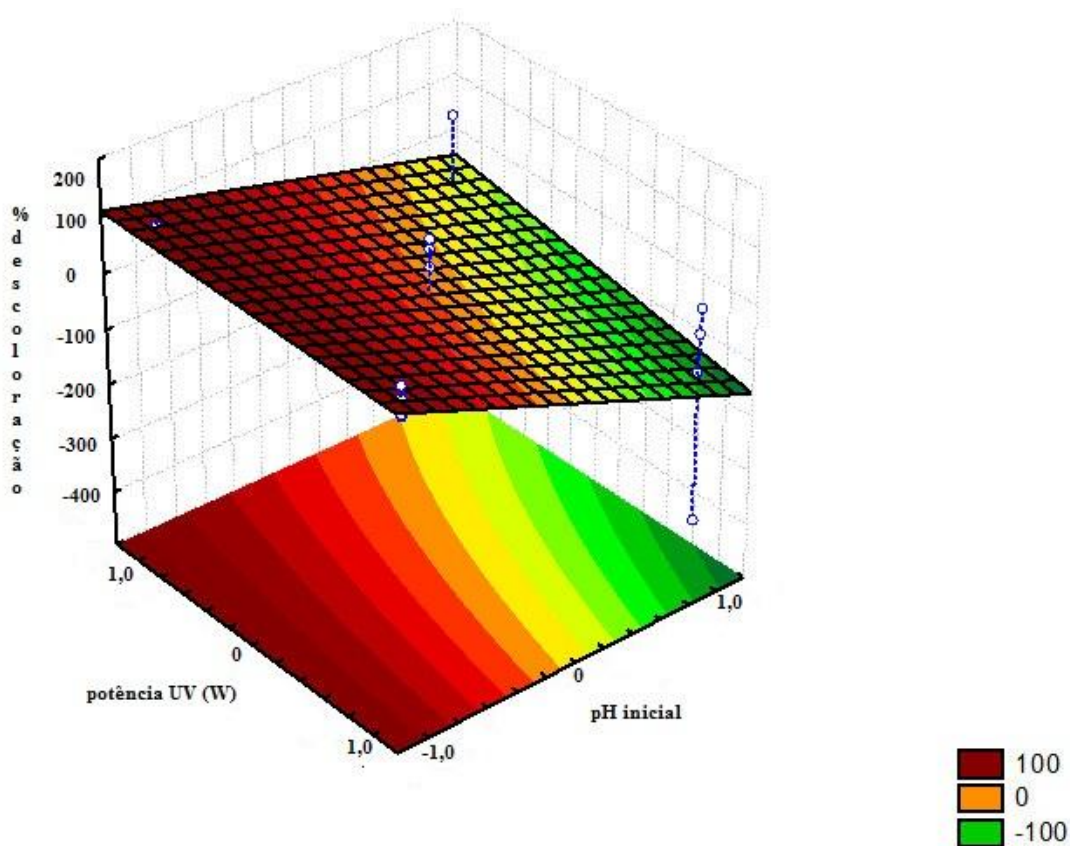


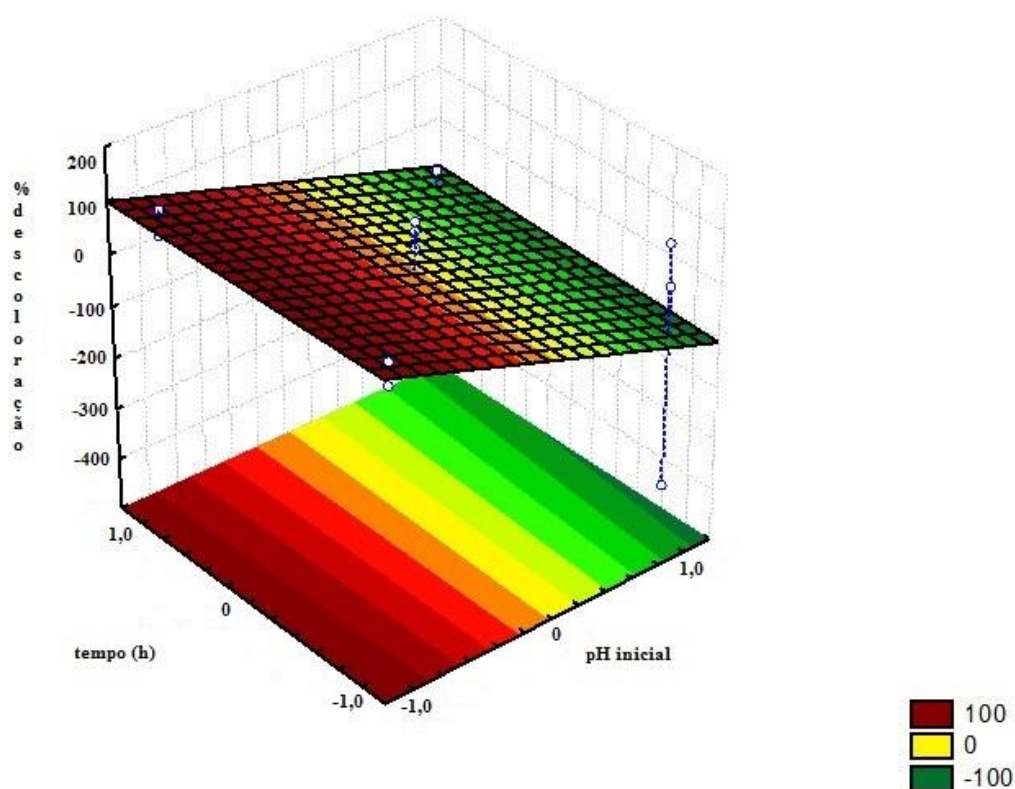
Figura 2 – Superfície de Resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em g/L.

Pela Figura 2, percebe-se a relação já citada entre os valores de pH e a porcentagem de remoção de cor do efluente. Ao passo que aproximamos o pH do maior nível adotado no planejamento (quando o mesmo assume o valor 6,0), a eficiência da descoloração diminui notavelmente; para a concentração de catalisador, não são observadas grandes variações para descoloração nos níveis como um todo, comprovando que o fator não possui significância na resposta analisada.



**Figura 3 - Superfície de Resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência da radiação UV, em W.**

Na Figura 3, que relaciona o binômio pH inicial e potência da radiação UV gerada pelas lâmpadas do reator com a descoloração do efluente, têm-se que, assim como a da concentração de catalisador, o fator exerce pouca influência do mesmo sobre a remoção da cor; a mesma situação é mostrada na Figura 4, onde o fator do tempo de reação também não possui significância sobre o parâmetro de resposta.

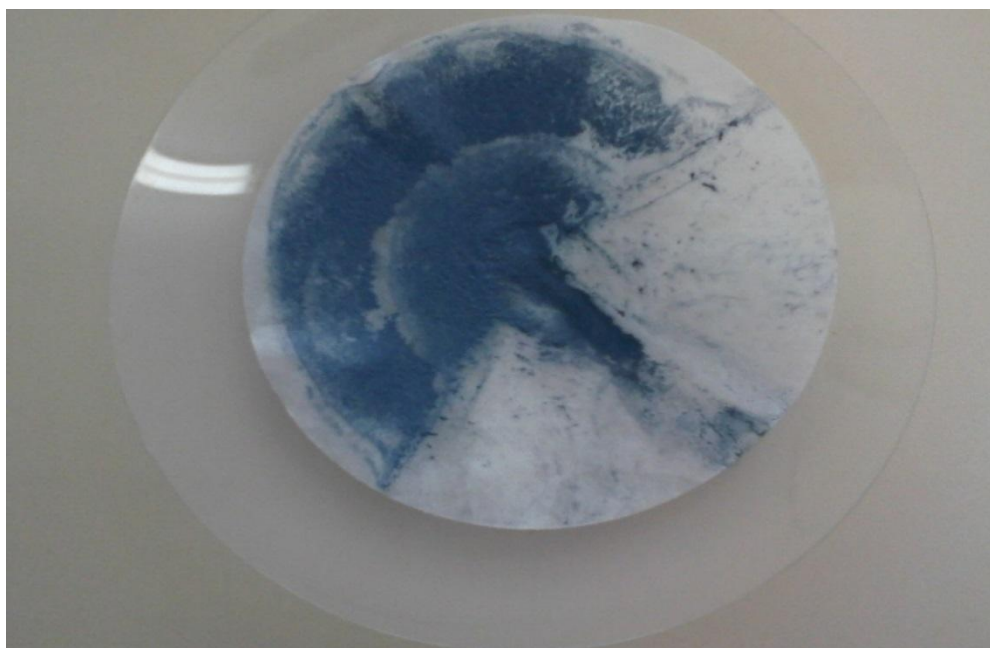


**Figura 4 - Superfície de Resposta para a porcentagem de descoloração do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo reacional, em horas.**

Diversos autores estudaram a influência do pH na descoloração de corantes e efluentes têxteis, no objetivo de degradá-los através de processos oxidativos avançados. Não é incomum, entretanto, encontrar divergências no que diz respeito à melhor condição de uso do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador: Sauer (2002), estudou a cinética de degradação de um efluente têxtil através da fotoxidação catalítica e encontrou, para a máxima atividade fotocatalítica, o valor ideal de pH igual a 6. O autor atribui este efeito à mudança na superfície do catalisador, uma vez que o ponto de carga zero do  $\text{TiO}_2$  – que determina a carga elétrica de uma superfície sólida em meio aquoso – é próximo a esse pH, e também a relação da constante de dissociação ácida do corante.

Em seu trabalho, Sauer (2002) menciona ainda que, em condições de acidez, o corante é fortemente adsorvido sobre as partículas do  $\text{TiO}_2$  devido à sua atração eletrostática positiva com o corante ionizado. Este fenômeno é observado a olho nu, pois o catalisador, inicialmente branco, adquire a cor aparente do efluente. Para

o autor, e também para o presente trabalho, o catalisador tornou-se azul, misturado ao lodo resultante do processo, como visto na Figura 5.



**Figura 5 – Lodo gerado pelo processo de degradação fotocatalítica do efluente**

Em seu trabalho sobre a aplicação de POAs em corantes sintéticos (produzido com os remanzóis Alaranjado Remazol 3R, Amarelo Ouro Remazol RNL, Preto Remazol B e Remazol Red RB-133) utilizando catalisador suportado, Cervantes, Zaia e Santana (2009), que prepararam filmes particulados de  $\text{TiO}_2$  sobre Ti, utilizou o pH de 3,55 para a realização de seus experimentos, obtendo resultados de até 81% de descoloração do corante.

A degradação de chorume através de diversos POAs, isolados e integrados, foi estudado por Morais (2005). Para o tratamento fotocatalítico utilizando UV/ $\text{TiO}_2$ , foi obtida uma eficiência de 49,2% na remoção da cor, em condições básicas em que o pH era 8,1, natural da matriz de chorume; integrando a degradação fotocatalítica com o tratamento biológico por lodos ativados, a eficiência na remoção de cor era otimizada para 70,9%.

Em suma, observa-se que o pH é um dos parâmetros mais importantes na eficiência do processo fotocatalítico. Contudo, a comparação de resultados obtidos entre os estudos publicados na literatura torna-se difícil, devido à disparidade dos

dados encontrados nos mesmos. Muitos fatores, como a natureza do efluente, o método de utilização do catalisador, as diferenças nos reatores e nas fontes de radiação empregados no processo, além dos parâmetros variados na execução dos experimentos, acabam trazendo ao processo características muito particulares. Assim, os resultados obtidos para cada um podem variar, independentes da similaridade entre os processos estudados.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: PH

Avaliando as respostas de pH final, observam-se variações do mesmo em relação ao pH inicial, apesar de também haver ligeiras variações na resposta final de ensaios do mesmo nível. Entretanto, como é mostrado na Tabela 6, com valores de  $p < 0,05$ , a única variável influente na resposta de pH final é o próprio pH inicial.

**Tabela 6 – Coeficientes de Regressão para Resposta de pH Final**

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(9)	p-valor	Limite de Confiança -90,%	Limite de Confiança +90,%
Intercepto	4,144500	0,188621	21,97259	0,000000	3,71781	4,571191
pH Inicial	5,047500	0,421770	11,96742	0,000001	4,09339	6,001611
Tempo	0,402500	0,421770	0,95431	0,364853	-0,55161	1,356611
Potência UV	-0,562500	0,421770	-1,33366	0,215080	-1,51661	0,391611
Massa Catalisador	0,260000	0,421770	0,61645	0,552869	-0,69411	1,214111
pH x Tempo	0,752500	0,421770	1,78415	0,108066	-0,20161	1,706611
pH x Potência	-0,422500	0,421770	-1,00173	0,342644	-1,37661	0,531611
pH x Massa	0,235000	0,421770	0,55718	0,590993	-0,71911	1,189111
Tempo x Potência	0,227500	0,421770	0,53939	0,602702	-0,72661	1,181611
Tempo x Massa	-0,725000	0,421770	-1,71895	0,119743	-1,67911	0,229111
Potência x Massa	0,145000	0,421770	0,34379	0,738900	-0,80911	1,099111

Aumentando o p-valor para 12%, tem-se que a interação dos fatores pH inicial e tempo tornam-se significativos, assim como os fatores tempo e massa de catalisador. Em ambos os casos, a interação desses fatores é positiva, sendo assim, aumentando o pH inicial e o tempo de reação, o pH final também será aumentado; a influência na resposta analítica é a mesma, no caso de aumento do tempo junto com a massa do catalisador. Nas Figuras 6, 7 e 8, encontram-se as Análises de Superfície de Resposta correspondentes ao pH do efluente após o tratamento.

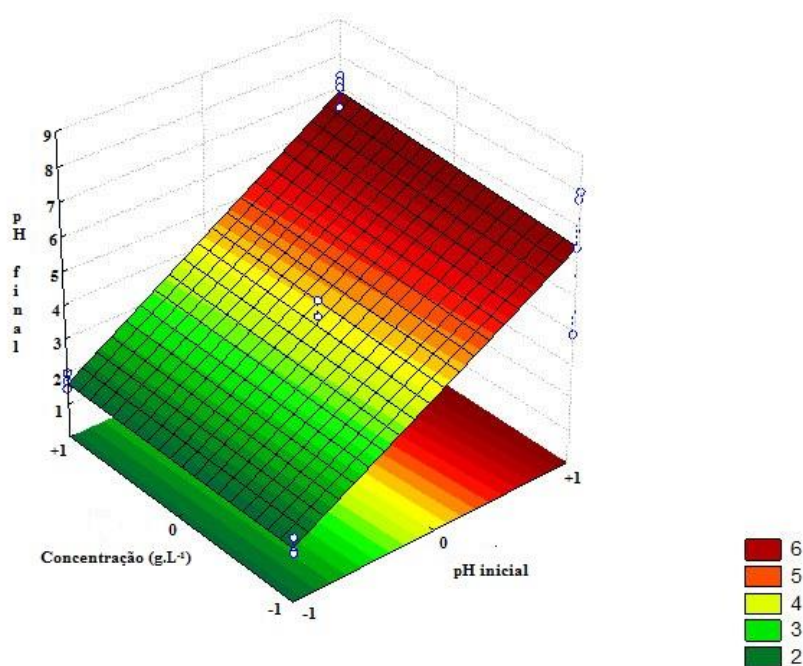


Figura 6 – Superfície de Resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em mg/L.

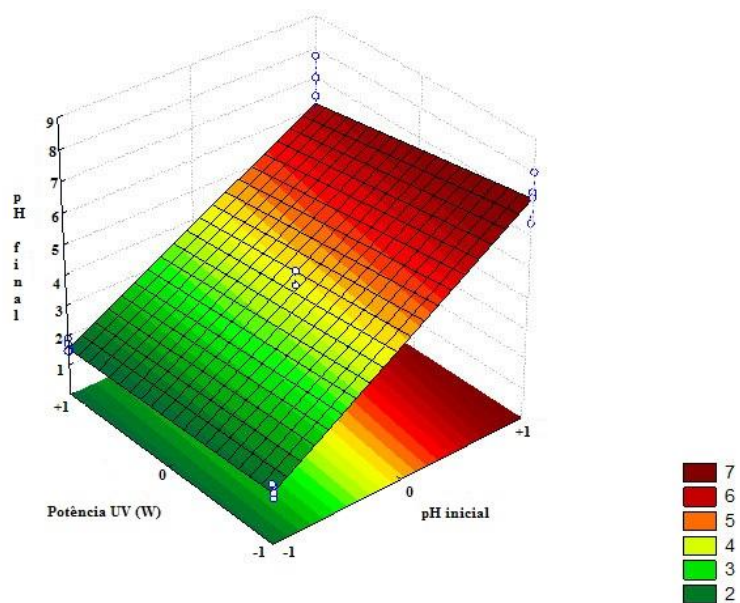


Figura 7 – Superfície de Resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência da radiação, em W.

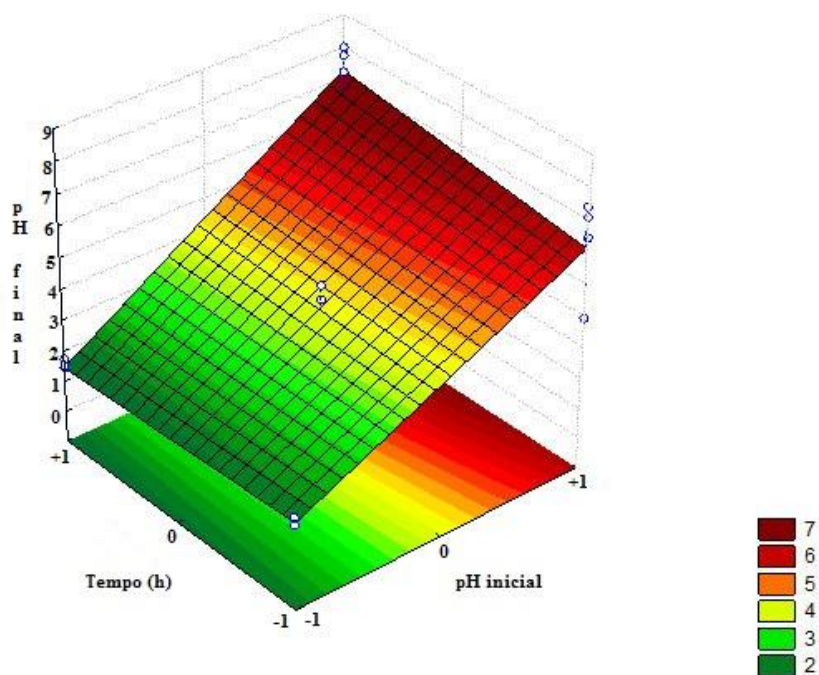


Figura 8 – Superfície de Resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo de reação, em horas.



## 5.5 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA ANALÍTICA: TURBIDEZ

Para a turbidez final do efluente, foi significativa, a 95% de significância, a concentração de catalisador no meio reacional (Tabela 7). Como o efeito dessa interação é positivo, o aumento da concentração do catalisador promove o aumento na turbidez do efluente tratado. Sauer (2002) justifica que, com o aumento da quantidade de catalisador, há também um aumento na densidade de partículas na área onde a radiação incide. Logo, o aumento exagerado na concentração de catalisador provoca maior refletância da luz e, conseqüentemente, prejudica a eficiência da fotodegradação do efluente. Além disso, deve-se considerar a agregação de partículas de  $TiO_2$  em altas concentrações, que causam um decréscimo no número de sítios ativos superficiais.

**Tabela 7 – Coeficientes de Regressão para a resposta de turbidez do efluente final**

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(9)	p-valor	Limite de Confiança -90,%	Limite de Confiança +90,%
Intercepto	640,260	80,5628	7,94734	0,000023	458,014	822,5057
pH Inicial	300,975	180,1439	1,67075	0,129108	-106,539	708,4887
Tempo	-225,075	180,1439	-1,24942	0,243027	-632,589	182,4387
Potência UV	-306,725	180,1439	-1,70267	0,122834	-714,239	100,7887
Massa Catalisador	458,100	180,1439	2,54297	0,031557	50,586	865,6137
pH x Tempo	99,825	180,1439	0,55414	0,592982	-307,689	507,3387
pH x Potência	51,975	180,1439	0,28852	0,779484	-355,539	459,4887
pH x Massa	-203,350	180,1439	-1,12882	0,288163	-610,864	204,1637
Tempo x Potência	-0,075	180,1439	-0,00042	0,999677	-407,589	407,4387
Tempo x Massa	-221,550	180,1439	-1,22985	0,249932	-629,064	185,9637
Potência x Massa	209,100	180,1439	1,16074	0,275610	-198,414	616,6137

Diminuindo a significância para 87%, tornam-se significativos os fatores lineares de pH inicial e a potência da radiação UV. Para o primeiro, aumentando o pH inicial, tem-se um aumento na turbidez final do efluente. Gálvez et al (2001) alega que o pH interfere tanto nas propriedades superficiais do catalisador, como na forma química do composto ser degradado e principalmente na tendência de floculação do catalisador – justificando, assim, o aumento na turbidez. A relação entre a potência da radiação UV e a turbidez do efluente final ocorre de maneira inversa: o aumento da radiação provoca a diminuição da turbidez final do efluente.

Nas Figuras 9, 10 e 11 encontram-se as Superfícies de Resposta para a turbidez final, relacionando as variáveis medidas com a resposta analítica.

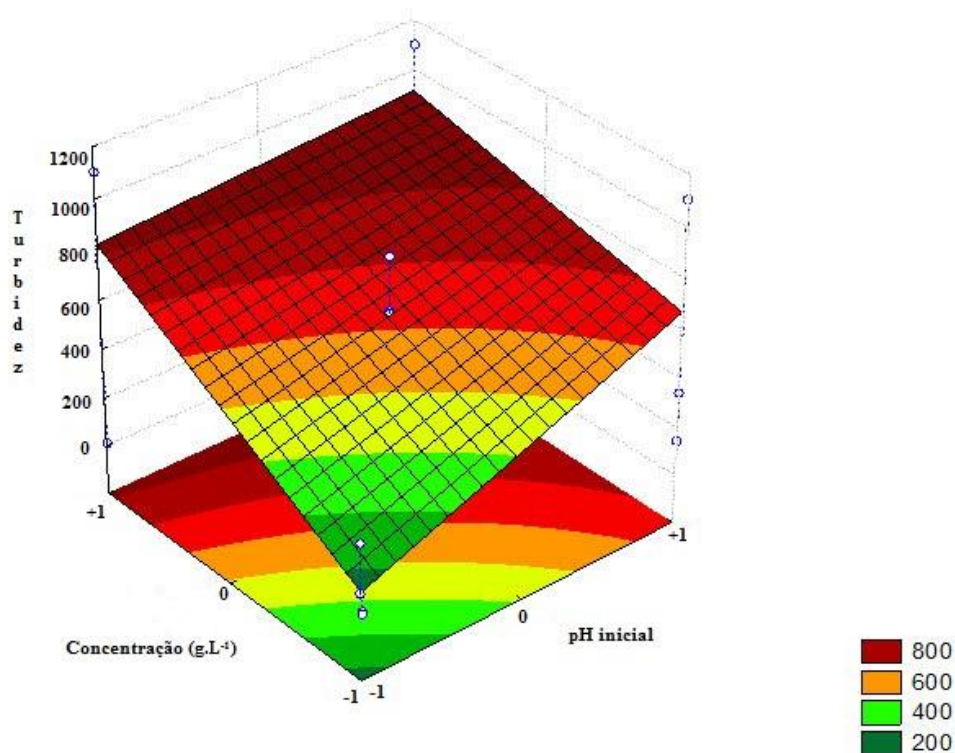


Figura 9 – Superfície de Resposta para a turbidez final do efluente têxtil em função do pH inicial e da concentração do catalisador, em g/L.

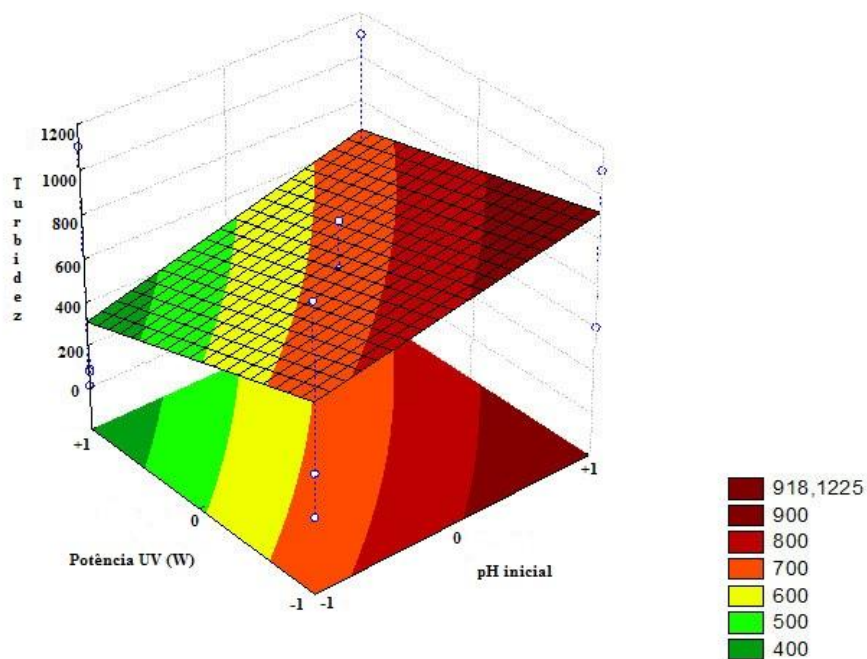


Figura 10 – Superfície de Resposta para a turbidez final do efluente têxtil em função do pH inicial e da potência de radiação UV, em W.

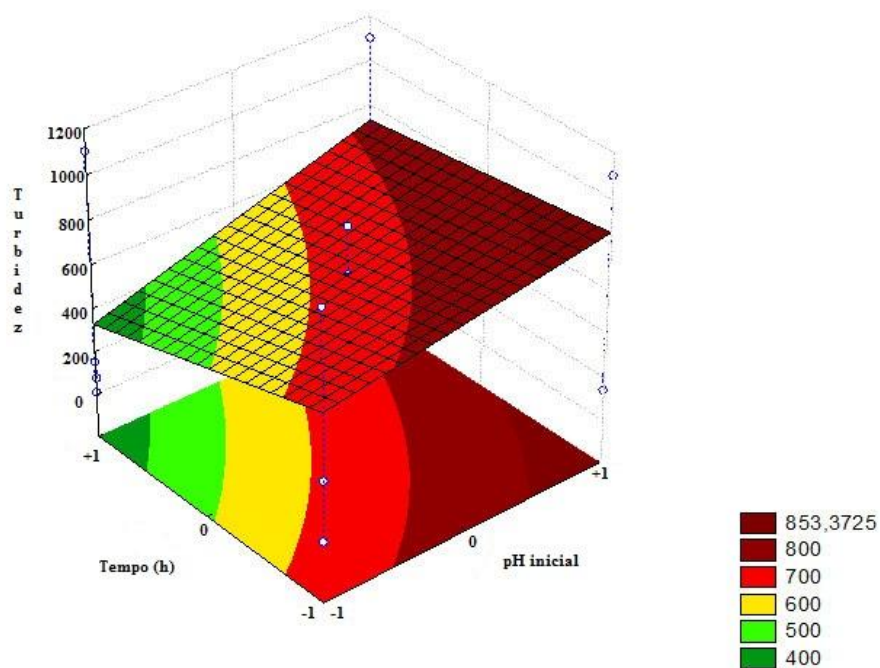


Figura 11 - Superfície de Resposta para o pH final do efluente têxtil em função do pH inicial e do tempo de reação, em horas.

## 5.6 ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS

Aliado ao planejamento fatorial, os tratamentos estatísticos realizados forneceram informações sobre a significância de cada uma das variáveis experimentais, isoladas ou combinadas, permitindo assim analisar a influência de cada uma delas nas respostas analíticas, bem como os níveis ajustados nos experimentos. O objetivo desta análise seria selecionar as variáveis significantes na resposta de interesse, e observar em qual dos níveis a mesma forneceria a resposta máxima, a fim de reproduzir o ensaio nas condições destes níveis, otimizando o tratamento.

Uma vez definida a porcentagem de remoção da cor como resposta analítica de interesse, tem-se que, para 90% de confiança, o pH inicial é o único fator significativo, e que quanto menor o valor do pH, maior a descoloração obtida para o efluente final. Por esse motivo, optou-se pelo menor valor de pH testado (nível -1); quanto às demais variáveis (tempo de reação, potência da radiação UV e massa do catalisador), que não apresentam significância na resposta de interesse, foram utilizadas também as condições do nível -1, já que estas apresentam maiores vantagens econômicas e maior simplicidade na realização do tratamento.

Dessa forma, a configuração dos níveis selecionados para cada parâmetro remete ao Ensaio 1, cuja eficiência na remoção da cor foi de aproximadamente 70%, com o pH final igual a 1,93 e a turbidez, 355 NTU; na ordem de realização dos ensaios do planejamento fatorial, sorteada de maneira aleatória para os níveis extremos, o Ensaio 1 foi o nono ensaio a ser realizado. Para a reprodução deste ensaio otimizado, o mesmo foi realizado em triplicata, nos parâmetros definidos para a máxima resposta, e de maneira similar aos feitos no planejamento fatorial. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Caracterização do Efluente Tratado pelos Parâmetros Otimizados.**

Parâmetro	Unidade de medida	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C	Média	Desvio Médio	Ensaio 1	CONAMA/IAP
pH	-	1,61	1,79	2,11	1,84	0,14	0,253	6,0 – 9,0
Cor	uC	141,5	154,3	141,8	143,86	4,22	7,305	< 75
Turbidez	NTU	74,2	110	92,7	92,3	9,05	17,903	100
% Descoloração	-	73,52	58,16	65,96	65,88	3,86	7,680	-
DQO	mg L <sup>-1</sup>	285,87	269,06	285,87	280,27	5,60	9,705	220

Os valores obtidos da realização dos ensaios otimizados apresentam alguma variação com relação a remoção da cor; entretanto, tomando-se o valor médio de 65,86% para fins de comparação, tem-se que Lacerda (2010) obteve eficiências entre 50 e 65% para a remoção de cor de efluentes têxteis brutos e efluentes de sistemas de lodos ativados, com valores de pH de 2 e 12, respectivamente, utilizando ferritas encapsuladas em  $\text{TiO}_2$  como catalisador, na presença de radiação UV artificial.

Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2006) obtiveram excelentes resultados para a degradação de resíduos de tinturarias, utilizando fotocatalise com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante auxiliar, e variando os parâmetros de maneira similar aos métodos deste trabalho, os autores atingiram a eficiência de 100% de descoloração do efluente, e ainda 92% da redução da DQO, o que indica a mineralização quase completa dos compostos orgânicos presentes no efluente, utilizando concentrações de catalisador de 0,5 g/L, pH 3, tempo de reação de 4 horas e potência da radiação UV de 400 W.

Garcia et al (2007) estudaram a fotocatalise heterogênea na presença e ausência de oxidante auxiliar, comparando a eficiência da descoloração e redução da DQO com o processo Fenton, um POA que utiliza fotocatalise homogênea utilizando íons de ferro (II) provenientes do hidróxido de ferroso, num sistema  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ , avaliado também na presença/ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A eficiência de degradação do efluente, que possuía em sua composição azo corantes, e para a redução da DQO do efluente foi, para ambos os casos, superior a 90%; para o processo Fenton atingiu eficiências de redução em torno de 80%.

Apesar dos diversos autores já citados apresentarem resultados bem sucedidos para remoção da DQO, quando se trata do ensaio otimizado, a eficiência de redução para este parâmetro é de apenas 16%; os demais parâmetros também se encontram mais altos que os limites permitidos pelas Resoluções do CONAMA e do IAP. Sendo assim, são exigidos tratamentos complementares aos efluentes tratados por este método, a fim de adequar os parâmetros de pH, cor turbidez e DQO aos padrões recomendados pelos órgãos ambientais. A aplicação de tratamentos físico-químicos, como sistemas de coagulação-floculação-filtração, ou mesmo a utilização de tratamento biológico por lodo ativado (uma vez que a nova relação DQO/DBO é

3,5 e melhora as possibilidades de aplicação deste sistema) podem ser capazes de adequar o efluente aos limites de descarte em corpos d'água.



**Figura 12 – Comparação entre o efluente antes do tratamento, a mistura do efluente com o catalisador, o efluente após o tratamento (Ensaio 13) e água destilada, da esquerda para a direita.**

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os corantes, agregados aos efluentes têxteis, caracterizam um resíduo de difícil tratamento, que carece de técnicas mais eficazes para remoção da cor, bem como para reduzir seu potencial poluidor.

O reator fotocatalítico utilizado para a experimentação mostrou-se uma opção viável e adequada para a realização de análises desta natureza.

O tratamento proposto foi eficiente na descoloração do efluente, entretanto, em relação às respostas analíticas de pH e turbidez, o mesmo mostrou-se insuficiente para adequá-las aos limites estabelecidos pelas Legislações do CONAMA e do IAP, sendo necessário compor o tratamento com outro processo, como coagulação/floculação ou lodos ativados.

Através das análises estatísticas aplicadas, foi possível relacionar os fatores significativos para a porcentagem de remoção de cor, bem como a identificação dos níveis aos quais se obtinha a resposta analítica maximizada, permitindo desta forma determinar o parâmetro de maior influência (pH inicial, para  $p > 1$ ) na otimização do processo.

Com relação ao ensaio otimizado, este apresentou boa eficiência na descoloração do efluente bruto, e foi capaz de diminuir sua carga poluidora nos parâmetros de turbidez, cor aparente e DQO; contudo, essa redução ainda não tornou o efluente adequado para o aporte em corpos d'água, exigindo assim um tratamento complementar para correção destes parâmetros.

A reação de fotoxidação levou a formação do lodo formado pelo catalisador em solução no efluente, e pelos compostos degradados durante a catálise. Sendo assim, existe a necessidade de caracterização e classificação do mesmo.

Para futuros trabalhos, sugere-se o estudo da influência de mais parâmetros (temperatura, presença de oxidantes auxiliares, entre.), além da utilização de outros catalisadores, o estudo da atividade do  $\text{TiO}_2$  em outras faixas de pH, onde já foi comprovada sua eficiência, e também a comparação de outros POAs com o presente tratamento realizado.

## REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id\\_menu=1&id\\_sub=4&idioma=PT](http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT)>. Acesso em: 10 mai 2012.

ALCANTARA, M.R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. Química Nova, V.19, n.3, p.320-330, 1996.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Química Nova, V.27, N.5, p.818-824, 2004.

APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19. ed., Washington D.C.: APHA/AWWA/WPCF. 1995. 798p.

ARRUDA, B.C. **Novas alternativas para remoção de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbanos por processos avançados de oxidação.** Porto Alegre, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004 Resíduos Sólidos: Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.005 Lixiviação de Resíduos - Procedimento.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.006 Solubilização de Resíduos - Procedimento.** Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.007 Amostragem de Resíduos.** Rio de Janeiro, 2004.

BARBETTA, P. A. **Estatística Aplicada às Ciências Sociais.** 4ª ed. Florianópolis, Editora da UFSC, 283 p., 2001.



BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Natal, 2000.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters**. New York, John Wiley & Sons, 653 p., 1978.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 mar. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, 16 mai. 2011. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 13 mar. 2013.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. Química Nova, v.32, n.9, p.2423-2428, 2009.

CLAUSEN, D.N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. Química Nova, V.30, N.8, p.1896-1899, 2007.

CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE O MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO (CNUMAD). Agenda 21 – Capítulo 18. Rio de Janeiro, CNUMAD, 1992. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/rio20/documentos/>>. Acesso em: 01 out. 2012.

COSTA, A.C.R.; ROCHA, E.R.P. **Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confeções e a questão da inovação**. 2009. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta\\_Expressa/Setor/Complexo\\_Textil/200903\\_05.html](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Complexo_Textil/200903_05.html)>. Acesso em: 8 mai 2012.

DULLIUS, C.H. **Utilização de fungos para biodegradação de corantes têxteis sintéticos**. Santa Cruz do Sul, 2004.

FIRMINO, P.I.M.; SILVA, M.E.R.; CERVANTES, F.J.; SANTOS, A.B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. Bioresour. Technol. 101, p. 7773-7779, 2010.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento têxtil**. Florianópolis, 2002.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte**. CYTED. Eliminación de Contaminantes po Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation od real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. Journal of Hazardous Materials, n.147, p.105-110, 2007.

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

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.7, n.1 e 2, p.30-36, 2002

IAP – INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Curitiba – PR. Disponível em <<http://www.iap.pr.gov.br/>>. Acesso em: 13 mar. 2013.

ILHA, C.E.G. **Degradação de corantes e pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos**. Brasília, 2004.

KIM, D. S.; PARK, Y. S. Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the couple photocatalytic oxidation and biofilm process. Chemical Engineering Journal, n.139, p.256-263, 2008.

KON, A; COAN D.C. **Transformações da Indústria Têxtil Brasileira: a transição para a modernização**. Revista de Economia da Mackenzie. Ano 3, n. 3, p. 11-34., 2005.

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

LACERDA, C. A. M. **Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico com óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio.** Ouro Preto, 2010.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, V. 30, n.1., 198-205, 2007.

MORAES, C.M. **Estudo da difusão de corantes reativos em tecidos de algodão.** Campinas, 2010.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Curitiba, 2005.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes. A concise guide.** Califórnia, 1986.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Revista Química Nova*. V. 21, p.69-72, 1998.

OLIVEIRA, M.H. **Principais Matérias-Primas Utilizadas na Indústria Têxtil.** 1997. Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta\\_Expressa/Setor/Complexo\\_Textil/199703\\_11.html](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Complexo_Textil/199703_11.html) >

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, V. 40, p. 1276-1286, 2006.

PÔRTO, L. C. S.; ISAAC, R. L.; PORRAS, A. C. Remoção de cor de efluente têxtil através do sistema de lodos ativados em batelada com adição de carvão ativado em pó. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, 2002.

RIBEIRO, R.B.; ARAUJO, A.O.; TAVARES, A.L.; CRYSTALINO, C.M. Impacto da não-preservação ambiental no resultado de uma indústria têxtil da região metropolitana de Natal. *Universo Contábil*, V. 06, n.3, p. 80-95, 2010.

RIBEIRO, V.A.S. **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO**. Maringá, 2010.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Florianópolis, 2006.

TEIXEIRA, S.C.G.; CANELA, M.C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Química Nova*, V. 30, N.8, p.1830-1834, 2007.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. Caderno temático – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, V.3, Campinas, 2004.

UEDA, A C. **Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes catiônicos**. Florianópolis, 2006.

VON SPERLING, M.. **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos**. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

ZAINAL, Z.; LEE, C.H.; HUSSEIN, M.Z.; YUSOF, N.A.; KASSIM, A. Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Hazardous Materials*, 146, p. 73-80. 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>**. *Química Nova*, V. 21, n.3., 319-325, 1998.