

VALQUÍRIA APARECIDA DOS SANTOS RIBEIRO

FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS CATALISADA POR ZnO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos (linha de pesquisa: Gestão, Controle e Preservação Ambiental), Universidade Estadual de Maringá.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

**MARINGÁ
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-
Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Ribeiro, Valquíria Aparecida dos Santos

R484f Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO /
Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro. -- Maringá, 2010.

128 f. : il., figs., tabs.

Orientador : Prof.^a Dr.^a Célia Regina Granhen Tavares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
2010.

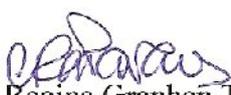
1. Fotodegradação catalítica - Efluente têxtil. 2.
Efluente têxtil - Catalisada por ZnO - Lavanderia
industrial. 3. Lavanderia industrial - Efluente têxtil -
Tratamento. 4. Corante têxtil. 5. Reator tipo lama. 6.
Resíduos sólidos - Tratamento - Efluente têxtil. 7.
Processos oxidativos avançados. I. Tavares, Célia Regina
Granhen, orient. II. Universidade Estadual de Maringá.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

CDD 21.ed. 677.00286

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 24 de junho de 2010.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Célia Regina Granhen Tavares
Orientadora


Dr^a Alessandra Zacarias dos Santos
Membro


Prof^a Dr^a Daiane Cristina Lenhard
Membro

Ao meu marido Ednaldo e minha filha Bianca, pelo amor incondicional, apoio,
paciência e compreensão.

Aos meus pais, Geni e Armando que nunca mediram esforços para me proporcionar a
educação, pelo incentivo e apoio dado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo companheirismo e apoio dado em todos os momentos da minha vida, razão pela qual acredito no amor, na paixão, na bondade, na caridade, em fim, na felicidade;

À orientadora, Prof.^a Célia Regina G. Tavares, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela credibilidade confiada, pelas correções e críticas realizadas, e pela oportunidade de crescimento acadêmico;

Ao André Volpe, aluno de iniciação científica, pela dedicação e auxílio no trabalho desenvolvido;

A todos os professores que ministraram disciplinas e compartilharam os seus conhecimentos;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial aos que atuam na direção e organização do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental;

Ao Sr. Oswaldo Kaminata (COMCAP), pelas análises realizadas e pela ajuda na interpretação de dados;

Ao Prof. Hioka (Depto de Química)

À Marilza e ao Robson, pelas dúvidas esclarecidas e serviços prestados;

À Renata Veiber, pela ajuda dada no início da pesquisa e pela parceria nos trabalhos e artigos;

À Daiane Lenhard, pela ajuda e dúvidas tiradas;

Aos amigos e companheiros de disciplinas Amélia, Carol, Fernanda Brites, Gisele, Gisele Teixeira, Guilherme, Indianara, Lene, Janaina, Flávia, Maraísa, Plínio, Renata Padilha, Renata Melo, Rodrigo, Rosane e Willians;

A Scalon Lavanderia;

Ao Sr. Aguinaldo (Scalon);

Ao Sr. Gilson (DET/UEM);

Ao Sr Maycon (Essencis Soluções Ambientais);

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para o meu crescimento profissional e pessoal.

“Um cientista deve, acima de tudo, ser como uma criança. Se ele vê algo, deve dizer o que está vendo, independente daquilo ser o que ele imaginava ver ou não. Ver primeiro, testar depois, mas sempre ver primeiro. Senão só vai ver o que espera ver”.

Douglas Adams

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE QUADROS.....	XIV
NOMENCLATURA.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT	XVIII
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	21
2.2 PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL	22
2.2.1 Fiação.....	24
2.2.2 Tecelagem	24
2.2.3 Malharia	25
2.2.4 Beneficiamento	26
2.2.5 Lavanderias Industriais	29
2.2.6 Confecção	34
2.3 Corantes Têxteis	34
2.4 Resíduos Gerados pelas Indústrias Têxteis.	40
2.4.1 Efluentes da indústria têxtil.....	42
2.4.2 Legislação Ambiental.....	45
2.4.2.1 Efluentes Líquidos	46
2.4.2.2 Resíduos Sólidos.....	49
2.5 PROCESSOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	51
2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	54
2.6.1 Foto-oxidação Catalítica	56
2.6.2 Fotocatalisador	59
2.6.2.1 Óxido de Zinco (ZnO)	60
2.6.3 Princípio e Mecanismo Geral do Processo Foto-oxidativo	61
2.6.4 Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea	62
2.6.4.1 pH.....	63
2.6.4.2 Concentração inicial do poluente orgânico.....	64
2.6.4.3 Intensidade da Radiação	64
2.6.4.4 Temperatura.....	65
2.6.4.5 Adição de oxidantes auxiliares	65
2.6.4.6 Características do semiconductor	66
2.7 CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTO-OXIDATIVAS.....	67

3	MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	73
3.1.1	Determinação do Potencial de Hidrogênio (pH)	74
3.1.2	Determinação da Cor.....	74
3.1.3	Determinação da Turbidez	74
3.1.4	Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	75
3.1.5	Determinação Bioquímica de Oxigênio (DBO)	75
3.1.6	Determinação de Cloreto.....	75
3.1.7	Determinação do Nitrato, Sulfato e Fosfato	75
3.1.8	Determinação dos Metais.....	75
3.1.9	Determinação do Comprimento de Onda de Máxima Absorbância	76
3.2	TRATAMENTO DO EFLUENTE	76
3.2.1	Reator Foto-Oxidativo em Escala de Bancada.....	76
3.2.2	Reator Foto-Oxidativo em Escala Semi-Piloto	77
3.2.3	Fotocatalisador.....	79
3.2.4	Procedimento Experimental.....	79
3.3	ESTUDO DA VARIAÇÃO DO PH	80
3.4	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR	80
3.5	ESTUDO DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO	81
3.6	ENSAIOS DE TOXICIDADE	81
3.7	ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR E ANÁLISE DO TEMPO DE DECANTAÇÃO	82
3.8	AVALIAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO NO PROCESSO FOTO- OXIDATIVO CATALÍTICO.....	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS	84
4.2	APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM ESCALA DE BANCADA	87
4.2.1	Avaliação do Efeito do pH no Processo Foto-oxidativo	87
4.2.2	Avaliação da Concentração do Catalisador.....	90
4.3	APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM ESCALA SEMIPILOTO.....	93
4.4	ESTUDO DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO	94
4.5	TESTES DE TOXICIDADE.....	96
4.6	TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	97
4.6.1	Teste de Reutilização do Catalisador sem Tratamento Prévio	97
4.6.2	Teste de Reutilização do Catalisador com Prévio Tratamento com radiação UV.....	99

4.6.3 Teste de Reutilização do Catalisador com Tratamento Alcalino.....	100
4.6.4 Apresentação do Tempo de Decantação do Catalisador	101
4.7 ANÁLISE DO RESÍDUO GERADO NO TRATAMENTO FOTO-OXIDATIVO	102
5 CONCLUSÕES.....	107
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
REFERÊNCIAS.....	109
ANEXOS.....	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COEFICIENTE DE AFINIDADE CORANTE/FIBRA E PERCENTUAL DE EXAUSTÃO DO CORANTE.	39
TABELA 2 - CONSUMO BRASILEIRO DE CONRANTES E ESTIMATIVA DE CORANTE NÃO-FIXADO.	39
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE FIBRAS NATURAIS (EXCETO LÃ).	44
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE FIBRAS QUÍMICAS	44
TABELA 5 - PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES	48
TABELA 6 - PADRÕES LEGAIS PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO SOLO	51
TABELA 7 - POTENCIAL REDOX DE ALGUNS OXIDANTES	55
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	85
TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS EM REATOR DE BANCADA, UTILIZANDO 3 g/L DE CATALISADOR	91
TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS DO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL EM ESCALA SEMIPILOTO	93
TABELA 11 - PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO	95
TABELA 12 - CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR SEM PRÉ-TRATAMENTO.	98
TABELA 13 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM RADIAÇÃO UV	99
TABELA 14 - CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM LAVAGEM ALCALINA	100

TABELA 15 - ENSAIO DE DECANTAÇÃO DO ZnO EM CONE DE IMHOFF	101
TABELA 16 - CARACTERÍSTICAS TÓXICAS DO RESÍDUO GERADO PELOS ENSAIOS FOTO-OXIDATIVO UTILIZANDO ZnO COMO CATALISADOR.....	103
TABELA 17 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR, ZnO, VIRGEM QUANTO AO SEU TEOR DE CHUMBO.....	104
TABELA 18 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ZnO DA VOTORANTIM METAIS	104
TABELA 19 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ZnO DA INDÚSTRIA SUL OXIDOS	105
TABELA 20 - RESÍDUO SÓLIDO GERADO POR DIVERSOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	106

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS TÊXTEIS	23
FIGURA 2 - ESQUEMA DA ESTRUTURA DO TECIDO PLANO	24
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE MALHAS DE TRAMA.....	25
FIGURA 4 - OPERAÇÕES DO BENEFICIAMENTO TÊXTIL.....	26
FIGURA 5 - PRINCÍPIO DE TINGIMENTO.....	27
FIGURA 6- LAVADORA FRONTAL E LAVADORA HORIZONTAL	31
FIGURA 7 - PEDRAS DE ARGILA EXPANDIDA (CINASITA)	31
FIGURA 8- JEANS APÓS LAVAGENS REALIZADAS NAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS.....	33
FIGURA 9 - PRINCIPAIS GRUPOS CROMÓFOROS DO CORANTE	35
FIGURA 10 - PRINCIPAIS GRUPOS AUXOCROMOS DO CORANTE	35
FIGURA 11 - PROCESSO BÁSICO PRODUTIVO TÊXTIL E RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS.	41
FIGURA 12 - MECANISMO SIMPLIFICADO DE FOTO-ACTIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR.....	61
FIGURA 13 REATOR FOTOQUÍMICO COM TUBO DE QUARTZO.....	69
FIGURA 14 ESQUEMA DO REATOR DE DISCO ROTATÓRIO DE BAIXA VELOCIDADE.....	70
FIGURA 15 REATOR FOTO-OXIDATIVO DE FILME.....	70
FIGURA 16 REATOR FOTOCATALÍTICO DE LAMA.....	71
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DAS METODOLOGIAS E SEQUÊNCIA DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	73
FIGURA 18 - REATOR TIPO LAMA EM ESCALA DE BANCADA.....	77
FIGURA 19 - SUPORTE PARA AGITADOR	78
FIGURA 20 – TANQUE.....	78
FIGURA 21 - TAMPA DO REATOR E SUPORTE PARA AS LÂMPADAS À VAPOR DE MERCÚRIO DE BAIXA PRESSÃO.	79

FIGURA 22 - EVOLUÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM FUNÇÃO DO PH.	88
FIGURA 23- EVOLUÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR	90
FIGURA 24 - AMOSTRAS DOS EFLUENTES I, II E III, ANTES E APÓS O TRATAMENTO FOTO-OXIDATIVO	92
FIGURA 25 – CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	95
FIGURA 26 - MORTALIDADE DOS MICRO-CRUSTÁCEOS <i>ARTEMIA SALINA</i> APÓS 24 H. DE EXPOSIÇÃO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO EFLUENTE IV.	96
FIGURA 27 - MORTALIDADE DOS MICRO-CRUSTÁCEOS <i>ARTEMIA SALINA</i> APÓS 24 H. DE EXPOSIÇÃO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO EFLUENTE V.....	96
FIGURA 28 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	97
FIGURA 29 - ZnO COMERCIAL ANTES E APÓS A UTILIZAÇÃO NO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO.	98
FIGURA 30 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM RADIAÇÃO UV.....	99
FIGURA 31 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM LAVAGEM ALCALINA.....	100

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- EVOLUÇÃO DAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS NO BRASIL.....	30
QUADRO 2- DESCRIÇÃO DE ALGUNS TIPOS DE PROCESSOS REALIZADOS PELAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS.	32
QUADRO 3- PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO.....	38
QUADRO 4- TÉCNICAS UTILIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	52
QUADRO 5- SISTEMAS MAIS EXPLORADOS PARA A PRODUÇÃO DO RADICAL HIDROXIL.....	56

NOMENCLATURA

Abs	Absorbância.
Abs _i	Absorbância antes do tratamento.
Abs _f	Absorbância após o tratamento foto-oxidativo.
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química.
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Al	Alumínio.
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio.
APHA	American Public Health Association.
Ba	Bário.
BC	Banda de condução do semicondutor.
BV	Banda de valência do semicondutor.
C	Carbono.
CDI	Conselho de Desenvolvimento Industrial.
CdS	Sulfeto de cádmio.
Co	Cobalto.
COMCAP	Centro de Centrais de Apoio à Pesquisa.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CO ₂	Dióxido de carbono.
Cr	Cromo.
Cu	Cobre.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio.
DQO	Demanda Química de Oxigênio.
e ⁻ /h ⁺	Elétron/lacuna.
Fe	Ferro.
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro.
FIEP	Federação das Indústrias do Estado do Paraná.
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio.
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico.
IAP	Instituto Ambiental do Paraná.
k ^a	Coefficiente de exaustão.
k'a	Constante cinética de primeira ordem.
LC _{50%}	Concentração letal.
Ni	Níquel.
NaOH	Hidróxido de sódio.
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Níbio.
•OH	Radical hidroxil.
Pb	Chumbo.
pH	Potencial hidrogeniônico.
PIB	Produto Interno Bruto.
POA's	Processos Oxidativos Avançados.
SC	Semicondutor.

SnO ₂	Dióxido de Estanho.
SiO ₂	Dióxido de Silício.
t	Tempo.
TiO ₂	Dióxido de Titânio.
UV	Radiação ultravioleta.
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio.
Zn	Zinco.
ZnO:AC	Oxido de Zinco: Carbono Ativado.
ZnO BCO-0	Produto com 72% de Zinco.
ZnO BCO-5	Produto com 76% de Zinco.
ZnO CR	Produto com 80% de Zinco.
WO ₃	Óxido de tungstênio.

FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS CATALISADA POR ZnO

RESUMO

A contaminação do ambiente nas últimas décadas tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade. Diante disso as empresas têm assumido uma nova postura perante as questões ambientais. A indústria têxtil, que é uma das grandes consumidoras de água, e conseqüentemente, grande geradora de rejeitos líquidos, é uma dos setores que têm procurado modificar sua postura frente a esses problemas. Os tratamentos convencionais de efluentes têxteis baseados em métodos físico-químicos seguidos de processos biológicos têm se mostrado insatisfatórios para a remoção de cor desses efluentes. Dessa forma, estudos realizados sobre fotodegradação catalítica têm ganhado destaque, devido à capacidade de descolorir efluentes e degradar compostos recalcitrantes. Esse processo é baseado na excitação de um semicondutor por radiação UV (natural ou artificial), para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando pares de elétrons-lacunas, que são capazes de oxidar e reduzir os compostos orgânicos. A presente dissertação pretende contribuir para a discussão desse importante assunto, por meio da avaliação da aplicação do semicondutor ZnO em processo foto-oxidativo, para o tratamento de efluentes de uma lavanderia industrial da região de Maringá, em escala de bancada e escala semi-piloto. O pH, cor, turbidez, DQO, DBO e metais foram os parâmetros utilizados para avaliação do processo de tratamento dos efluentes. Por meio dos testes realizados se pode determinar que o pH 4,0 e a concentração de 3 g/L de catalisador são os parâmetro que apresentaram melhores resultados quanto a remoção de cor dos efluentes testados. De forma geral o processo se mostrou satisfatório quanto à maioria dos parâmetros analisados, não satisfazendo as expectativas apenas no quesito metais. Devido à solubilização do catalisador, o zinco foi detectado em concentrações acima do limite permitido. O processo de degradação catalítica de efluentes de lavanderias industriais, portanto, foi eficiente na remediação de efluentes tanto em escala de bancada como em escala semi-piloto. Atendendo as legislações ambientais quanto à remoção de cor, DQO e DBO, bem como manutenção do pH dentro da faixa estabelecida na legislação, porém o excesso de zinco solubilizado no efluente exige um método de tratamento posterior para a sua retirada antes do descarte. Além disso, o resíduo sólido gerado no processo de tratamento, que é constituído basicamente pelo catalisador pós-uso, foi classificado, de acordo com a NBR 10004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo perigoso, devido à presença de chumbo em sua constituição, necessitando, portanto, de tratamento e disposição em aterro industrial para tal classe.

Palavras-Chave: Fotodegradação catalítica, efluente têxtil, lavanderia industrial, ZnO.

PHOTODEGRADATION OF TEXTILE EFFLUENTS CATALYZED BY ZnO

ABSTRACT

Contamination of the environment in recent decades has been identified as one of the major problems of society. Given that companies have assumed a new attitude towards environmental issues. The textile industry, which is one of the major water consumers, and consequently, a large generator of wastewaters, is one of the industries that have sought to modify its stance on these problems. Conventional treatments of textile effluents based on physico-chemical methods followed by biological processes have proved to be unsatisfactory for the removal of color of these effluents. Thus, studies on catalytic photodegradation have gained prominence due to its ability to decolorize effluents and to degrade recalcitrant compounds. This process is based on the excitation of a semiconductor by UV radiation (natural or artificial), to promote an electron from the valence band to the conduction band, forming pairs of electrons-gaps, which are capable of oxidizing and reducing organic compounds. This thesis aims to contribute to the discussion of this important subject, by evaluating the application of the ZnO semiconductor in photo-oxidative process for the treatment of effluent from an industrial laundry into the region of Maringá, under bench and semi-pilot scale. The pH, color, turbidity, COD, BOD and metals were the parameters used for the evaluation of the treatment process. Through the tests can determine the pH 4.0 and the concentration of 3 g / L of catalyst are the parameter that showed better results for the color removal of wastewater tested. Overall the process has proved satisfactory for most of the parameters, not only meeting the expectations in the issue metals. Due to the solubility of the catalyst, zinc was detected in concentrations above the permitted limit. The process of catalytic degradation of wastewater from industrial laundries, therefore, was effective in the remediation of effluents in both bench scale and in semi-pilot scale. Given the environmental laws regarding the removal of color, COD and BOD as well as maintaining the pH within the range established in the legislation, but excess zinc dissolved in the effluent requires a method of further processing for its removal before disposal. In addition, the solid waste generated in the treatment process, which is basically the catalyst after use, it was classified, according to NBR 10004, the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT), as hazardous waste due to the presence of lead in its constitution, hus necessitating treatment and disposal in industrial landfills for such class.

Keywords: catalytic photodegradation, textile effluent, industrial laundry, ZnO.

1 INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, as indústrias de um modo geral, utilizaram-se dos recursos naturais de forma desenfreada para que as suas necessidades fossem supridas. Mas, nas últimas décadas a conscientização ambiental vem ganhando espaço fazendo com que as industriais adotem posturas diferentes em relação à preservação ambiental.

Dentro desse contexto, a indústria têxtil aparece em lugar de destaque, visto que para a obtenção de seus produtos utiliza elevada quantidade de água e, como consequência, gera grande quantidade de efluente, o qual devido às suas características deve receber tratamento adequado antes do seu descarte.

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. De acordo com Menezes et al. (2006), os efluentes gerados por lavanderia têxtil industrial contêm uma diversidade de compostos, entre os quais se encontram, tensoativos, amaciantes, alvejantes, corantes, fibras de tecidos, enzima, gomas e diversos contaminantes.

A presença dos corantes nesses efluentes provoca além da poluição visual, a redução dos fótons de luz que penetram no corpo receptor de água, interferindo nos processos de fotossíntese realizados pela flora e fauna aquática. Além disso, os corantes têxteis são compostos com estrutura molecular complexa, estáveis e de difícil biodegradação (FORGIARINI et al., 2006).

As técnicas de tratamento de efluentes utilizadas na maioria das indústrias têxteis são baseadas em métodos físico-químicos seguidos de processo biológico, que apesar de apresentarem certa eficiência na remediação de efluentes, apresentam também alguns inconvenientes. O processo físico-químico apenas transfere o contaminante da fase líquida para fase sólida e o biológico apresenta uma estreita faixa de condições de trabalho, nas quais os microrganismos são capazes de utilizar os poluentes como fonte de matéria orgânica (MAHMOUD & FREIRE, 2006).

Como resultado da crescente conscientização ambiental, e das tentativas de adequação a legislação ambiental, inúmeros processos de tratamento de efluentes industriais tem sido investigados nas últimas duas décadas, com o intuito de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes, bem como desenvolver tecnologias economicamente viáveis (ALMEIDA et al., 2004; SALGADO et al. 2009).

Dentre as tecnologias pesquisadas, os processos oxidativos avançados surgem como promissores na redução de subprodutos gerados e na remoção de cor dos efluentes (LUCILHA & TAKASHIMA, 2009). Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea tem ganho grande espaço, devido à possibilidade de degradação/mineralização de compostos orgânicos, em temperatura e pressão ambiente. Tais processos são baseados na fotoativação de um semicondutor, por radiação UV, gerando radicais hidroxil, altamente reativos e capazes de mineralizar a matéria orgânica (BERGAMINI, 2007).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho, foi avaliar a eficiência do fotocatalisador ZnO, no processo fotodegradativo, para o tratamento de efluentes de uma lavanderia têxtil industrial, em escala de bancada e em escala semi-piloto.

Para tanto, foram definidos alguns objetivos específicos.

- Caracterização dos efluentes utilizados no trabalho;
- Determinação do pH ótimo e da concentração ótima para o processo foto-oxidativo catalítico na presença do ZnO;
- Determinação da toxicidade dos efluentes antes e após o tratamento foto-oxidativo;
- Determinação da capacidade de reutilização do catalisador;
- Classificação do resíduo gerado quanto ao seu potencial poluidor;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A revolução industrial, ocorrida em meados do século XVIII na Inglaterra, proporcionou muitas conquistas à humanidade fundamentadas no conceito de liberdade econômica, invenção e uso das máquinas a vapor, novas ferramentas de trabalho e a criação de equipamentos destinados à produção têxtil (ORNELLAS & MONTEIRO, 2006).

O setor têxtil, além de ser o primeiro a ser industrializado, foi também o maior beneficiado neste período principalmente pelo aumento expressivo da demanda por tecidos. Com a invenção e uso de novas máquinas para a manufatura de produtos de algodão e lã, passou-se a produzir maiores quantidades de tecidos possibilitando a consolidação do setor e a sua expansão por todo o mundo (LUGLIO et al., 2007).

No Brasil, a história do setor têxtil precede a chegada e a ocupação do País pelos portugueses. Os índios que aqui habitavam já exerciam atividades artesanais para a obtenção de artigos para proteção corporal e para fins decorativos, usando para isto, técnicas rudimentares de entrelaçamento manual de fibras vegetais e tingimento com corantes retirados da natureza (SINDIMALHAS, 2004). De acordo com Monteiro Filho e Corrêa (2002), o Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) considera o período de 1844-1913 como a fase de efetiva implantação da indústria têxtil no Brasil, tendo como fator decisivo para sua consolidação, a Primeira Guerra Mundial.

A partir desse período a indústria têxtil passou por momentos de crescimento seguidos por períodos de estagnação, até que em meados dos anos 50, teve início a fase industrial brasileira em processo acelerado, durante a qual órgãos públicos, como o Conselho de Desenvolvimento Industrial (CDI), passaram a proporcionar incentivos fiscais e financeiros, possibilitando fortes investimentos em modernização e ampliação da indústria têxtil brasileira (SINDIMALHAS, 2004).

Com isso a cadeia têxtil passou a ser um dos maiores setores capazes de gerar empregos e desenvolvimento regional, bem como passou a ter significativa participação no mercado internacional. Atualmente, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2010), o Brasil está na lista dos 10 principais mercados mundiais do setor, detém o segundo lugar em fornecimento de índigo e o terceiro de malha, além de estar entre os cinco principais países confeccionistas. É um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecido, possui um dos maiores parques fabris do planeta, possuindo mais de 30 mil empresas que geram 1,65 milhões de empregos. Em 2008, faturou em torno de US\$ 43 bilhões, o que correspondeu a 3,5% do PIB total brasileiro.

No Paraná, o segmento têxtil é formado por 5.400 indústrias formais, as quais empregam mais de 89 mil trabalhadores diretos, o que representa 6,8% de todos os empregados do setor no país. Na microrregião de Maringá, estão instaladas cerca de duas mil confecções, além de malharias, tecelagens, estamparias, lavanderias, entre outros segmentos. É um dos principais pólos de confecção do estado, caracterizado pela diversidade de produtos confeccionados, indo do tradicional jeans até a produção segmentada, como moda gestante, ginástica, social, praia, etc. A distribuição dos seus artigos ocorre principalmente entre os estados de São Paulo, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul, além de todo o Paraná (FIEP, 2010).

2.2 PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL

A cadeia têxtil é composta por vários segmentos que se diferem em estrutura física, mão-de-obra empregada, tecnologia e capital envolvido. Todo artigo tem início com a obtenção da matéria-prima (fibras naturais ou artificiais), seguindo para fiação, tecelagem ou malharia, tinturaria, confecção e acabamento (lavanderia e/ou estamparia e/ou bordado). Cada uma dessas etapas é concretizada de forma descontínua, agregando ao produto características próprias, e pode acontecer sem obedecer a uma sequência sistemática (SALEM, DE MARCHI & MENEZES, 2005). **Fibras Têxteis**

A fibra têxtil pode ser definida como qualquer material ou produto que pode ser transformado em um substrato têxtil, seja ele, na forma de fio, tecido de malha, etc. (SALEM, DE MARCHI & MENEZES, 2005). Segundo Aguiar Neto (1996), as fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos: fibras naturais (animais ou vegetais) e fibras químicas (regeneradas ou sintéticas).

A Figura 1 mostra a classificação das fibras têxteis e alguns exemplos de fibras:

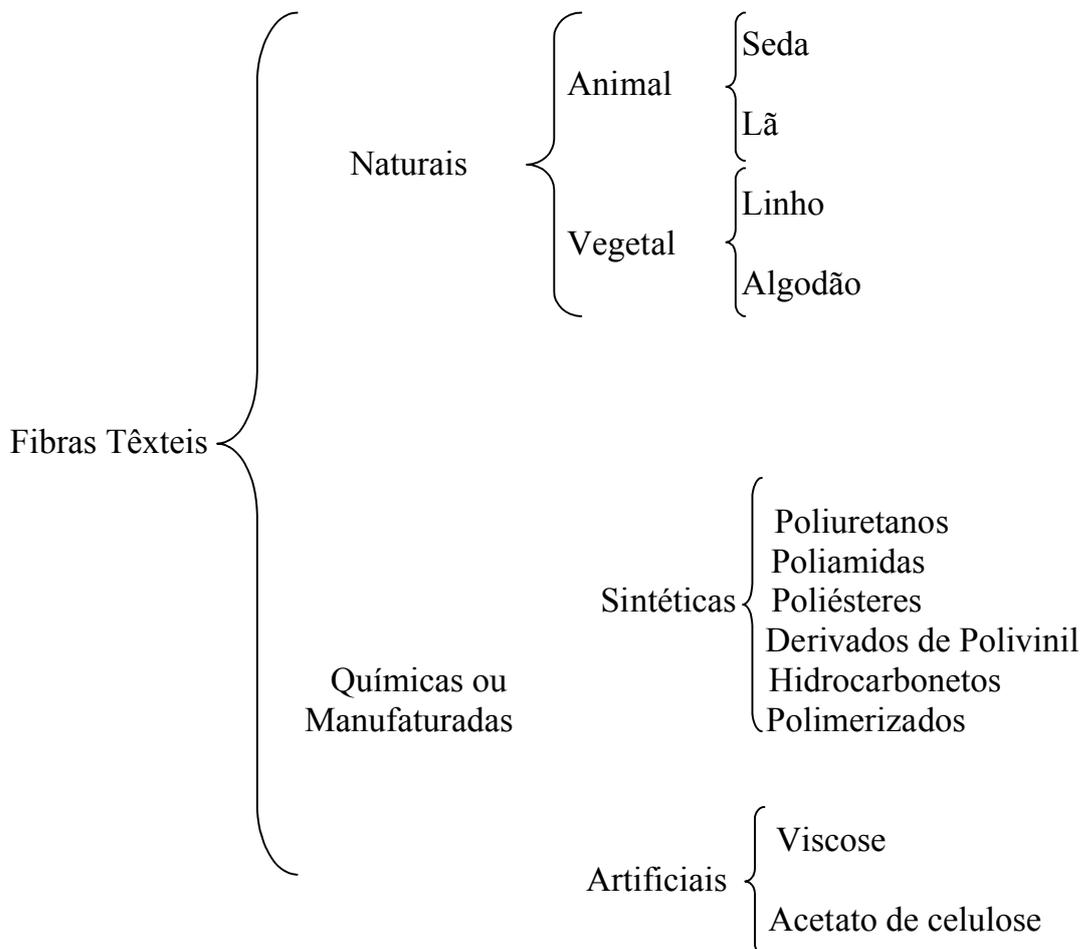


FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS TÊXTEIS
 FONTE: Adaptado de LEÃO et al., 2002

Essa diversidade de materiais que podem ser transformados em artigos têxteis gera uma grande variedade de artigos finais, os quais, de acordo com a fibra utilizada, exigirão produtos químicos diferentes para o seu beneficiamento.

2.2.1 Fiação

Fiação é o conjunto de operações que compreende o tratamento dos diversos materiais fibrosos, sejam de origem natural ou química (artificial ou sintética), até sua transformação em um fio contínuo coeso e maleável. (ANDRADE FILHO & FRAZÃO, 1987; NEEDLES, 1987).

Durante o processo de fiação de fibras naturais ou artificiais é adicionado aos fios alguns lubrificantes que tem a finalidade de melhorar o deslizamento e o contato entre metais e fibras nos teares, melhorar a aderência entre as fibras e evitar o efeito antiestático em fibras sintéticas. Essa aplicação de lubrificante é essencial para o bom andamento do processo de tecelagem ou malharia, porém na fase de beneficiamento (pré-tratamento, tingimento ou acabamento) do artigo esse lubrificante deve ser retirado por meio de uma purga para evitar a sua interferência nos processos posteriores (SALEM, DE MARCHI & MENEZES, 2005).

2.2.2 Tecelagem

A tecelagem é um dos processos de obtenção de uma superfície têxtil, caracterizada pela ordenação de dois sistemas de fios que se cruzam perpendicularmente. Esses fios recebem denominações diferentes: o fio que se encontra no sentido da largura (transversal) do tecido recebe o nome de *trama*; aquele que constitui o comprimento (longitudinal) do tecido é denominado como fio de *urdume*, conforme pode ser verificado na Figura 2. (ARAUJO & CASTRO, 1984; ANDRADE FILHO & FRAZÃO, 1987).

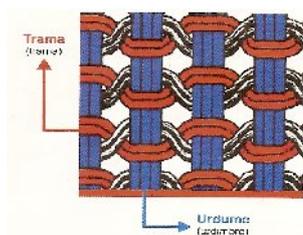


FIGURA 2 - ESQUEMA DA ESTRUTURA DO TECIDO PLANO
 FONTE: SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005

Durante o tecimento os fios de urdume sofrem muito atrito devido às batidas do pente do tear, e para suportar tal agressão precisam passar por um processo chamado de engomagem que visa aumentar a resistência mecânica dos mesmos. As gomas utilizadas nesse processo são escolhidas de acordo com as características do fio, podendo ser naturais, a base de amido, ou sintéticas, a base de poliacrilato, álcool polivinílico, etc. (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Tais gomas inseridas durante o processo de tecelagem interferem nos processos posteriores de beneficiamento do tecido ou da peça confeccionada, portanto, devem ser retiradas do artigo antes de qualquer processo de beneficiamento. Para isto deve-se saber corretamente qual a goma presente no fio, pois cada tipo exige um tratamento específico de desengomagem. Geralmente o amido é o mais utilizado, principalmente em tecido de algodão (SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005).

2.2.3 Malharia

A malharia nada mais é do que a industrialização da técnica manual de tricotagem, na qual a malha é formada por único fio que faz evoluções em diversas agulhas do tear formando uma carreira de sucessivas laçadas que irão se entrelaçar com as laçadas da carreira seguinte, conforme demonstrado na Figura 3.

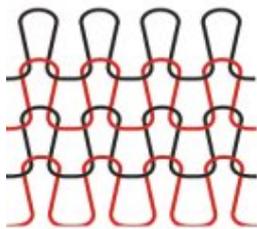


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE MALHAS DE TRAMA.
FONTE: SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005

Além dos óleos de encimagem que são adicionados na etapa de fiação do fio, a malha ainda vem contaminada com óleos de lubrificação das agulhas da máquinas. Desta forma, antes do tecido passar pela etapa de tingimento, este deverá passar pelo

processo de purga para que todas os contaminantes possam ser removidos, garantindo assim, o sucesso do tingimento. Caso não ocorra a devida remoção desses óleos e de outros contaminantes o artigo poderá ter sua aparência comprometida por manchas ou buracos (SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005).

2.2.4 Beneficiamento

O beneficiamento têxtil engloba um conjunto de operações nas quais o material têxtil (fibra, fio, malha, tecido plano ou peça confeccionadas) é submetido, após sua obtenção, até estar pronto para uso. Salem, De Marchi & Menezes (2005) dizem que essas operações podem ser subdivididas em tratamento prévio, branqueamento ótico, tingimento, estamparia e acabamento, mas não necessariamente seguem esta sequência como pode ser visto na Figura 4.

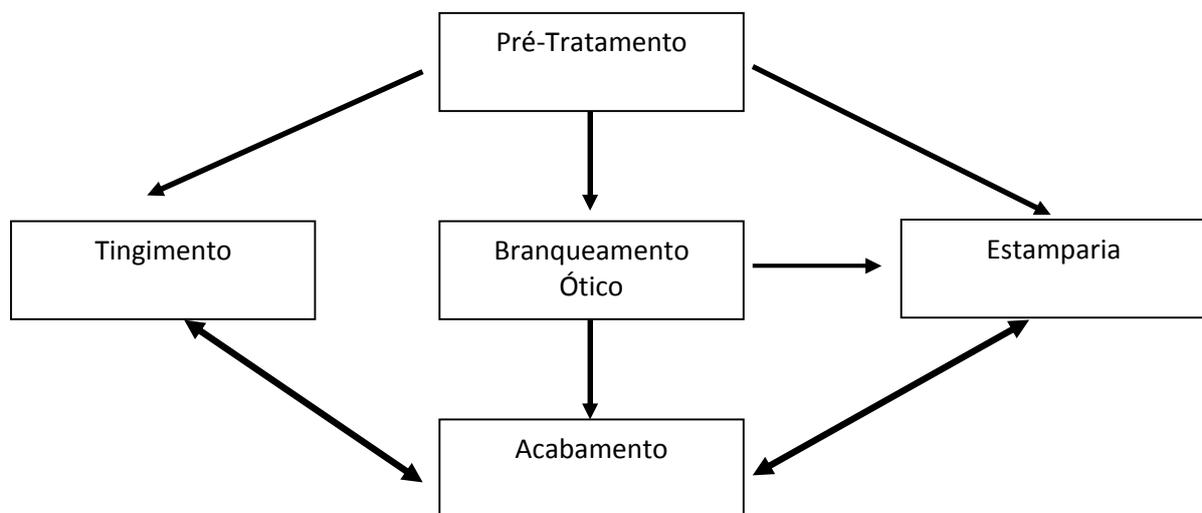


FIGURA 4 - OPERAÇÕES DO BENEFICIAMENTO TÊXTIL
 FONTE: Adaptado de SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005.

O Pré-tratamento ou tratamento primário é a etapa inicial do processo de beneficiamento pela qual devem passar todos os substratos têxteis antes de passarem ao tingimento, estamparia ou acabamento, visando garantir característica de uniformidade no artigo final. Para tanto, é necessário eliminar os resíduos, sujeiras,

óleo e goma, adquiridos nos processos anteriores (obtenção da fibra, fiação, malharia e/ou tecelagem) (SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005).

Esse tratamento prévio varia de acordo com o substrato têxtil e aplicação final. Os processos que englobam a etapa de pré-tratamento são: chamuscagem, desengomagem, mercerização/caustificação, purga, pré-alveamento, alveamento e termofixação (ARAUJO & CASTRO, 1984).

O tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis, mediante a saturação dos mesmos com uma solução corante.

Na Figura 5 encontra-se um modelo do princípio desse processo.

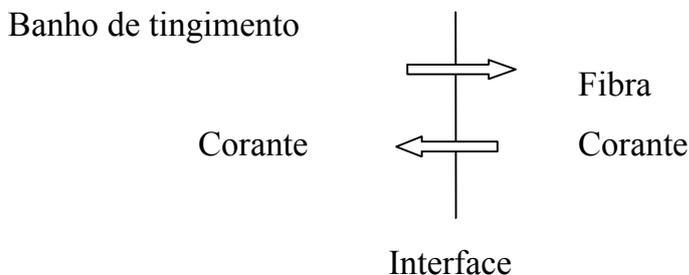


FIGURA 5 - PRINCÍPIO DE TINGIMENTO
FONTE: SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005

O modelo apresentado descreve o tingimento como um processo de transferência de massa e pode ser aplicado a todos os tipos de sistemas (contínuo ou por esgotamento, em algodão ou fibras sintéticas, em fios, tecidos ou peças prontas). Por razões econômicas e ambientais, deseja-se que a exaustão do corante (banho – fibra) seja a máxima possível, sendo que para melhorar o percentual de exaustão do corante são usados nos banhos alguns produtos auxiliares (SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005).

Muitos dos processos de tingimento são reversíveis e enquanto certa quantidade de corante se transfere do banho para a fibra, outras moléculas de corantes são desorvidas da fibra e retornam para o banho. Isto ocorre até o momento em que a quantidade de corante que entra e que sai da fibra seja equivalente, ou seja, até o momento em que o sistema entra em equilíbrio. A partir deste momento, não adianta mais aumentar o tempo para obter uma maior fixação. O tempo necessário para que

ocorra esse equilíbrio dependerá de alguns fatores, tais como temperatura, tipo de corante, tipo de fibra e a presença de produtos auxiliares (ARAUJO & CASTRO, 1984).

A estamparia é um método de inserir um desenho localizado ou em toda a largura e extensão do tecido com uma ou mais cores ou ainda sem coloração nenhuma. Os processos tradicionais de transferência de cor ocorre por técnica de carrossel, quadros rotativos ou quadros planos, rolos, transfer e jato de tinta. As operações de estamparia geralmente consistem nas seguintes etapas: preparação (desengomagem e alvejamento quando realizada em materiais brancos), secagem, preparação das pastas (seleção de corantes e receitas), estamparia (técnicas tradicionais ou digitais), secagem, fixação (vaporização, calor seco ou polimerização), lavagem e secagem (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Grande parte desses produtos químicos utilizados na estamparia, após cumprirem a sua função, é descartada junto ao banho, seguindo para a estação de tratamento de efluentes da empresa.

O acabamento é o conjunto de operações e processos sobre o substrato já tinto e/ou estampado, os quais têm por objetivo conferir ou modificar o aspecto, toque e propriedades gerais destes materiais de tal forma a adaptá-los às exigências da moda ou a finalidade a que se destinam e com isso agregar valor aos produtos (NEEDLES, 1986).

Os acabamentos se dividem em dois grandes ramos: não-permanentes e permanentes. Os primeiros podem acontecer por deposição e colagem (carga, amaciamento, impermeabilização parcial) ou por efeitos físicos (calandragem obtendo efeitos de simples alisamento, chasing, silk, moiré). Já os acabamentos permanentes ocorrem de forma mecânica (sanforização, flanelagem, feltragem) ou química (acabamento wash and wear, acabamentos com silicone, acabamento anti-chama) (ARAUJO & CASTRO, 1984).

Existem ainda outros tipos de acabamento como a inserção de microcápsulas na estrutura dos materiais para efeito meramente estético ou com aplicações funcionais. Como exemplo desses acabamentos pode mencionar a utilização de pigmentos

cromotrópicos ou termocrômicos. Estes podem ser aplicados em roupas para fins de diferenciação, como por exemplo, vestidos de noite que mudam de cor conforme o comprimento de onda, ou ainda, para fins de segurança, como roupas que mudam de cor quando o usuário está exposto a altas temperaturas e radiações). Pode-se citar também a inserção de microcápsulas com perfume, com hidratante ou até mesmo com remédios que são liberados com a força atrito, entre outras inovações. O método de aplicação destas microcápsulas pode ser por impregnação em foulard, estamparia e até mesmo por meio de spray (SILVA FILHO, 2007).

Outro tipo de acabamento utilizado pela indústria têxtil, e de grande interesse neste trabalho, são aqueles realizados pelas lavanderias na customização de artigos, tais como “stone wash”, “used”, sobretingimento, esmirilhamento, efeitos 3D, lixados, pincelados, laser, efeito emborrachado, dentre outros. Todas essas técnicas visam modificar o aspecto visual do jeans, malhas e tecidos planos de forma localizada ou na totalidade da peça empregando processos mecânicos e/ou químico ou ainda a combinação de ambos.

2.2.5 Lavanderias Industriais

As lavanderias industriais surgiram no Brasil por volta de 1976, quando o tradicional jeans passou a ser submetido a diversos processos de lavagem com a finalidade de agregar ao produto características diferenciadas, antes de serem comercializados. Em princípio as lavanderias desenvolviam apenas processos de desengomagem, pré-encolhimento e amaciamento, que tornavam o jeans menos rústico e mais confortável. Todavia, com a evolução e dinamismo do mercado da moda nas últimas décadas, logo foram criadas novas tendências de cores, texturas e tonalidades, fazendo com que as lavanderias industriais passassem a realizar processos cada vez mais complexos (stone wash, sobretinto, estampas a laser, lixado, puído, used). Tais inovações passaram a fazer do jeans um artigo descartável, que perde o seu “brilho” de acordo com os novos lançamentos (GONÇALVES, 1996; GORINI, 1999).

Dessa forma, as lavanderias hoje em dia não são mais apenas prestadoras de serviços. Segundo Gorini (1999) elas são consideradas uma importante fonte de inovação e desenvolvimento de produto. As mudanças vividas por elas refletem na indústria química e de equipamentos, as quais, diante da inovação dos processos de lavagem do jeans, adaptam seus equipamentos e produtos para atender as necessidades do mercado, conforme pode ser observado no Quadro 1.

QUADRO 1- EVOLUÇÃO DAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS NO BRASIL

Ano	Processo Realizado
1976	Jeans amaciado do avesso e ácido acético em caixas de molho
1978	Primeira lavagem em máquina industrial, a Délavé, feito a cloro acidulado e ácido acético, enxaguado e amaciado.
1980	Primeiras lavagens com pedras pomes trazidas da Itália. O metabissulfito de sódio é adotado para neutralização do cloro. Surgiram neste ano foram: Stone Washed, Stone Clear e amaciado.
1981	Adotado a desengomagem. Junto com as pedras, usa-se metassilicato ou soda (NaOH) para aumentar o envelhecimento. A pedra de argila expandida (Cinasita) é adotada. O envelhecimento exigido pelo mercado é cada vez mais acentuado
1982	Surge o Stone Color.
1984	Iniciam-se as primeiras aplicações de alvejamento final com detergentes alcalinos e branqueador ótico.
1985	O alvejamento final passa a ter peróxido, metassilicato, soda, detergente, e branco ótico em sua formulação. Passa a ser adotado as acidulações com metabissulfito antes do amaciamento. Os umectantes e os deslizantes de fibras começam a ser usados. A desengomagem oxidativa mostra o seu valor. Surgem os processos especiais, tais como Amassadinho Tied Dyed, Batik, Amarrados, etc.
1986	Nascimento do Star Washed ou Snow Washed e as lavanderias passam a trabalhar com mais técnica, e empregando ácido cítrico, Peracético, Oxálico, Hidroxilamina e Metabissulfito são usados para neutralizar o permanganato.
1987	Surge o Used Washed processado por pincelamento ou pulverização com cloro e em seguida com permanganato. As empresas químicas “descobrem” as lavanderias de jeans. Substituição das pedras pelas enzimas. As lavanderias se tornaram tinturarias, e surgem os primeiros tecidos PT. O tinturado se torna tendência e, nasce o branqueamento todo do índigo, para ser tinturado depois.
1989	Chegam as primeiras enzimas celulasas ácidas, e inicialmente substituem realmente as pedras.
1990	O Stone Americano evolui, são adotados aditivos como secantes e homogenizadores. São adotados os primeiros antimigrantes, os tampões e os produtos persulfatados.
1991	O Used é valorizado e surgem equipamentos próprios. Surgem os tingimentos com pigmentos, através de cationização.
1993	As enzimas neutras dominam o mercado. O Destroyed exige técnica de Stonagem e alvejamento bem apuradas. O Used é evidência.
1994	Os apelos ecológicos forçam o aparecimento das gluconases para substituir o cloro.
1995	A qualidade é exaltada com envelhecimento agressivo e acabamento muito bem elaborado.
1999	O artesanal volta evidenciado exigindo maior treinamento dos operadores.
2000	O artesanal se sofisticava com metalização e efeitos especiais de aplicações de resinas e outros produtos de estamparia, o Used se evidencia com padrões de lixados e novos visuais.
2001	Os efeitos artesanais continuam, projetando comercialmente as lavanderias que conseguem elaborar um jeans diferenciado, com maior padrão de qualidade. Os diferenciados não se limitam a efeitos artesanais, estendem-se para efeitos especiais de sobretintos, com cationização e coloração localizada através de tingimento. Os lixados, devorés, rasgados e corrosões são fatores fundamentais para volume de venda.

FONTE: Adaptado de SANTOS, 2006.

As máquinas utilizadas nas lavanderias industriais apresentam diferentes configurações e capacidades, podem apresentar abertura frontal ou horizontal, são compostas de um cilindro móvel perfurado montado dentro de outro cilindro fixo. Para os processos de estonagem com pedras de argilas expandidas, utilizam-se as máquinas de abertura frontal basculante (Figura 6), que vem equipada com um sistema que possibilita a inclinação do equipamento durante o funcionamento, proporcionando no final do processo a retirada das pedras que foram utilizadas, de forma rápida e pratica.



FIGURA 6- LAVADORA FRONTAL E LAVADORA HORIZONTAL
FONTE: Trinox 2010

O processo de lavanderia mais conhecido é a estonagem ou “stone washed”, que pode ser realizado por técnicas antigas ainda predominantes, com a utilização de pedras de argila expandida (Figura 7) e hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou por técnicas mais modernas, com a utilização de enzimas (SANTOS, 2006).



FIGURA 7 - PEDRAS DE ARGILA EXPANDIDA (CINASITA)
FONTE: O autor

A argila expandida apresenta forma de pequenas esferas de cerâmica leves e arredondadas, sua estrutura interna é formada por uma espuma cerâmica com micro

poros e com uma casca rígida e resistente. É produzida em grandes fornos rotativos, utilizando argilas especiais que se expandem a altas temperaturas (1.100°C), transformando-as em um produto leve, de elevada resistência mecânica, ao fogo e aos meios alcalinos e ácidos. Tem como principais características a inércia química, estabilidade dimensional e capacidade de isolamento termo acústico (ISOCEL, s/d.).

No Quadro 2 são apresentados alguns dos inúmeros processos realizados nas lavanderias industriais.

QUADRO 2- DESCRIÇÃO DE ALGUNS TIPOS DE PROCESSOS REALIZADOS PELAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS.

Processos	Lavagens
Amaciado	Amaciado fixado com total reserva da cor original do índigo.
Bigode	Efeito imitando as marcações de tanque, feitas manualmente com o uso de lixas.
Brush Washed	Oxidação feita com cloro pincelada em toda a peça jeans, deixando-a branca, com detalhes escuros nas laterais e em alguns baixos relevos.
Cationizações	Efeito tricolor imitando corante sulfuroso, através de cationizador e corante reativo.
Délavé	Alvejamento com cloro, podendo ser associado ao Stone Washed.
Délavé 2	Alvejamento com permanganato de potássio.
Desgaste Localizado	Acabamentos feitos peça a peça, com difícil reprodutibilidade entre as peças.
Destroyed	Lavagem parecida com a estonagem, porém utilizam mais enzimas que corroem a fibra levemente, deixando um aspecto destruído.
Detonado	Efeito localizado adquirido com uso de esmeril.
Dirty Washed	Lavagem imitando roupa suja, através de oxidação com produto adequado para este efeito, ou apenas sem alvejamento.
Encouramento	Aplicação de resina que confere aspecto e toque de couro ao algodão.
Lixado	Efeito localizado obtidos com lixa ou lixadeira..
Metalizações	Efeitos localizados, obtidos por pulverizações, pincelamentos, etc.
Reduções Glucosídeas	Branqueamentos totais ou acentuados para os efeitos de envelhecimento.
Reservas de Cores	Efeitos obtidos por preservação da cor por proteção física ou química.
Sujinho	Lavagem imitando uma roupa suja, mas tornou-se, além disso, um jeans sobretinto com grandes variações de cores.
Surface-Dye	Processo de tingimento único cationizado onde se obtém uma cor extremamente superficial.
Stone Americano	Oxidação com pedras embebidas de cloro ou permanganato.
Stone Washed	Envelhecimento com pedras ou enzimas com vários níveis de aplicação.
Sulfur Dye	Sobretinto com corante sulfuroso.
Tied Dye	Manchados obtidos através de oxidantes, amarrações, cationizações localizadas, etc.
Tri Colours	Sobretinto duplo, normalmente obtido por cationização, o que provoca um efeito superficial de tingimento, com envelhecimento posterior.
Used	Uso de pistola para clarear uma parte determinada.
Used Washed	Pulverização com solução de permanganato dando efeito de branqueamento localizado ou total.

FONTE: adaptado de SANTOS, 2006

Na Figura 8 está apresentada a aparência do jeans, resultante de alguns processos de lavagem.



FIGURA 8– JEANS APÓS LAVAGENS REALIZADAS NAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS
 FONTE: SANTOS, 2006.

Para a realização destes processos são utilizados alguns produtos auxiliares de tingimento, que apresentam em suas formulações tensoativos, ou seja, substâncias que alteram a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos. Dependendo da combinação dos tensoativos, obtém-se uma ação específica com diferentes aplicações.

Os aditivos mais empregados pelas lavanderias no tingimento e acabamento de artigos são: ácidos, tais como o sulfúrico e acético; álcalis, como a soda cáustica e a barrilha; sais, como o sulfato de sódio e cloreto de sódio; oxidantes, como a água oxigenada e o hipoclorito de sódio; redutores como hidrossulfito de sódio; corantes reativos e sulfurosos (SALEM, DE MARCHI, & MENEZES, 2005).

Ao término de cada um dos processos tais produtos químicos são descartados no banho e seguem para estação de tratamento de efluentes da empresa.

2.2.6 Confeção

Na maioria dos casos a confecção ocorre em empresas que prestam serviços para grandes indústrias têxteis, os quais não incluíram nas suas plantas o ciclo completo de produção do vestuário, optando pela terceirização de uma ou várias etapas do processo produtivo. Dessa forma, é utilizada mão-de-obra especializada que trabalha em diversas partes do estado ou até mesmo do País, atendendo as necessidades de várias indústrias.

2.3 Corantes Têxteis

As cores sempre estiveram presentes na História da humanidade e segundo Guaratini e Zanoni (2000), “[...] a tintura de tecidos é uma arte que começou a milhares de anos [...]”. UEDA (2006) reporta que o primeiro corante que se tem conhecimento da existência foi o Negro-de-Fumo (Carbon Black) e que por volta de 3.000 a.C., surgiram alguns corantes inorgânicos sintéticos, tal como o Azul Egípcio, utilizado no tingimento dos tecidos que recobriam as múmias. Contudo, o primeiro corante orgânico sintético só foi obtido em 1856, por William H. Perkin, por meio da oxidação da anilina com dicromato de potássio.

No fim do século XIX, já existiam várias fábricas de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, fornecendo produtos para a indústria têxtil, de couro e de papel. Atualmente a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior produtora mundial e devido a demanda, são produzidos em escala industrial cerca de 2.000 tipos de corantes sintéticos, apenas para a indústria têxtil (TWARDOKUS, 2004; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes e os pigmentos são substâncias químicas complexas que proporcionam cor aos artigos têxteis. Os primeiros podem ser dissolvidos ou dispersados em água, já os pigmentos são insolúveis em água e aplicados em forma de pastas de estamparias na superfície do substrato.

Os corantes podem se ligar as fibras por uma ou mais forças físicas, interações de hidrogênio, Van der Waals e Iônicas e em alguns casos ligar-se quimicamente por interações covalentes (NEEDLES, 1986).

Segundo Araujo & Castro (1984) e Needles, (1986), as moléculas de corantes apresentam em sua estrutura dois componentes principais: o grupo insaturado chamado de cromóforo, responsável pela cor e o grupo de auxocromo, responsável pela fixação do corante à fibra. Os principais grupos cromóforos e auxocromos são apresentados nas Figuras 9 e 10.

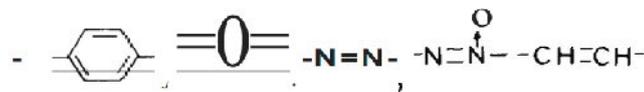


FIGURA 9 - PRINCIPAIS GRUPOS CROMÓFOROS DO CORANTE
FONTE: NEEDLES, 1986

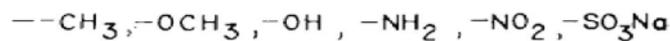


FIGURA 10 - PRINCIPAIS GRUPOS AUXOCROMOS DO CORANTE
FONTE: NEEDLES, 1986

Existem diversos tipos de corantes que podem ser utilizados no tingimento das diferentes fibras, cada um com características químicas próprias e comportamentos tintoriais distintos, bem como níveis diferenciados de solidez. Segundo Guaratini e Zanoni (2000) os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com a forma como ele é fixado. A classificação dada a seguir, diz respeito a esse último critério.

Corantes Reativos: são aqueles que contêm grupo reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com os grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Os principais grupos de corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos

reativos. A reação química acontece por meio da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Essa classe de corante é extensamente utilizada no tingimento de fibras celulósicas, devido a sua facilidade de produção, baixo custo, alta solubilidade, alta solidez e pelo fato de favorecer a obtenção de todos os tons. Porém, é preciso mencionar que apresenta a desvantagem do baixo percentual de esgotamento ou fixação (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996; GUARATINI & ZANONI, 2000; UEDA, 2006).

Corantes Diretos: são aniônicos, solúveis em água e fixam-se às fibras celulósicas por meio de pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals. Essa classe é constituída principalmente por corantes que contêm em sua estrutura mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos (UEDA, 2006). Apresenta variável solidez à luz (de péssima à excelente) e a solidez a lavagem, suor, água clorada etc. varia muito.

Corantes Azóicos: são insolúveis, obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento, possuem grupamento azo e formam o maior grupo químico individual de todos os corantes sintéticos. Todos contêm grupos cromóforos, $-N=N-$ (grupos químicos insaturados), situados entre sistemas aromáticos. Essa classe pode ser utilizada no tingimento das fibras celulósicas e apresenta boa solidez à lavagem, à luz, ao cloro e à água oxigenada (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Corantes Ácidos: compreende um grupo de compostos aniônicos que contêm de um a três grupos sulfônicos. São aplicados no tingimento da lã, poliamida e seda na presença de ácido orgânico ou inorgânico. Podem ser classificados em três grupos, de acordo com aplicação e propriedade de solidez: corantes de boa igualização, corantes de média igualização e corantes que tingem em meio neutro. São classificados também como corantes ácidos aqueles de complexos metálicos (ARAUJO & CASTRO, 1984).

Corantes à Tina ou à Cuba: são insolúveis em água e precisam ser reduzidos para poderem ser aplicados. Esses corantes podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua constituição química: os indigóides e os antraquinônicos, sendo os últimos os mais utilizados por apresentarem excelente solidez na celulose. São

empregados no tingimento de fibras celulósicas e eventualmente em fibras protéicas, poliamidas e poliéster em misturas com fibras celulósicas, sob condições apropriadas (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996). Apresentam boa propriedade de fixação, entretanto, Guaratini & Zanoni (2000), salientam que a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o que torna elevado o custo de produção dessa classe de corante.

Corantes ao Enxofre: caracterizam-se por apresentarem após a aplicação grupos macromoleculares com pontes de polissulfetos. São utilizados no tingimento de cores preta, oliva, azul-marinho e marrom intensa quando aplicados às fibras celulósicas, apresentando boa solidez à luz e excelente à lavagem. São insolúveis em água e solubilizados em banho alcalino (ARAUJO & CASTRO, 1984). Após o tingimento o corante é oxidado e lavado. Alcântara & Daltin (1996), bem como Guaratini & Zanoni (2000), salientam que estes corantes apresentam resíduos altamente tóxicos, e vem sendo substituídos por corantes sulfurosos ecológicos cujo o redutor é a glicose.

Corantes Dispersos: tingem as fibras de poliéster, acetato, acrílico, aramida, modacrílica, olefinas, poliamidas e triacetato. Todavia, para o acetato, poliéster e o triacetato, os corantes dispersos são a única maneira prática de tingimento. São não-iônicos e na maioria dos casos tem solubilidade extremamente baixa (SALEM, DE MARCHI & MENEZES, 2005).

Pigmentos: são materiais insolúveis no meio de aplicação, não tem substantividade nem grupos reativos para se ligar às fibras e, dessa forma, só se depositam na superfície das mesmas com o auxílio de ligantes ou resinas (NEEDLES, 1986).

Esses corantes não são capazes de autonomamente colorir e manter a cor no substrato têxtil, precisando da ajuda de alguns outros produtos químicos que irão agir no banho proporcionando boas condições para a ligação com a fibra, condição indispensável para que o grau de qualidade exigido pelo mercado seja alcançado (SALEM, DE MARCHI & MENEZES, 2005). No Quadro 3 são apresentados alguns dos auxiliares mais utilizados no processo de tingimento.

QUADRO 3- PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

PRODUTO	FUNÇÃO	BASE QUÍMICA MAIS USADA
UMECTANTE	Homogeniza e acelera a hidrofiliidade do tecido evitando diferentes tempos de contato de regiões de fibras com a solução de corante, o que provocaria manchas.	Nonilfenol etoxilado; Ácidos graxos etoxilados
ANTIESPUMANTE	Evita transbordamento do banho de corante pela formação de espuma em máquinas de alta agitação.	Emulsões de silicone; Hidrocarbonetos alifáticos.
UMECTANTE DE BAIXA ESPUMA	Evita a formação de espuma sem a necessidade de antiespumantes.	Álcool graxo etoxilado e propoxilado.
SEQUESTRANTE	Evita que altos teores de metais na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos.	Acrilatos; Ácido cítrico.
AJUSTADORES DE pH	Leva a solução ao pH necessário para que ocorra a reação fibra/corante.	Carbonatos (barrilha)
ELETRÓLITO	Colabora no processo de montagem do corante aumentando a força iônica do meio. Diminui a quantidade de corante perdido na solução após o tingimento.	Cloreto de sódio; Sulfato de sódio.
RETARDANTE DE MONTAGEM OU IGUALIZANTE	Evita o tingimento muito rápido das partes mais expostas do tecido, fornecendo oportunidade de, com agitação, todas as regiões do tecido serem coloridas uniformemente.	Éteres poliglicólicos; Naftaleno sulfonato de sódio.
DISPERSANTE	Usados para dispersar corantes não solúveis em água.	Tensoativos em geral.

FONTE: Adaptado de SANTOS, 2006

Na Tabela 1 são apresentados os coeficientes de afinidade (k) Corante/Fibra e o percentual de exaustão do corante.

TABELA 1- COEFICIENTE DE AFINIDADE CORANTE/FIBRA E PERCENTUAL DE EXAUSTÃO DO CORANTE.

CORANTES	K ^a	FIXAÇÃO (%)	TIPO DE FIBRAS APLICADO
ÁCIDO	130	80 - 93	Lã, nylon
AZOICO	200	90 - 95	Celulose
BÁSICO	700	97 - 98	Acrílico
DIRETO	100	70 - 95	Celulose
DISPERSO	120	80 - 92	Sintéticas
REATIVO	50	50 - 80	Celulose
SULFUROSA	50	60 - 70	Celulose
VAT	130	80 - 95	Celulose

FONTE: EPA (1996)

Conforme apresentado no Tabela 1, a classe de corante reativo, o mais utilizado em todo o mundo para o tingimento de artigos de algodão, é o que possui menor índice de afinidade corante/fibra, e conseqüentemente o menor percentual de exaustão. O corante que não se fixa a fibra fica na forma hidrolisada no banho, o qual representa um dos maiores desafios para a Indústria Têxtil, visto que juntamente com os agentes auxiliares de tingimento acabam por serem descartados na forma de efluente, que por sua vez, deverão receber o devido tratamento antes do seu descarte no ambiente.

Em 2003 a Associação Brasileira de Indústrias Química (ABIQUIM) divulgou um relatório contendo a produção de corantes no ano de 2001 e estimou as suas perdas. Esses dados estão expostos na Tabela 2.

TABELA 2 - CONSUMO BRASILEIRO DE CONRANTES E ESTIMATIVA DE CORANTE NÃO-FIXADO.

Corantes	Produção - toneladas	Percentual de perda	Valor máximo perdido em toneladas (estimativa) ⁹	Potencial Poluidor
Ácido	3.175	7 - 20	635	Baixo
Azóico	143	5 - 10	14	Alto
Básico	424	2 - 3	13	Baixo
Direto	1.051	5 - 30	315	Alto
Disperso	1.507	5 - 20	301	Alto
Pré-metalizados	280	1 - 5	14	Alto
Reativo	4.614	5 - 50	2.307	Alto
Sulfurosos	2.390	30 - 40	956	Alto
Vat (tina)	499	5 - 20	100	Alto
Branqueador óptico	31.483	- o -	00	- o -
Pigmentos orgânicos	5.872	1 - 2	117	Baixo
Totalização	51.438	- o -	4.772	- o -

FONTE: ABIQUIM (2003)

De acordo com os dados divulgados, estima-se que somente no ano de 2001, cerca de 4.700 toneladas de corantes foram perdidas e que provavelmente grande parte atingiu os recursos hídricos. A perda mais significativa foi observada no grupo dos reativos, o que se justifica pelo fato dessa classe de corantes ser a mais utilizada no tingimento de algodão, por apresentar baixo percentual de esgotamento e pelo algodão ser a fibra mais consumida no Brasil.

2.4 Resíduos Gerados pelas Indústrias Têxteis.

Ao longo da cadeia produtiva têxtil existem diversas operações que levam a geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos, sendo que os dois primeiros vêm sendo objeto de estudos nas últimas décadas devido ao seu potencial poluidor (BASTIAN, 2009).

Na Figura 11 são apresentados os pontos de geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos, de acordo com um processo básico de produção de artigos têxteis.

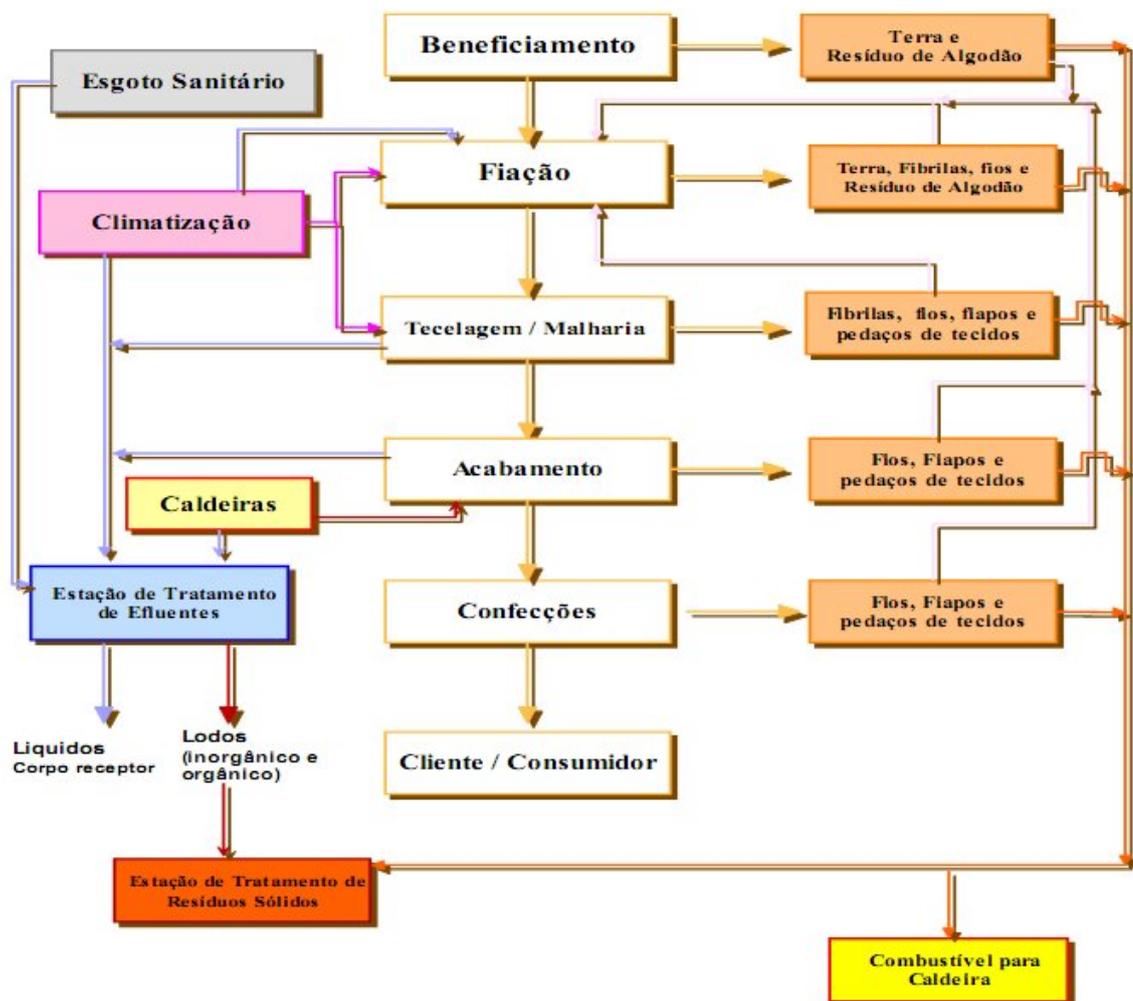


FIGURA 11 - PROCESSO BÁSICO PRODUTIVO TÊXTEL E RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS.

FONTE: CARREIRA, 2006, p.87.

Segundo Salem *et al.* (2005) na etapa de beneficiamento primário, fiação, malharia e confecção ocorrem somente a produção de resíduos sólidos, como: terra, cascas do capulho do algodão, resíduos de materiais estranhos a fibra, fios e retalhos de tecidos.

Na tecelagem são gerados tanto resíduos sólidos (fibras, fios e pedaços de tecidos), quanto efluentes líquidos, provenientes da limpeza das caixas de engomagem, que apesar de constituírem baixo volume gerado, apresentam carga orgânica significativa (COELHO, 1996; BRAILE & CAVALCANTI, 1993; CRESPI, 1995).

O acabamento compreende nessa estrutura de geração de resíduos as etapas de tingimento, estamparia e de acabamento propriamente (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; CRESPI, 1995). Essa etapa gera resíduos sólidos (fibras, fios, fiapos e pedaços de tecidos) que podem ser utilizados como combustível na caldeira e efluentes líquidos provenientes dos processamentos à úmido, caracterizados pela coloração e significativa carga de produtos químicos.

A climatização é considerada como sistema de suporte para a produção de artigos têxteis e também gera alguns tipos de resíduo sólidos tais como fibras, fios e fiapos de tecidos que são retirados pelos filtros de ar. Apesar de gerar pequena quantidade, estes também seguem para o reaproveitamento em subprodutos.

Os resíduos gerados pela caldeira, também considerada um sistema de suporte, são cinzas, fuligens (resíduos sólidos) e efluentes líquidos gerados na eliminação da dureza da água e lavagem dos gases em combustão. Esses efluentes líquidos quando comparados aos gerados pelas etapas de tingimento, estampagem e acabamento são considerados insignificantes e podem ser incorporados tranquilamente à estação de tratamento de efluentes (CARREIRA, 2006).

Por fim, na estação de tratamentos de efluentes são gerados resíduos sólidos, denominados de lodo, oriundos do próprio processo de tratamento do efluente. Por conter residual de corantes, esses lodos apresentam em sua composição metais pesados e devem ter um destino adequado.

2.4.1 Efluentes da indústria têxtil

Dentro da cadeia produtiva têxtil, os principais problemas relacionados ao impacto ambiental são representados pelo elevado consumo de água, aproximadamente 50 litros de água por quilo de material processado, e pelo baixo aproveitamento dos insumos utilizados, principalmente corantes. De acordo com Souza *et al.* (2004), em geral, cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são removidos e descartados após cumprirem o seu papel no processo e acabam por atingir os recursos hídricos.

A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as características do processo produtivo, tais como, composição do artigo, equipamentos, tecnologia utilizada e insumos consumidos (corantes e outros agentes químicos), os quais agregam, ao efluente, características específicas que dificultam o estabelecimento do fluxo de tratamento mais adequado.

A problemática ambiental associada a tais efluentes é bastante conhecida devido a sua própria natureza. A presença de corantes, mesmo em concentrações baixas, é facilmente detectada e visível, portanto, quando lançados nos corpos receptores de água, mesmo em baixas quantidades alteram a coloração natural dos rios, resultando em graves problemas estéticos, além da redução de processos fotossintéticos (HASSEMER & SENS, 2002; BELTRAME, *et al.* 2004; AKYOL, YATMAZ & BAYRAMOGLU, 2004; ARAUJO & CASTRO, 1984; SANTANA & MACHADO, 2002).

A fácil detecção desses corantes a olho nu traz vantagens e desvantagens, pois mesmo uma pequena quantidade de efluente lançado em um corpo receptor pode provocar a mudança de coloração dos rios, e com isso pode ser identificada pela população e pelos órgãos de fiscalização ambiental (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Segundo Brito-Pelegrini & Pelegrini (2005), estudos realizados indicam que aproximadamente 20% da cor introduzida no ambiente é causada pelo lançamento de águas residuais da indústria têxtil, o qual utiliza grandes quantidades de azos corantes, com tempo médio de vida na água em torno de 50 anos. Estudos mostram também que essa classe de corante tem potencial carcinogênico e/ou mutagênico. Além disso, os corantes são de origem sintética e apresentam estrutura aromática, o que faz deles um produto estável e de difícil degradação (ROSOLEN *et al.* 2004) .

Bitencourt (2002) e Menezes, Pizzolato & Schneider (2005) relatam, em seus respectivos trabalhos, que a composição de um efluente têxtil normalmente apresenta cor intensa, altas temperaturas, alta concentração de matéria-orgânica, alta concentração de Organohalogenados Adsorvíveis (AOX), surfactantes, metais pesados e sólidos suspensos. O descarte desses efluentes não tratados ou tratados inadequadamente pode também provocar a formação de espumas nos corpos hídricos,

limitando a transferência de oxigênio através da superfície dos rios e como conseqüência, afetar a capacidade de autodepuração dos mesmos (VEIBER 2009).

As Tabelas 3 e 4 mostram as características de efluentes gerados pelo processamento de fibras naturais e fibras químicas.

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE FIBRAS NATURAIS (EXCETO LÃ).

Parâmetros	(g/kg)			(mg/L)		
	min	med	max	min	med	max
pH (Adimensional)	7,5	9,4	11,3	7,5	9,4	11,3
DBO ₅	36,4	101,8	167,1	383,2	688,9	994,5
DQO	100,2	236,2	372,1	754,4	1423,9	2093,5
Óleos e graxas	1,7	5,8	9,8	29,9	53,7	77,5
Sólidos suspensos	14,9	24,1	33,2	101,4	156,0	210,6
Sólidos sedimentáveis (ml/L)	- o -	- o -	- o -	0,4	1,90	3,4
Sólidos totais	320,0	489,5	659,0	2203,2	2722,3	3241,4
Cor – (mg CO Pt/L)	33,0	146,6	260,1	250,3	1050,2	1850,1

FONTE: Carreira, 2006.

TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE FIBRAS QUÍMICAS

Parâmetros	(g/kg)			(mg/L)		
	min	med	max	min	med	Max
pH (Adimensional)	4,8	7,5	10,2	4,8	7,5	10,2
DBO ₅	26,3	45,2	64,1	351,2	470,9	590,5
DQO	61,8	104,5	147,2	1138,4	1831,0	2523,6
Óleos e graxas	1,7	8,6	15,4	15,6	36,9	58,1
Sólidos suspensos	10,7	22,3	33,9	101,9	150,2	198,5
Sólidos sedimentáveis (ml/L)	0,1	0,4	0,7	0,1	3,7	7,2
Sólidos totais	310	387,5	465	2367,2	3029,5	3691,7
Cor – (mg CO Pt/L)	30	45	60	200	300	400

FONTE: Carreira, 2006

Os dados apresentados nas Tabelas 3 e 4 se referem a uma pesquisa realizada por Carreira (2006), a partir de trabalhos de 17 autores diferentes. Os dados obtidos revelam uma grande discrepância de valores apresentados de um autor para outro, confirmando mais uma vez a complexidade dos efluentes gerados pela indústria têxtil, que diferem muito de uma empresa para outra e até mesmo de uma amostragem para outra.

De modo geral, esses efluentes são considerados de alto potencial de toxicidade para o meio aquático, visto que além de causarem eutrofização das águas, alteram a DBO e a quantidade de oxigênio dissolvido, podendo sob condições anaeróbias reagir com outros compostos presentes no meio, levando a formação de amins aromáticas, que por sua vez, são mais tóxicas do que o corante contido no efluente (RODRIGUES, 2003; MAHMOUD *et al.* 2007).

Por outro lado, Gutiérrez *et al.* (2007) afirmam que muitos corantes têxteis não são tóxicos, porém o seu descarte nos rios pode impedir a penetração de parte da luz solar em toda a sua profundidade e isso pode danificar as espécies vegetais e animais que vivem nesse ambiente.

Paschoal & Tremiliosi-Filho (2005) salientam que os corantes têxteis, têm propriedades que lhes conferem resistência ao suor, ao sabão, a água, a luz solar e agentes oxidantes, o que os tornam mais difíceis de serem biodegradados.

2.4.2 Legislação Ambiental

A constituição brasileira de 1988, no art. 225 do capítulo VI, define que “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Dessa forma, o ambiente é um bem de uso comum e sua defesa é de responsabilidade do Poder Público e da própria comunidade.

No Brasil a lei é estabelecida em primeira instância pela União e na seqüência pelas unidades federativas e municipais. Essas duas últimas buscam o aperfeiçoamento das respectivas leis magnas quanto às características e às necessidades de cada região do país.

Dessa forma, as leis estaduais e municipais apresentam sempre um caráter de maior especificidade em relação às leis federais. Isso faz com que a competência seja comum aos três poderes executivos. Isso, todavia, não significa que as leis federais, ou mesmo as estaduais, não possam sofrer alterações de caráter restritivo quando de sua

transposição para a legislação municipal, só não podendo ocorrer à situação inversa. Em geral, os valores já estabelecidos nas competências anteriores (federais e estaduais) devem ser condizentes com as tecnologias de tratamento disponíveis no mercado. Tal fato, por vezes, é considerado pelas administrações municipais como um fator negativo no processo de industrialização, principalmente para os pequenos e médios municípios que carecem de infraestrutura para serem oferecidas às indústrias (VALE 2000).

Segundo Carreira (2006) a legislação ambiental “[...] deve ser instrumento de compatibilização entre a preservação da qualidade ambiental e o desenvolvimento sustentável, estabelecendo os limites nos quais o desenvolvimento econômico e social não desequilibre os ecossistemas existentes.”.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente-SISNAMA, foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

O Conselho é um colegiado representativo de cinco setores: órgãos federais, estaduais e municipais, setor empresarial e sociedade civil. Dentre as várias responsabilidades deste conselho pode-se mencionar o estabelecimento de normas e critérios para o licenciamento de atividades efetiva ou potencialmente poluidoras, a ser concedido pela União, pelos Estados, pelo Distrito Federal e Municípios e supervisionado pelo referido Instituto e o estabelecimento de normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

2.4.2.1 Efluentes Líquidos

As águas que servem de habitat para os peixes e para o resto da vida aquática, e são necessárias para conservação da vida animal, devem se ajustar a certos padrões relativos à cor. Isso porque 10% da luz que se choca com a superfície de uma corrente

de água deve chegar ao fundo de qualquer zona fotossintética, nas quais se devem manter concentrações adequadas de oxigênio em dissolução. Isso interfere no desenvolvimento das plantas e outros organismos vivos e, conseqüentemente, na oferta de alimentos aos peixes. Dessa forma, o não tratamento do efluente antes do descarte pode causar um grande desequilíbrio ambiental, que vai desde a extinção de algumas espécies aquáticas e proliferação de outras, até a extinção total da vida aquática em determinada região (ALMEIDA *et al.* 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução N° 357/2005, trata da classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o enquadramento dos mesmos e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com o seu Artigo 34, os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser descartados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores de água após receberem o devido tratamento, bem como deverão obedecer às condições e padrões previsto neste artigo, resguardando outras exigências cabíveis:

“Artigo 34, §1º - O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”

Artigo 34, § 2º - Os critérios de toxicidade previstos no §1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente”.

No §4º, do mesmo artigo, o CONAMA estabelece as condições para lançamento de efluentes em:

- I. pH entre 5 e 9;
- II. Temperatura inferior a 40°C (a variação da temperatura do corpo receptor, na zona de mistura, não poderá exceder a 3°C;
- III. Os materiais sedimentáveis não deverão exceder 1mL/L em teste de 1 hora em cone de Imhoff;
- IV. Regime de lançamento com vazão máxima de 1,5 vezes do período de atividade diária do agente poluidor;

- V. Até 20 mg/L de óleos minerais e até 50 mg/L de óleos vegetais e gorduras aminsais;
- VI. Ausência de materiais flutuantes.

A Tabela 5 apresenta os padrões de lançamentos de efluentes de acordo com o §5 do artigo 34 da mesma resolução.

TABELA 5 - PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

FONTE: Resolução 357/2005 do CONAMA p. 21.

O Conselho salienta que o disposto no art. 24 poderá ser alterado, estabelecendo restrições de caráter excepcional e temporário, por órgão ambiental competente, quando a vazão do corpo receptor estiver abaixo dos valores de referência.

Conforme observado nos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pelo CONAMA, a legislação brasileira não estabelece um padrão de cor para o lançamento

de efluentes, porém, deixa claro que os despejos não poderão causar modificações no corpo receptor e salienta que na ausência de determinação de limites devem-se seguir os padrões estabelecidos para a classe do corpo receptor, como por exemplo, para classificados como água doce de classe 2, o órgão estabelece que a cor não deve ser superior a 75 mg Pt-Co/L.

Vale ressaltar que alguns órgãos ambientais, em função de condições específicas dos corpos receptores e do volume de efluente gerado, no momento de licenciamento da empresa acabam atribuindo valores para o parâmetro cor.

2.4.2.2 Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos da indústria têxtil têm duas características físicas distintas: secos ou úmidos. Os primeiros são, por exemplo, resíduos de fibras celulósicas e demais fibras, os quais podem ser reaproveitados no próprio processo têxtil ou como combustível para caldeira (co-incineração). Os úmidos podem ser subdivididos em químicos e biológicos. No tratamento primário (físico-químico) são obtidos os resíduos sólidos químicos e no tratamento secundário são obtidos os sólidos biológicos (biosólidos). Em geral os dois tipos de sólidos são misturados, para serem estabilizados em um posterior tratamento de desidratação e secagem. A umidade do sólido representa uma fonte residual de difícil tratamento, principalmente daqueles com características químicas.

Portanto, no que tange a resíduos sólidos, o grande problema da indústria têxtil está naqueles oriundos das estações de tratamento de efluentes líquidos, os quais devem ser encaminhados a disposição final para serem dispostos de acordo com o seu potencial poluidor.

Alternativas apontadas por estudos recentes tem mostrado que o lodo pode ser incorporado em massas argilosas (tijolos, lajotas, cerâmicas), desde que em quantidades adequadas para não prejudicar a resistência e qualidade desses materiais, pode ser utilizado como adubo, após passar por um processo natural de compostagem ou ainda, pode ser incinerado em fornos adequados com sistemas de tratamento dos

gases gerados (ANDREOLI, LARA & FERNANDES, 1999; KAMINATA *et al.* 2008).

É de responsabilidade dos órgãos governamentais (estadual e municipal) a fiscalização dos resíduos sólidos, segundo as NBRs 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007 de 2004.

A classificação de acordo com a NBR 10.004, ocorre com a divisão dos resíduos sólidos em duas classes:

- a. Resíduos Classe I – Perigosos;
- b. Resíduos Classe II – Não perigosos;
 - Resíduos classe II A - Não inertes.
 - Resíduos classe II B - Inertes

Para os resíduos sólidos serem classificados como classe II B – Inertes é preciso que nos testes do extrato solubilizado, os resultados apresentem os mesmos padrões de água potável, o que é muito difícil de acontecer.

A classificação de tais resíduos deve seguir os padrões estabelecidos para extrato solubilizados, lixiviado e amostragem de acordo com as NBRs 10.005, 10.006 e 10.007.

Os limites permitidos de presença de metais estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - PADRÕES LEGAIS PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO SOLO

Parâmetros	Extrato Lixiviado	Extrato Solubilizado
	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo F)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo G)
Alumínio	-	0,20
Arsênio	1,0	0,01
Bário	70,0	0,70
Cádmio	0,5	0,005
Chumbo	1,0	0,01
Cobre	-	2,0
Cromo	5,0	0,05
Ferro	-	0,3
Manganês	-	0,1
Mercúrio	0,1	0,001
Prata	5,0	0,05
Selênio	1,0	0,01
Sódio	-	200,0
Zinco	-	5,0
Cloreto	-	250,0
Fluoreto	150,0	1,5
Nitrato	-	10,0
Sulfato	-	250,0

FONTE: ABNT 2004 – NBR 10.004

No Brasil, com exceção do estado de São Paulo, não existe nenhum parâmetro específicos para os resíduos sólidos das indústrias têxteis, dessa forma, os mesmos são enquadrados como resíduos de qualquer outra indústria de transformação, devendo cumprir as normas e exigências estabelecidas para estas (CARREIRA, 2006).

2.5 PROCESSOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Na indústria têxtil o efluente homogêneo apresenta diversos tipos de corantes, o que ocasiona muita dificuldade para escolher o melhor sistema de tratamento, pois, um determinado procedimento de remoção de cor é eficiente para uma classe específica de corante, podendo ser ineficiente para outra.

Atualmente, existem diversas técnicas de remoção de cor do efluente (Quadro 4) baseadas em métodos físico-químicos, químicos e biológicos.

QUADRO 4- TÉCNICAS UTILIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Processo	Desempenho	Limitações
Oxidação de Fenton	Total descoloração; baixo custo e custo de funcionamento	Geração de lodo pela floculação dos reagentes e das moléculas do corante
Eletrólise	Total descoloração; baixo custo.	Tempo de vida da espuma e do eletrodo
Flotação	Remove 90% da cor e 40% DQO; baixo custo; compacto.	
Filtração	Alta performance; reuso de água, sais e calor.	Manuseio e descarte do material retido
Coagulação/ floculação	Total descoloração; reuso de água.	Nem sempre efetivo; disposição de lodo
O ₃	Total descoloração; reuso de água.	Alto custo; formação de aldeídos
Adsorção (carbono, biomassa, argila)	Novos adsorventes são efetivos e com baixo custo; reuso de água.	Alta eliminação ou regeneração de custo
Fotocatálise	Remoção da cor quase completa; desintoxicação.	Somente como passo final de polimento
Biodegradação: - Lodo ativado	Redução DQO e N.	Grande quantidade de DQO, N, cor e surfactantes no resíduo.
- Sequência anaeróbica/ aeróbica	Redução de DQO, cor e tóxicos.	Grande quantidade de resíduo de cor e DQO
- Leito fixo	Redução de DQO e cor.	
- Fungos/ H ₂ O ₂	Total descoloração.	Possível formação de produtos mais tóxicos

FONTE: VANDEVIRE *et al.* 1998 apud NIEBISCH, 2009

Os processos físico-químicos são fundamentados na coagulação, por meio de agentes coagulantes como o sulfato de alumínio e sais de ferro, seguidos de separação por flotação ou sedimentação (MENEZES, PIZZOLATO, & SCHNEIDER, 2005). Esses processos apresentam elevada remoção de material particulado, porém, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos é deficiente, além de gerarem grande quantidade de lodo, visto que qualquer produto químico adicionado ao efluente terá sua massa transformada nesse material, que deverá receber o tratamento adequado devido à presença de metais pesados e outros agentes químicos (GONÇALVES *et al.* 2008; KUNZ *et al.*, 2002).

Quanto ao custo médio dos processos físico-químicos, Gutiérrez *et al.* (2007) reportam que costuma ser o dobro da depuração biológica, levando com isso a uma tendência de construção de depuradores biológicos. As pesquisas científicas realizadas acerca dos tratamentos físico-químicos se concentram na aplicação de novos coagulantes e floculantes, buscando as dosagens adequadas para a redução na formação de lodo, além das combinações com outros processos que envolvem tecnologias mais avançadas, como, por exemplo, membranas (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), fotocatalise e outras.

Entre os processos biológicos os mais utilizados são aqueles baseados no lodo ativado, porém, Joshi & Purwar (2004) ressaltam que não é um procedimento eficiente ou econômico quando utilizado sozinho. Esse método é baseado na utilização de microrganismos capazes de degradar compostos biodegradáveis presentes em efluentes industriais, e geralmente apresenta boa eficiência de remoção de DQO, no entanto, os corantes reativos mostram-se resistente à degradação. Entre os microrganismos utilizados estão as bactérias, fungos, algas e consórcios de culturas de bactérias (ROSOLEN *et al.*, 2004).

O processo de lodo ativado foi desenvolvido na Inglaterra, no início do século XX e desde então vem sendo utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais e de esgotos sanitários. A estação de tratamento por lodo ativado consiste de um tanque de aeração, onde o efluente é misturado ao lodo ocorrendo a oxidação, e um tanque de sedimentação, onde os flocos microbianos sedimentam possibilitando a separação entre efluente tratado e biomassa (FREIRE *et al.*, 2000).

Uma das características que tornam este método atrativo é a recirculação da biomassa, que faz com que grande parte dos microrganismos permaneça longo tempo no sistema, facilitando o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente e proporcionando eficiente remoção de corantes (aproximadamente 80%). Por outro lado, esse sistema apresenta o inconveniente de alto custo de implantação, elevada formação de lodo e a incapacidade para metabolizar compostos recalcitrantes ou altamente tóxicos (KUNZ *et al.*, 2002; FREIRE *et al.*, 2000; MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Os métodos químicos compreendem reação de fenton, ozonização, processos fotoquímicos e destruição eletroquímica. Estes vêm apresentando uma enorme eficiência em sistemas ambientais para desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (FREIRE et al., 2000).

Dentre os métodos químicos, os mais utilizados são os métodos de oxidação, pois apresentam simplicidade de aplicação e remoção por meio da quebra das ligações aromáticas contidas nas moléculas de corantes (NIEBISCH, 2009). Ainda assim, de modo geral, as indústrias têxteis continuam utilizando as técnicas baseadas na coagulação/floculação (físico-químico), seguidas de um tratamento biológico por lodos ativados, que geram quantidades excessivas de lodo.

Diante desse panorama e da necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes têxteis, várias alternativas envolvendo processos oxidativos avançados (POA' s) vem sendo avaliadas.

Os processos oxidativos apresentam elevada capacidade de destruição dos poluentes e não apenas de transferência de fase, podendo ser aplicados em grande número de matrizes, visando principalmente a mineralização completa de poluentes orgânicos ou a formação de intermediários biodegradáveis (SANTOS & KONDO, 2006; FREIRE *et al.* 2000).

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

As reações de oxidação avançadas, além de degradar os componentes orgânicos, compostos inorgânicos dissolvidos e poluentes que são tóxicos e/ou refratários ao tratamento biológico, podem diminuir a DQO e a intensidade de cor presentes nos efluentes (LIRA, 2006).

Os processos oxidativos avançados envolvem a geração e uso de espécies transitórias, como os radicais livres hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais são altamente oxidantes (Tabela 8), e tem a capacidade de reagir com as moléculas orgânicas, retirando um átomo de hidrogênio ou adicionando uma dupla ligação. O resultado é a

formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (BRITO & RANGEL, 2008).

TABELA 7 - POTENCIAL REDOX DE ALGUNS OXIDANTES

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxil	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	0,54
Permanganato	1,36
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,68
Iodo	1,78

FONTE: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004)

Segundo Teixeira & Jardim (2004) as principais vantagens apresentadas pelos POAs são: mineralizam o poluente e não somente o transferem 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.

Os radicais hidroxil podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV). São denominados como processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os processos oxidativos avançados são divididos em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, nos quais os radicais podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos enquanto os demais são chamados homogêneos (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Os principais sistemas utilizados são apresentados no Quadro 5.

QUADRO 5- SISTEMAS MAIS EXPLORADOS PARA A PRODUÇÃO DO RADICAL HIDROXIL

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O ₃ /UV	O ₃ /OH ⁻	Sc/O ₂ /UV	Elétron-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /O ₃	Sc/ H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / UV (Vis)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		

FONTE: Morais, 2005

Dentre esses processos, a foto-oxidação catalítica (sistemas heterogêneos) tem ganho 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 (ZIOLLI & JARDIM, 1998).

Na maior parte das vezes, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO₂, H₂O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por foto-oxidação catalítica são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

O fotocatalisador é um semicondutor que necessita de alta fotoatividade, para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador, ocasionando a degradação dos poluentes (RIGONI, 2006).

Muitos semicondutores, como TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃, podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução, mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita como, por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

2.6.1 Foto-oxidação Catalítica

Segundo Britto & Rangel (2008) a oxidação catalítica não é recente, porém os avanços mais significativos foram propostos apenas nos últimos 10 anos. Os métodos

atuais apresentam grande vantagem sobre os processos de oxidação tradicionais, sendo possível tratar um poluente específico ou um grupo de poluentes.

O sistema é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a 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 a CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOLLI & JARDIM, 1998).

Segundo Nogueira & Jardim (2008) além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa, incluindo alcoóis, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes. Além das classes de compostos orgânicos citados, os radicais hidroxil gerados durante a irradiação de TiO_2 , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida.

De acordo com Teixeira (1997) a fotocatalise heterogênea, apresenta as seguintes vantagens: uma grande variedade de compostos orgânicos pode ser degradada; não há necessidade de receptores de elétrons adicionais (como peróxido de hidrogênio); o fotocatalisador pode ser reutilizado; a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador; os catalisadores semicondutores são geralmente atóxicos, baratos e de longa vida útil; os catalisadores semicondutores podem ser utilizados satisfatoriamente, tanto na fase gasosa como na fase aquosa.

E como desvantagens se pode citar a dificuldade de projetar reatores em que a distribuição de luz seja uniforme em toda a superfície do catalisador. O que ocorre são perdas da radiação incidente devido à opacidade, espalhamento da luz, absorção pelo líquido a ser tratado etc. Além disso, as reações fotocatalíticas geralmente são lentas quando comparadas às reações químicas convencionais, principalmente quando o

catalisador é fixo. Tem-se ainda, que quando o catalisador está em suspensão sua separação da fase líquida no final do processo implica em custos elevados e consumo de tempo. Além disso, há o bloqueio da luz incidente pelas partículas de catalisador e absorção por espécies orgânicas; poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com elevadas taxas de oxidação fotocatalítica, uma vez que consumidores de radicais certamente estarão presentes nesses efluentes; perda da atividade do catalisador ao longo do tempo (TEIXEIRA, 1997).

Segundo Kunz *et al.* (2002) a degradação de compostos orgânicos por meio de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, tem sido bastante documentada nas mais diferentes áreas.

SILVA *et al.* (2007a) avaliaram o processo fotocatalítico com TiO_2 aplicado ao tratamento de efluentes pré-tratados anaerobicamente e obtiveram resultados satisfatórios para a redução de matéria orgânica.

Lenhard (2010) realizou experimentos utilizando a fotocatalise na presença de TiO_2 para degradação de efluentes provindos de lavanderia industrial, obtendo bons resultados na remoção de cor e ainda na reutilização do catalisador, proporcionando a redução de custos de obtenção do catalisador e de resíduo sólido gerados.

Veiber (2009) também trabalhou na degradação de efluentes de lavanderia industrial, porém, utilizando o ZnO como fotocatalisador. Os resultados obtidos mostraram eficácia na descoloração e degradação dos efluentes, contudo no que tange a reutilização do catalisador, os resultados não foram satisfatórios, visto que o catalisador perdeu atividade catalítica na primeira reutilização.

Akyol, Yatmaz & Bayramoglu (2004) trabalharam com diferentes semicondutores na descoloração do corante Remazol Red RR. Os autores observaram os melhores resultados com 3,5 g/L de ZnO , em pH 10, e concluíram que o ZnO obteve desempenho superior ao TiO_2 na degradação do corante.

Rego *et al.* (2009) também trabalharam com fotocatalise na descoloração de solução corante com o TiO_2 e ZnO imobilizado em cerâmica, e obtiveram os melhores resultados na presença de TiO_2 , concluindo que o processo se mostrou eficiente e que o catalisador não perdeu atividade após o processo, podendo ser reutilizado.

Pardeshi & Patil (2009) avaliaram a eficiência fotocatalítica usando ZnO na degradação do resorcinol, um fármaco empregado em preparações tópicas. Os autores concluíram que o processo atingiu completa mineralização tanto em meio neutro como em meio básico

2.6.2 Fotocatalisador

O fotocatalisador utilizado é fundamental para a eficiência do processo, e por meio da escolha adequada é possível controlar o grau de conversão dos poluentes e selecionar diferentes caminhos de reação, evitando a formação de intermediários (BRITTO & RANGEL, 2008).

De modo geral o catalisador deve apresentar algumas características básicas para sua aplicação no sistema, tais como: ser quimicamente e biologicamente inertes; fotocataliticamente estáveis; de fácil produção e uso; e não representar riscos ambientais e aos seres humanos (HEWER, 2006).

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica em: Condutores, Semicondutores e Não condutores. Porém na fotocatalise são utilizados os semicondutores devido à combinação favorável da estrutura eletrônica, propriedades de absorção da luz, característica de transportar cargas e tempo de vida do estado excitado (SILVA, *et al.* 2005). Inúmeros trabalhos têm sido publicados envolvendo a aplicação de diversos semicondutores tais como: TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , Kaolin, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnS, CdS e V_2O_5 , entretanto, os mais utilizados são o TiO_2 e ZnO, pois são mais baratos, fáceis de serem recuperados e menos nocivos ao ambiente (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Não obstante, Nogueira & Jardim (1998) salientam que os semicondutores TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, devido à sua estrutura eletrônica.

Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado, devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química, em ampla faixa de pH.

Segundo Marques (2005) e Akyol, Yatmaz & Bayramoglu (2004) o ZnO tem recebido muita atenção para aplicação nas reações de fotodegradação e mineralização completa de poluentes ambientais, demonstrando muitas vezes, uma maior eficiência que o dióxido de titânio no processo fotocatalítico.

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme do tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna (FERREIRA, 2005).

2.6.2.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um composto químico encontrado naturalmente no mineral zincita, insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases. Apresenta propriedades piezelétricas e sensibilidade a luz, se comportando tanto como óxido ácido, quanto como óxido básico (caráter anfótero). É um material semicondutor, não tóxico e relativamente barato. É empregado em diversas aplicações tecnológicas, tais como, catalisadores, varistores, aditivos em óleos lubrificantes, materiais luminescentes, protetor solar, materiais farmacêuticos, entre outras (COSTA *et al.*, 2007).

Em muitas publicações da última década, o ZnO tem recebido muita atenção para a aplicação nas reações de fotodegradação e mineralização completa de poluentes ambientais (LI *et al.*, 2008). Sua eficiência tem sido reportada particularmente devido à notável oxidação avançada na degradação de água de lavagem da polpa de papel, a fotoxidação de 2-fenilfenol e na oxidação fotocatalisada de fenol, demonstrando, muitas vezes, uma maior eficiência que o dióxido de titânio na degradação de corantes com grupamento azo (MARQUES 2005; AKYOL, YATMAZ, & BAYRAMOGLU, 2004).

Outra vantagem de se utilizar esse catalisador no processo foto-oxidativo é o baixo custo do ZnO (CHEN, 2007), além de ser considerado por AKYOL *et al.* (2008), como não tóxico e não seletivo na degradação de compostos. Além disso, Pardeshi & Patil (2009) salientam em seus trabalhos, que o ZnO foi reutilizado por cinco vezes sem perder a sua eficiência catalítica.

2.6.3 Princípio e Mecanismo Geral do Processo Foto-oxidativo

Apesar de muitos estudos feitos sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação desses processos é ainda obscuro (ZIOLLI & JARDIM, 1998).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor, geralmente TiO_2 ou ZnO , por luz solar ou artificial. Esse semicondutor é caracterizado por bandas de valência, as chamadas BV, e pelas bandas de condução (BC), existindo entre elas uma região chamada de “bandgap”, como demonstrado na Figura 12 (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

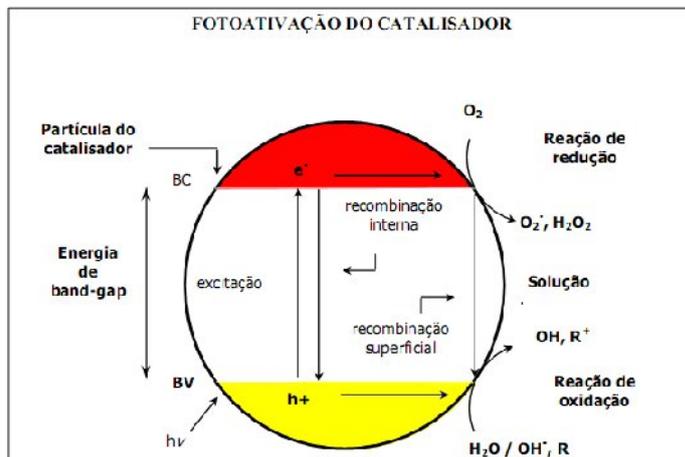
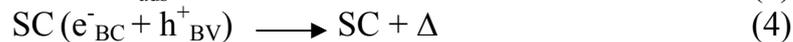


FIGURA 12 - MECANISMO SIMPLIFICADO DE FOTO-ATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR
 FONTE: TEIXEIRA & JARDIM, 2004.

A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na transferência do elétron da BV para a BC, com a geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. As lacunas geradas mostram potenciais positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Estes potenciais são suficientes para gerar os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvidas pela superfície do semicondutor (demonstrado por meio das Equações de 1 a 3), os quais podem oxidar o contaminante orgânico.

A eficiência do procedimento de fotocatalise depende da competiçao entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor, e o de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberaçao de calor (Equaçao 4).



Em que: h^+ = lacuna fotogerada

e^- = elétron fotogerado

BV = banda de valência do semicondutor

BC = banda de conduçao do semicondutor

SC = Semicondutor

FONTE: NOGUEIRA & JARDIM, 1998

Segundo Nogueira & Jardim (1998) os estudos mais recentes mostram que o mecanismo de degradaçao não se dá exclusivamente pelo radical hidroxil, mas também envolve outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HO}_2\cdot$ etc) formadas pela captura de elétrons fotogerados.



2.6.4 Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea

Hewer (2006) aponta que independentemente do semicondutor empregado como fotocatalisador nos processos de fotocatalise heterogênea, existem alguns parâmetros que influenciam de forma decisiva a eficiência de degradaçao dos compostos orgânicos poluentes. Esses fatores são: pH, concentraçao inicial do poluente orgânico, intensidade da irradiaçao, temperatura, adiçao de oxidantes auxiliares e as características do semicondutor (natureza, concentraçao e tamanho da partícula).

2.6.4.1pH

Estudos indicam que o pH da solução tem efeito direto na eficiência de degradação de poluentes. As variações de pH implicam na alteração das propriedades superficiais do catalisador, principalmente relacionadas com o equilíbrio ácido-base dos grupos hidroxil adsorvidos, e também alteram os níveis de energia do semicondutor, interferindo na posição das bandas de condução e de valência, conseqüentemente, na formação dos radicais hidroxil. Sendo assim, o efeito do pH na eficiência de degradação depende do mecanismo de reação principal e da natureza dos compostos do efluente (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; BERGAMINI, 2007).

Byrappa *et al.*, (2006) trabalharam com a degradação do corante Acid Violet, e afirmaram que a mudança de pH afeta a dissociação das moléculas de corante e também as propriedades superficiais do ZnO, interferindo na eficiência de degradação.

Peralta-Zamora *et al.* (1998) estudaram o efeito do pH na remoção de cor de efluentes provindos da indústria de papel e da indústria têxtil, utilizando como semicondutor o ZnO e o TiO₂ e obtiveram para o efluente têxtil maior descoloração com o semicondutor ZnO em pH 11,5. Já para o efluente da indústria papelreira, o TiO₂ foi mais eficiente em pH ácido ou levemente básico.

Pardeshi & Partil (2009) também realizaram estudos de fotodegradação utilizando o ZnO na degradação do resorcinol, em diferentes pH. Os resultados obtidos mostraram melhor degradação em pH 9.

Vários outros estudos foram publicados, tais como os trabalhos de Akyol *et al.* (2004), Silva *et al.* (2007b), Sohrabi & Ghavami (2010), Veiber (2009), Lenhard (2010) entre outros, e os resultados de melhor eficiência em função do pH da solução, divergiram entre si, confirmando a afirmação de Peralta-Zamora *et al.* (1998) e Bergamini (2007), de que a eficiência de degradação está diretamente relacionado à natureza dos compostos presentes nos efluentes.

2.6.4.2 Concentração inicial do poluente orgânico

Vários autores, como por exemplo, Gogate & Pandit (2004), Byrappa, *et al.* (2006), Akyol, Yatmaz & Bayaramoglu (2004), salientam que a constante cinética das reações de fotodegradação é inversamente proporcional à concentração inicial do poluente. Dessa forma, quando a concentração do poluente é aumentada a eficiência de degradação é reduzida.

Akyol, Yatmaz & Bayaramoglu (2004) justificam esse efeito de duas formas: por um lado, como a concentração de poluente aumenta, o equilíbrio de adsorção do poluente na superfície do catalisador também se altera, interferindo na formação do radical hidroxil; por outro lado, os pesquisadores consideram a lei de Beer-Lambert, segundo a qual o aumento da concentração de poluente faz com que o percurso percorrido pelos fótons diminua, reduzindo também a absorção dos fótons pelas partículas do catalisador e levando à baixa degradação fotocatalítica.

Para evitar que a eficiência de degradação caia significativamente, Gogate & Pandit (2004), recomendam a diluição do efluente a ser tratado.

Em seu trabalho, Byrappa *et al.* (2006) investigaram o efeito da concentração inicial do corante Acid Violet na sua degradação, utilizando um composto de óxido de zinco com carbono ativado (ZnO:AC) como fotocatalisador. Os resultados obtidos mostraram queda no percentual de descoloração, que passou de aproximadamente 100% para 60%, quando do aumento da concentração do corante de 1×10^{-5} M para 9×10^{-5} M. Resultado similar foi obtido em trabalho de Akyol, Yatmaz & Bayaramoglu (2004), no qual verificaram que quando aumentaram a concentração inicial do poluente de 50 mg/L para 200 mg/L, a eficiência de degradação do corante Remazol Red RR sofreu redução de 50 pontos percentuais.

2.6.4.3 Intensidade da Radiação

A radiação ultravioleta pode ser oriunda de fonte natural, o sol, ou de fontes artificiais como lâmpadas de vapor de mercúrio, xenônio e deutério. Contudo, observa-

se que as lâmpadas de mercúrio são as mais utilizadas nos processos de oxidação avançada, em razão do seu baixo custo, facilidade de funcionamento e boa eficiência energética e espectral (BRAUN, MAURETTE & OLIVEROS, 1991).

Além disso, a intensidade de irradiação é facilmente alterada pelo aumento nominal da potência da lâmpada (12W, 24W, 36W). A intensificação aumenta a taxa de degradação do poluente, porém não ocorre de forma linear (AKYOL, YATMAZ & BAYRAMOGLU, 2004; BYRAPPA *et al.*, 2006, CHANG, 2006).

2.6.4.4 Temperatura

Para Teixeira & Jardim (2004) a velocidade das reações de foto-oxidação não sofre grandes influências da temperatura, e justificam que é um comportamento típico de reações que são iniciadas por absorção de fótons. Dessa forma, a foto-oxidação não precisa de aquecimento para acontecer e pode operar em temperatura ambiente.

2.6.4.5 Adição de oxidantes auxiliares

Os oxidantes auxiliares melhoram a eficiência do processo foto-oxidativo, evitando que em processos com elevada intensidade de luz, ocorra a recombinação e^-/h^+ , e em processos com baixa intensidade de luz proporcionam o aumento do rendimento quântico devido ao poder oxidante (FERREIRA, 2005).

Nos POA's além do fotocatalisador e da luz UV, são utilizados uma ampla gama de oxidantes auxiliares, tais como, O_2 , O_3 , H_2O_2 , sais de ferro, $S_2O_8^{2-}$ e íons de prata (RIGONI, 2006; MILLS, DAVIES, & WORSLEY, 1993).

O oxigênio é o oxidante mais empregado nos sistemas de fotocatalise, pois é barato e tem a vantagem de não concorrer com o substrato no processo de adsorção. Em segundo lugar vem o H_2O_2 , que também apresenta algumas vantagens, tais como a capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, estabilidade térmica, fácil operação, capacidade de gerar radicais hidroxil, tanto com

lacunas quanto com elétrons. Não obstante, também apresenta as seguintes desvantagens: é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema; a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de geração de radicais hidroxil; se adicionado em excesso a eficiência da reação pode ser comprometida (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Daneshvar, Oladegaragoze & Djafarzadeh (2004) avaliaram o desempenho do H_2O_2 na fotodegradação do corante vermelho 14, na presença de ZnO e constataram que até 10 mmol/L de H_2O_2 , a taxa de degradação do corante é aumentada, porém acima dessa concentração, o auxiliar provoca um decréscimo na taxa de degradação, agindo provavelmente como deslocador de radicais hidroxil.

Lucilha & Takashima (2009) fizeram experimentos de descoloração do azo corante Acid Orange 7 por fotocatalise e relataram que a constante de velocidade de descoloração do corante aumenta com a adição de diferentes oxidantes (oxigênio, clorato, bromato, periodato e persulfato)

Para Veiber (2009) a adição de oxigênio no processo fotocatalítico na presença de ZnO, aplicado na descoloração de efluente têxtil real, não proporcionou nem aumento e nem diminuição significativa na eficiência de degradação do efluente.

2.6.4.6 Características do semicondutor

Conforme relatado por Teixeira & Jardim (2004) o desempenho de um semicondutor, no processo foto-oxidativo, depende unicamente de si mesmo, ou seja, da sua concentração na solução, da forma que está presente no meio reacional e das suas características físicas (área superficial, tamanho da partícula, forma).

A concentração do catalisador é um dos pontos importantes para a boa eficiência do processo. De acordo com Bergamini (2007) o aumento da concentração do catalisador até certo ponto beneficia o processo degradativo, porém a partir de determinado limite, ocorre o inverso, ou seja, o processo começa a sofrer perda de eficiência, provavelmente devido ao aumento da turbidez do meio, o que impede a passagem dos fótons.

Quanto à forma com que o catalisador age no meio, encontram-se vários trabalhos publicados, nos quais o catalisador está presente em suspensão, disperso na solução por agitação, (LUCILHA & TAKASHIMA, 2009; VEIBER, 2009; BOLZON, 2007; AKYOL & BAYRAMOGLU, 2008; SANTANA & MACHADO, 2002), ou imobilizado, impregnado como, por exemplo, em materiais cerâmicos ou vidro (MARTO *et al.*, 2009; REGO *et al.*, 2009; BEHNAJADY, MODIRSHAHLA & HAMZAVI, 2006).

Diferentes morfologias das partículas de ZnO foram estudadas por Li & Haneda (2003). O catalisador ZnO foi preparado por meio de precipitação alcalina, hidrólise de zinco-orgânico e pirólise. A morfologia que apresentou melhor resultado de degradação foi o ZnO preparado por hidrólise de zinco-orgânico, apresentando aproximadamente 80% de degradação do acetaldeído.

2.7 CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTO-OXIDATIVAS

O mecanismo do processo de foto-oxidação de corantes é caracterizado inicialmente pela adsorção do corante na superfície do catalisador seguido pela reação do substrato com os radicais livres na superfície do material. A reação de fotodegradação segue um ciclo de sucessivos processos de adsorção e reações na superfície do óxido (BOLZON, 2007).

De acordo com um grande número de trabalhos publicados (TEIXEIRA, 1997; FERREIRA, 2005; SOHRABI & GHAVAMI, 2010; REGO *et al.*, 2009; WOJNÁROVITS, PÁLFI & TAKÁCS, 2007; TABELIAN & NILFOROUSHAN, 2010; VEIBER, 2009) a degradação fotocatalítica de vários corantes é descrita pela cinética de primeira ordem, que segue o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = k'_a C \quad (7)$$

Em que: r : é a taxa de oxidação catalítica;
 k'_a : é a constante cinética de primeira ordem;
 C : é a concentração do substrato;

Para sistemas em recirculação e com baixa concentração de substrato a forma integral $C=f(t)$ é dada por:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_a t \quad (8)$$

Em que, t é o tempo de exposição.

Giménez *et al.* (1997) ressaltam que na prática outros mecanismos interferem no sistema, tais como, características do meio reacional (concentração dos reagentes, pH e a capacidade de adsorção da solução), o catalisador (natureza e concentração), as condições fluidinâmicas (vazão de alimentação do reagente e do oxigênio), as características do reator e o campo de radiação (radiação que chega ao reator e o comprimento de onda). Os autores afirmam que a influência desses fatores está considerada no termo k'_a .

O estudo publicado por Hachen *et al.*, (2001) mostra que como a adsorção e a reatividade desempenham um papel importante na cinética, é difícil obter uma descrição satisfatória do mecanismo geral de degradação de corantes, visto que a degradação ocorre em sítios específicos do catalisador. Dessa forma, os autores sugerem que em determinados casos a cinética é de ordem zero e em outros de primeira ordem.

2.8 REATORES FOTO-OXIDATIVOS

Segundo Ferreira (2005), os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em escala industrial são garantir a distribuição uniforme de luz em todo o reator e elevadas áreas superficiais para catalisar por unidade de volume do reator. Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação e a maioria dos experimentos em laboratório é com reatores tipo

batelada. Entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa, reatores cilíndricos empacotados, reatores de leito fixo, entre outros (MATTHEWS, 1987).

Quando a fonte de irradiação é natural, os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados. Eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo. Além disso, esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados.

Porém muitos pesquisadores têm avaliados o desempenho diferentes configurações de reatores que utilizam luz artificial para a foto-oxidação de diferentes poluentes, entre eles estão Santana & Machado (2002), Pacheco & Peralta-Zamora (2004), Akyol *et al.* (2004), Veiber (2009), Lenhard (2010).

A Figura 13 mostra um reator fotoquímico convencional utilizado por Hassemer (2006), na degradação de efluente têxtil sintético e industrial pelo método UV/H₂O₂. O autor obteve resultados promissores que o levaram a concluir que esta configuração de reator juntamente com o método de degradação adotado é eficiente na redução da cor e de outros poluentes dos efluentes têxteis.

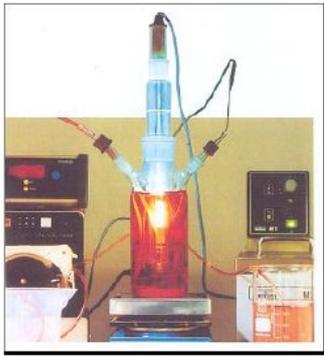


FIGURA 13 REATOR FOTOQUÍMICO COM TUBO DE QUARTZO
FONTE: HASSEMER, 2006

Vianna, Tôres & Azevedo (2008), estudaram a aplicação de um reator com disco rotatório de baixa velocidade (Figura 14) na degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados homogêneo e heterogêneo. Os autores concluíram que a configuração de reator e os métodos de oxidação utilizados (TiO₂/UV, H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV) degradaram o efluente sintético composto por diferentes corantes

ácidos. Os autores salientam que o método que apresentou melhor resultado, removendo aproximadamente 100 % de cor, foi o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

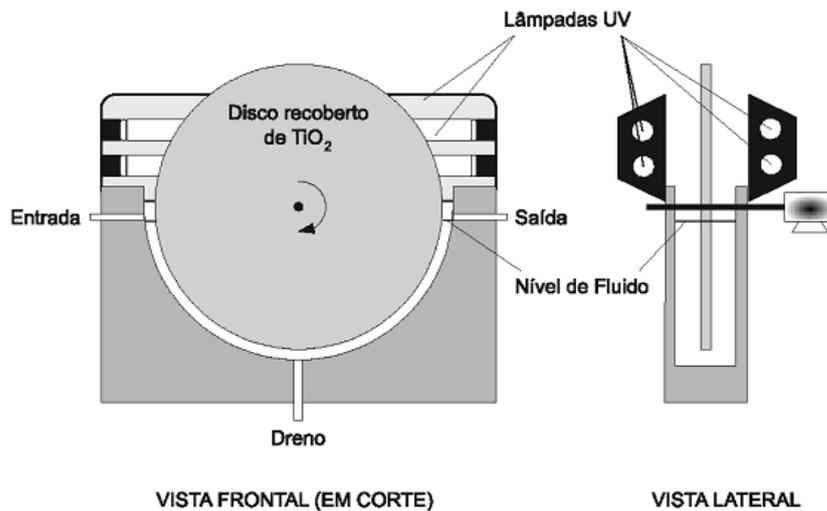


FIGURA 14 ESQUEMA DO REATOR DE DISCO ROTATÓRIO DE BAIXA VELOCIDADE
FONTE: VIANNA, TÔRRES e AZEVEDO, 2008.

Lenhard (2010) utilizou em sua pesquisa um reator de filme (Figura 15) e um reator de lama (Figura 16), para descoloração de efluente têxtil, provindo de uma lavanderia industrial, pelo método da fotocatalise heterogênea. Os resultados obtidos mostraram que o reator de lama foi mais eficiente do que o reator de filme. Contudo, o reator de filme apresentou a vantagem de não precisar de um processo de separação sólido-líquido no final do tratamento mas apresentou o inconveniente do catalisador sofrer contaminação por compostos presentes no efluente.

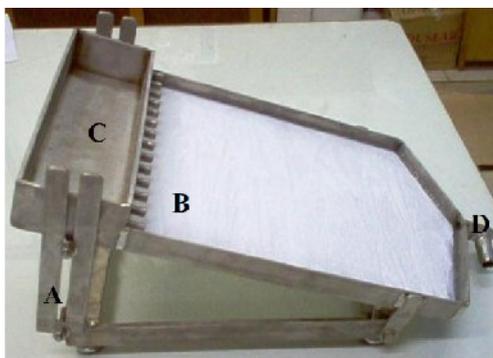


FIGURA 15 REATOR FOTO-OXIDATIVO DE FILME
FONTE: LENHARD, 2010

Notas: A) Mecanismo de regulagem da inclinação; B) Placa de vidro com catalisador imobilizado; C) Reservatório de entrada do efluente; D) Saída do efluente.
Obs. As lâmpadas foram posicionadas acima da placa de vidro.

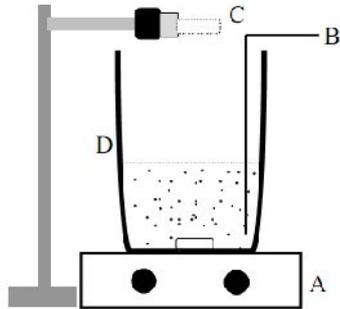


FIGURA 16 REATOR FOTOCATALÍTICO DE LAMA

FONTE: LENHARD, 2010

Notas: A – Agitador magnético; B – Entrada de oxigênio; C – lâmpada ultravioleta; D- Copo de béquer.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados efluentes líquidos coletados em uma lavanderia industrial da região de Maringá, que tem como principal atividade o beneficiamento e/ou acabamento de artigos de Denim e como atividade secundária o tingimento de artigos têxteis. Tais efluentes foram originados de processos de ensaboamento, purga, alveamento, clareamento, mercerização, caustificação, estonagem, sobretingimento, neutralização, enxague e amaciamento.

Para dar início aos trabalhos, primeiramente adotou-se alguns parâmetros experimentais otimizados por VEIBER (2010), seguindo então para a coleta e caracterização do efluente. Tais parâmetros consistiram em 2 g/L de catalisador, 400 ml de efluente, 4 lâmpadas germicidas, totalizando 60W de potência e 4 horas de radiação.

Posteriormente, foram realizados ensaios em escala laboratorial para determinação do pH mais favorável para a foto-ativação do catalisador, objetivando atingir a melhor eficiência na remoção de cor do efluente real, para então ser aplicado em escala semi-piloto.

Após a aplicação em escala semipiloto, procedeu-se testes de toxicidade com os efluentes IV e V; ensaio para determinação da cinética de reação e análise do tempo de decantação do ZnO utilizado no tratamento do efluente VI; caracterização e classificação do resíduo sólido e, por último, testes de reutilização do catalisador com o efluente VI.

A Figura 17 apresenta o fluxograma das metodologias e sequências dos ensaios realizados.

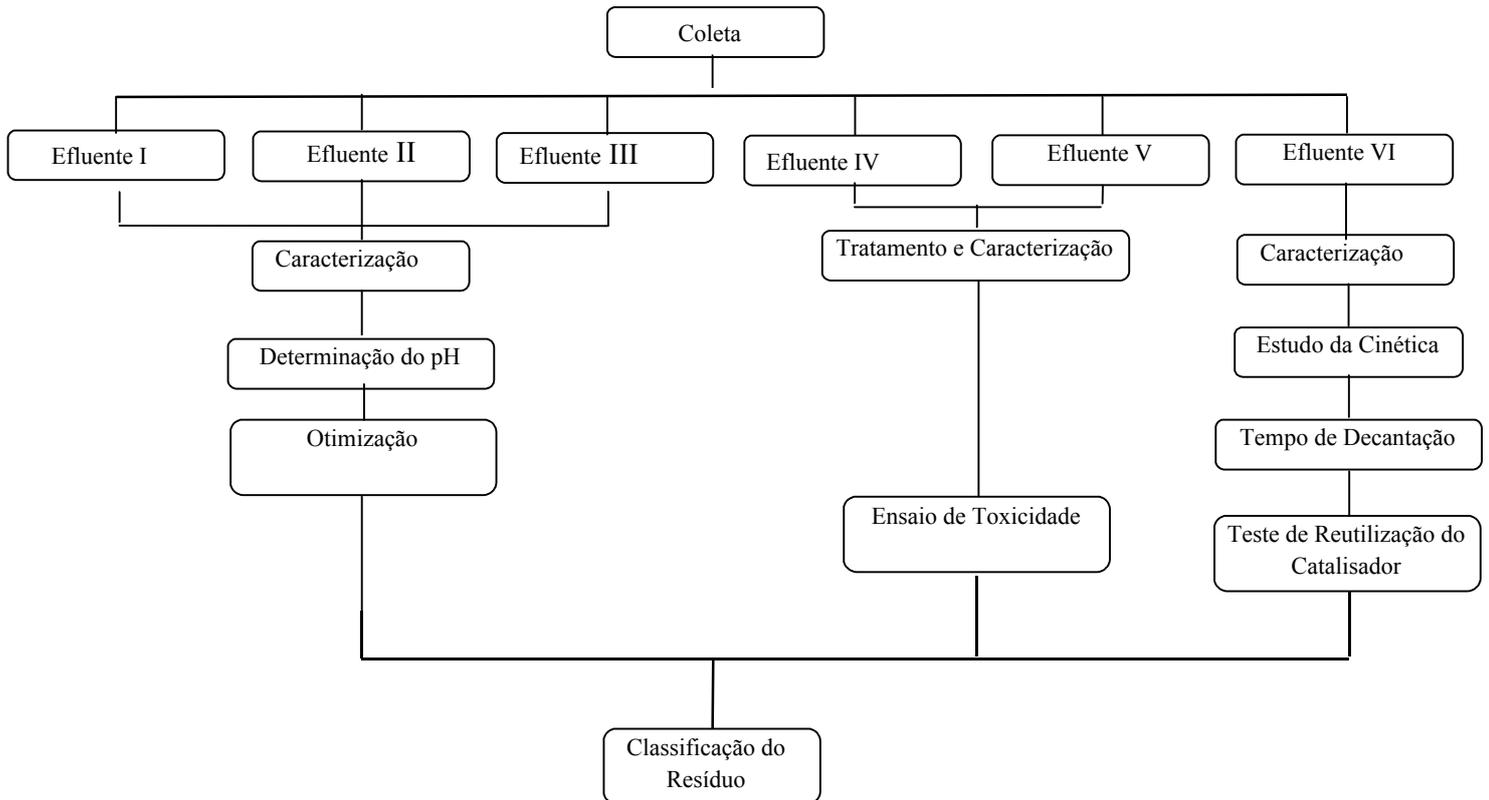


FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DAS METODOLOGIAS E SEQUÊNCIA DOS ENSAIOS REALIZADOS

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Todos os efluentes utilizados neste trabalho foram coletados no tanque de equalização de uma lavanderia industrial da cidade de Maringá-Pr. As coletas ocorreram em diferentes meses (Março, Maio, Julho, Novembro, Dezembro/2009 e Fevereiro/2010), visando o recolhimento de diferentes efluentes, os quais podem variar de acordo com a coleção processada nesses meses (coleção outono-inverno ou coleção primavera-verão), podendo apresentar coloração mais ou menos intensa.

Os efluentes foram coletados em galões de 20 litros. As amostras I, II, III e VI foram conduzidas ao laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da Universidade Estadual de Maringá-UEM e caracterizadas com relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO),

demanda bioquímica de oxigênio (DBO), concentração de ânions cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, presença de metais e determinação do comprimento de onda de máxima absorvância no espectro visível.

Para as amostras IV e V o tratamento do efluente ocorreu em escala semipiloto, logo após a coleta e no mesmo dia foi realizado o ensaio de DBO e caracterizadas quanto aos parâmetros citados anteriormente.

Em seguida à caracterização todos os efluentes foram armazenados em freezer à temperatura de 4°C, visando a conservação das propriedades.

3.1.1 Determinação do Potencial de Hidrogênio (pH)

O pH refere-se ao grau de acidez ou basicidade da amostra. A determinação deste parâmetro ocorreu em um medidor de pH ou peagâmetro, da marca Digimed, modelo DM20, de acordo com a metodologia especificada no manual do aparelho.

3.1.2 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 obtida em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com os métodos descritos no manual do aparelho, em comprimento de onda 455 nm para mg de PtCo/L.

3.1.3 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 turbidez foi determinada, assim como a cor, em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com os métodos descritos no manual do aparelho em comprimento de onda 860 nm para a unidade FAU.

3.1.4 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada para medição da DQO foi baseada no descrito em Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, conforme apresentado no Anexo I (APHA, 1995).

3.1.5 Determinação Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A metodologia utilizada para determinação da DBO foi realizada de acordo com o descrito por Silva & Oliveira (2001) e encontra-se apresentada no anexo II.

3.1.6 Determinação de Cloreto

A determinação de cloreto foi realizada de acordo com o método de Mohr e consta no anexo III.

3.1.7 Determinação do Nitrato, Sulfato e Fosfato

A determinação destes íons foi realizada de acordo com metodologia descrita no manual de utilização do espectrofotômetro HACH.

3.1.8 Determinação dos Metais

A determinação dos metais: Alumínio (AL), Chumbo (PB), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), ocorreu por meio de

espectroscopia de absorção atômica, utilizando o método de chama no Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, modelo AA240FS, segundo metodologia descrita no manual de operações do equipamento.

A calibração das curvas dos metais ocorreu por meio da utilização de padrões específicos para cada metal, em diferentes concentrações. Para a determinação da concentração de Pb a construção da curva ocorreu com padrões de Pb em ppb.

3.1.9 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 em espectrofotômetro HACH-LANGE, modelo DR/500. 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 9.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(Abs_i - Abs_f) \times 100}{Abs_i} \quad (9)$$

Em que:

Abs_i = Absorbância do efluente antes do tratamento

Abs_f = Absorbância do efluente após o tratamento

3.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE

3.2.1 Reator Foto-Oxidativo em Escala de Bancada

Para realização dos ensaios foto-oxidativos em escala de bancada foi utilizado um reator do tipo lama, no qual o catalisador é mantido em suspensão durante todo o processo. O fotorreator foi instalado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação

Ambiental da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e era composto por um béquer de 2000 mL mantido fixo em banho termostaticado, com circulação contínua de água afim de manter a temperatura da solução constante ($25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$), e agitação magnética, para manter o catalisador em suspensão. Sobre o béquer foi utilizado uma haste móvel de metal, onde foram fixadas quatro lâmpadas germicidas de 15 W cada, totalizando uma fonte de radiação ultravioleta de 60 W. Todo o sistema foi isolado ambientalmente evitando a dissipação da radiação (Figura 18). Os efluentes que foram submetidos ao tratamento foto-oxidativo neste reator foram os efluentes I, II, III e VI.



FIGURA 18 - REATOR TIPO LAMA EM ESCALA DE BANCADA

3.2.2 Reator Foto-Oxidativo em Escala Semi-Piloto

Para os testes em escala semi-piloto, o reator foi montado nas dependências da lavanderia que forneceu os efluentes para realização deste trabalho, o qual também foi utilizado por LENHARD (2010). Tal reator consistia de um tanque com capacidade de 320 L, no seu interior foi montada uma estrutura de chicanas para evitar a formação de vórtex e um sistema de agitação para manter o catalisador em suspensão. Na parte superior do tanque foi montada uma base com 44 lâmpadas germicidas (15 W cada), que forneciam radiação UV ao sistema. Os parâmetros utilizados no tratamento dos efluentes em escala semipiloto foram os mesmos otimizados e escala de bancada, ou seja, 3 g/L de catalisador, tempo reacional de 4 horas e pH 4,0. Já para o parâmetro número de lâmpadas em relação ao volume de efluente (100 L), não foi proporcional

ao utilizado em escala de bancada, visto que este foi limitado a capacidade de instalação das lâmpadas na tampa do reator. Os efluentes que foram submetidos aos tratamentos neste reator foram os efluentes IV e V. As Figuras 19 a 21 representam o esquema do reator.

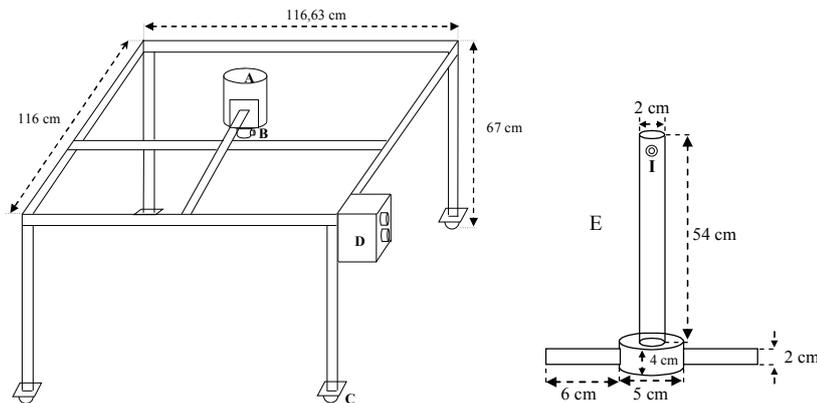


FIGURA 19 - SUPORTE PARA AGITADOR
FONTE: LENHARD (2010)

Notas: a) motor de agitação; b) encaixa da haste de agitação; c) rodas com travas; d) acionamento do motor; e) haste de agitação.

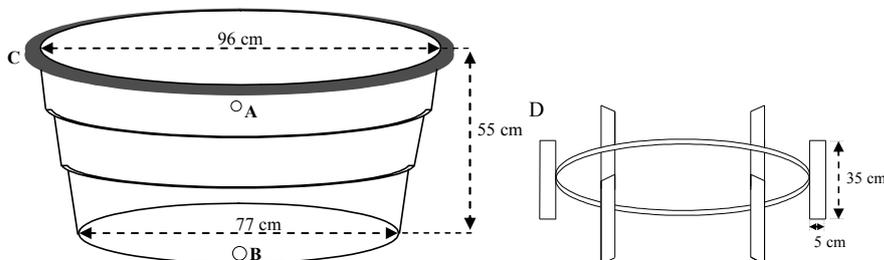


FIGURA 20 – TANQUE
FONTE: LENHARD (2010)

Notas: Tanque com capacidade para 320L: a) orifício para entrada de ar comprimido e para retirada de amostra; b) orifício para acoplagem da bomba para retirada do efluente; c) revestimento de borracha para evitar impacto do suporte com as lâmpadas e impedir o vazamento de luz uv; d) estrutura de chicanas, colocada no interior do tanque.

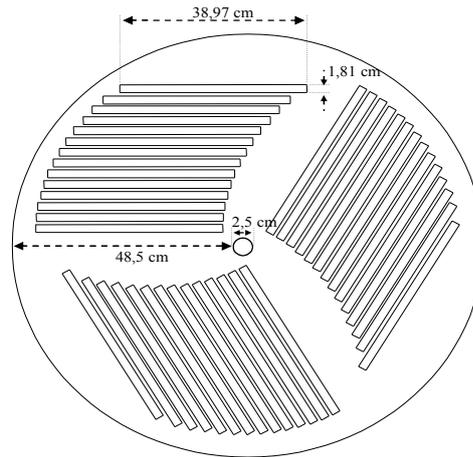


FIGURA 21 - TAMPA DO REATOR E SUPORTE PARA AS LÂMPADAS À VAPOR DE MERCÚRIO DE BAIXA PRESSÃO.

FONTE: LENHARD (2010)

3.2.3 Fotocatalisador

Nos experimentos de foto-oxidação realizados foi utilizado como catalisador o óxido de zinco comercial, obtido junto a Betania Química, com área superficial específica – (BET) de $6,36 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2.4 Procedimento Experimental

Para iniciar o tratamento do efluente adotou-se alguns procedimentos utilizados por VEIBER (2009), que consistiu na transferência de 450 ml do efluente para um béquer de 2000 mL, ajustou-se o pH da solução de 4 a 10 (dependo do ensaio) utilizando-se para isto soluções diluídas de H_2SO_4 , para deixa-lo ácido e NaOH para básico. Na sequência adicionou-se 2 g/L de ZnO e levou-se a solução ao reator tipo lama mantendo-se esta no escuro por um período de 10 minutos sob agitação magnética constante, para assegurar a ocorrência do fenômeno de adsorção e dessorção e retirou-se uma amostra inicial de 50 ml, procedendo o tratamento foto-oxidativo em 400 ml da amostra.

Após esse período, foi colocado em funcionamento o banho termostatizado e as lâmpadas germicidas foram acionadas para iniciar o tratamento do efluente com duração de 4 horas. Amostras iniciais e finais (cada uma de 50 mL), foram centrifugadas por 20 minutos a 350 rpm, para remover as partículas do catalisador e das fibras em suspensão, e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS da marca HACH-LANGE DR/5000. Além da varredura espectrofotométrica foram realizadas análises de cor, pH, DQO, DBO para avaliar a eficiência do processo.

3.3 ESTUDO DA VARIAÇÃO DO PH

Os efluentes I, II e III foram submetidos ao processo foto-oxidativos em condições otimizadas por VEIBER (2009), volume reacional de 450 ml, concentração de catalisador de 2 g/L e 4 lâmpadas germicidas, variando exceto o parâmetro pH. Tais efluentes foram tratados em diferentes pH, variando-o na faixa de 4,0 a 9,0, com a finalidade de determinar qual o pH que melhor proporcionaria a foto-ativação do catalisador.

3.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Após determinação do pH favorável à foto-ativação do catalisador se observou que a remoção de cor não foi suficiente para adequação a legislação ambiental vigente, sendo assim, se procedeu um estudo acerca da concentração do catalisador.

Procederam-se outros ensaios com os mesmos efluentes, para fim de comparação da eficiência da remoção de cor, variando então, a concentração do catalisador para 3 g.L⁻¹ e 3,5 g.L⁻¹ e mantendo os demais parâmetros constantes.

3.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO

Um estudo cinético foi realizado no reator tipo lama em escala de bancada, para determinação da ordem de reação e constante cinética do processo de descoloração foto-oxidativa do efluente VI.

Tal estudo foi realizado nas condições otimizadas para a máxima descoloração do efluente, sendo que as amostras foram coletadas a intervalos constantes de 30 minutos. Todas as amostras foram centrifugadas e submetidas a varredura espectrofotométrica, para acompanhamento da descoloração do efluente em função do tempo.

Para o ajuste cinético de primeira ordem foi considerada a equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 8), citada anteriormente.

3.6 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Os ensaios de toxicidade foram realizados para os efluentes IV e V, com o objetivo de verificar se o efluente após o tratamento foto-oxidativo catalítico apresentava redução do grau de toxicidade em relação ao efluente sem tratamento.

Para realização destes ensaios, escolheu-se a *Artemia Salina*, uma espécie de micro-crustáceo que age como bioindicador nos testes, devido a sua característica de resposta nítida, mesmo em pequenas variações de contaminantes. A *Artemia Salina* foi obtida da INVE Aquaculture Nutrition. A metodologia utilizada encontra-se no Anexo III.

3.7 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR E ANÁLISE DO TEMPO DE DECANTAÇÃO

Ao final dos ensaios de foto-degradação do efluente têxtil, já com os parâmetros operacionais otimizados, procedeu-se ensaios para avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador, utilizando para isto o efluente VI. Tais experimentos ocorreram de acordo com o procedimento descrito a seguir:

Método 1: procedeu-se o tratamento do efluente no fotorreator e no final deste deixou-se a solução (efluente + catalisador) em repouso em Cone de Inhoff, até que não houvesse mais alteração no volume decantado. Em seguida o sobrenadante foi retirado e parte dele foi centrifugado e submetido à varredura para análise da descoloração. O catalisador decantado foi adicionado novamente ao efluente VI e repetiu-se o experimento nas mesmas condições do primeiro ensaio. O processo foi repetido até obter perda significativa na eficiência da foto-oxidação.

Método 2: procedeu-se da mesma forma que no método anterior, porém, antes de retornar o catalisador ao efluente, este passou por uma foto-oxidação do corante que ficou adsorvido na superfície da partícula do catalisador. Tal processo ocorreu apenas com adição de 200 mL de água destilada ao catalisador e então foi levado ao reator por 3 horas. Em seguida deixou-se o catalisador decantar e retirou-se o sobrenadante para então utilizar o catalisador mais uma vez na degradação do efluente VI, nas mesmas condições do primeiro tratamento efetuado. Tal processo foi realizado até obter perda significativa da eficiência do processo.

Método 3: após o catalisador ser utilizado pela primeira vez, deixou-se decantar, retirou-se o sobrenadante e realizou-se uma lavagem alcalina do catalisador. Tal lavagem foi feita com 200 mL de solução de NaOH 1N, na qual foi adicionado o catalisador e deixado sob agitação por 20 minutos. Após a lavagem alcalina, retirou-se o sobrenadante e utilizou-se o catalisador no processo de foto-degradação do efluente VI, repetindo esse processo até obter a perda significativa de eficiência de descoloração.

Para todos os experimentos a separação do catalisador em suspensão foi realizada por decantação gravitacional. Sendo assim, foram realizados testes de

decantação em cone de Imhoff por 24 horas, para determinação do tempo médio de decantação do ZnO.

3.8 AVALIAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO NO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO CATALÍTICO

O resíduo sólido (catalisador + partículas sólidas do efluente) gerado durante os experimentos de foto-oxidação do efluente têxtil, tanto em escala de bancada, como em escala semi-piloto, foram secos em estufa à 100°C, para o ensaio de lixiviação e à 42°C para o ensaio de solubilização, durante 24 horas e armazenados para serem classificados de acordo com a NBR 10004/2004 da ABNT. Para obter tal classificação procedeu-se o ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 (ABNT) e o ensaio de solubilização de acordo com a NBR 10006/2004 (ABNT).

Para a caracterização do resíduo sólido quanto aos metais procedeu-se a digestão do resíduo e em seguida a leitura dos metais em espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AA240FS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Nos dias em que as coletas dos efluentes utilizados no trabalho eram realizadas, buscava-se junto ao responsável pelo setor produtivo da lavanderia, informações quanto a classe de corantes e produtos auxiliares, que foram empregados no dia anterior ao dia da coleta. A partir daí foi possível verificar que a lavanderia em questão estava utilizando apenas a classe de corantes reativos e uma ampla gama de produtos químicos auxiliares dos processos de tingimento e beneficiamento de artigos têxteis.

A lavanderia realiza processos de purga, alvejamento, clareamento, mercerização, caustificação, estonagem (stone washed), sobretingimento, tingimento, aplicação de resinas e pigmentos, lixado, puído, pincelado, used, jateamento e amaciamento, sendo o principal artigo processado o Denim. Para a realização destes processos a água, os corantes e os produtos químicos são os responsáveis pela mudança de aparência, odor e tato dos artigos, sendo que a água serve como meio de transporte dos corantes e agentes químicos ou simplesmente como agente de limpeza, levando a geração de grande volume de efluente.

Os produtos químicos mais utilizados pela lavanderia são: corantes reativos, cloro, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, metabissulfito de sódio, desengomantes, enzimas, branqueadores ópticos, umectantes, sequestrantes, igualizantes, dispersantes, redutores, amaciantes, peróxido de hidrogênio, detergentes, entre outros mais específicos utilizados em quantidades reduzidas.

A diversidade dos processos realizados pela lavanderia e a utilização de corantes reativos, os quais apresentam no seu grupamento cromóforo a estrutura $N=N$ ligado a estrutura aromática, leva a utilização de uma ampla gama de produtos químicos, aumentando a complexidade dos efluentes gerados por ela. Como consequência, tem-se maior dificuldade no tratamento de tais efluentes, conferindo a eles forte coloração e alto potencial poluidor, com possível atividade carcinogênica e

mutagênica, tornando esses efluentes perigosos aos seres humanos e aos ecossistemas aquáticos.

Os resultados obtidos na caracterização dos efluentes brutos empregados no processo de foto-oxidação catalítica encontram-se resumidos na Tabela 8.

TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente I	Efluente II	Efluente III	Efluente IV	Efluente V	Efluente VI
Data da Coleta	-	25/03/2009	13/07/2009	18/08/2009	06/11/2009	01/12/2009	02/02/2010
pH	-	6,4	7,3	7,2	6,6	7,5	6,7
Cor	mg Pt-Co/L	218	517	335	572	746	1056
Turbidez	FAU	87	112	75	121	93	146
Comp. de onda de máx. abs.	Nm	664	481	608	655	660	477
DQO	mg.L ⁻¹	246,4	240,2	209,0	236,1	238,0	223,7
DBO	mg.L ⁻¹	*	*	*	37,85	30,06	33,72
DQO/DBO	-	*	*	*	6,23	7,91	6,63
Cloretos	mg.L ⁻¹	0,10	0,13	0,11	0,17	0,20	0,19
Nitrato	mg.L ⁻¹	0,2	nd	nd	nd	Nd	0,85
Fosfato	mg.L ⁻¹	6,72	3,40	3,43	2,99	3,60	nd
Sulfato	mg.L ⁻¹	41	45	40	32	57	43
Chumbo	ppm	0,22	0,16	0,31	0,12	0,17	0,18
Cobre	ppm	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,15
Cromo	ppm	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05
Ferro	ppm	0,32	0,17	0,11	0,04	0,16	0,22
Níquel	ppm	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04
Zinco	ppm	0,20	0,01	nd	nd	Nd	nd

Notas: * não realizado

nd: não detectado

Os dados de caracterização físico-química dos efluentes coletados, permitiram verificar que todos os efluentes coletados, no que tange ao pH, apresentaram-se dentro dos limites de descarte estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA, ou seja, entre 5 e 9.

Quanto à cor do efluente, verificou-se que este parâmetro apresentou consideráveis variações entre as coletas realizadas em diferentes meses. Este fato já era esperado, uma vez que a intensidade de cor do efluente têxtil varia de acordo com a concentração de corante utilizada, que por sua vez varia com a composição do artigo processado, da classe de corante e com as tendências de cores para determinada estação do ano. A Resolução nº 357/2005 do CONAMA, no capítulo IV não estabelece nenhum limite de cor para descarte do efluente, porém o Art. 28 § 2º do mesmo

capítulo, estabelece que para os parâmetros não incluídos, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Dessa forma, considerando que no Paraná a maior parte dos rios são enquadrados na classe 2, o efluente descartado não deverá conter corantes provenientes de fontes antrópicas, que não sejam removíveis por processos de coagulação sedimentação e filtração convencionais, não deverá apresentar cor verdadeira acima de 75 mg Pt-Co/L. Sendo assim, todos os efluentes coletados e caracterizados, necessitam de um tratamento que remova a cor de forma eficiente, uma vez que estão muito acima do limite estabelecido.

Todos os efluentes também apresentaram elevada turbidez (dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água), proveniente do processo de beneficiamento do jeans, que utiliza a força de atrito entre pedras de argila expandida com o jeans, liberando fibrilas de algodão do tecido e resíduos minerais das pedras. Tal parâmetro foi quantificado devido a possibilidade de interferência no processo foto-oxidativo, em que os feixes de luz serão os responsáveis pela ativação dos sítios do catalisador.

O comprimento de onda de máxima absorbância também variou com o mês da coleta. Observou-se que nos meses de Julho/2009 e Fevereiro/2010 o comprimento de onda destes efluentes estava na faixa de luz visível azul (440-485 nm), confirmando os dados coletados na lavanderia, quanto a maior proporção de acabamentos (estonagem do jeans), do que de tingimento. Portanto, havia uma maior presença de corante índigo do que de corantes reativos. Já os demais efluentes estavam compostos, em maior proporção, pela tricomia de corantes reativos (azul, amarelo e vermelho), enquadrando-se na faixa de luz visível laranja (590-625 nm) e vermelho (625-740).

Para a DQO, todos os efluentes apresentaram valores acima dos limites estabelecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), para descarte de efluente (125 mg.L^{-1}), mostrando a existência de compostos químicos que precisam ser tratados para adequação a legislação.

No que diz respeito à DBO, todos os efluentes que tiveram este parâmetro quantificado (IV, V e VI), apresentaram valores inferiores ao estabelecido pelo IAP (50 mg L^{-1}), podendo ser descartado mesmo sem tratamento prévio.

Apesar dos valores de DBO já terem indicados a baixa tratabilidade desses efluentes por sistemas biológicos, calculou-se também a relação DQO/DBO. Esta relação confirmou a existência de compostos recalcitrantes, resistentes à oxidação biológica, uma vez que os valores ficaram acima de 5, indicando a oxidação química como um possível processo alternativo para tratamento de tais efluentes.

Os íons de sulfato, nitrato, cloreto e fosfato não são limitados pelo IAP e pelo CONAMA, porém Teixeira & Jardim (2004) salientam que, estes podem diminuir a eficiência do processo de degradação, uma vez que podem ser adsorvidos e ocuparem os sítios oxidantes do catalisador, competindo assim com o contaminante.

Como muitos dos produtos químicos utilizados no processo de beneficiamento e/ou acabamento na indústria têxtil contém esses íons, estes parâmetros foram quantificados e verificou-se a presença, em maior quantidade, de íons de fosfato e sulfato do que de íons de cloreto e nitrato (Tabela 10).

Quanto aos metais analisados (Ba, Pb, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn), estes apresentaram baixas concentrações no efluente, indicando baixo potencial poluidor e estando dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA para o descarte de efluente.

4.2 APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM ESCALA DE BANCADA

4.2.1 Avaliação do Efeito do pH no Processo Foto-oxidativo

Os resultados obtidos de descoloração do efluente em função do pH da solução são apresentados na Figura 22.

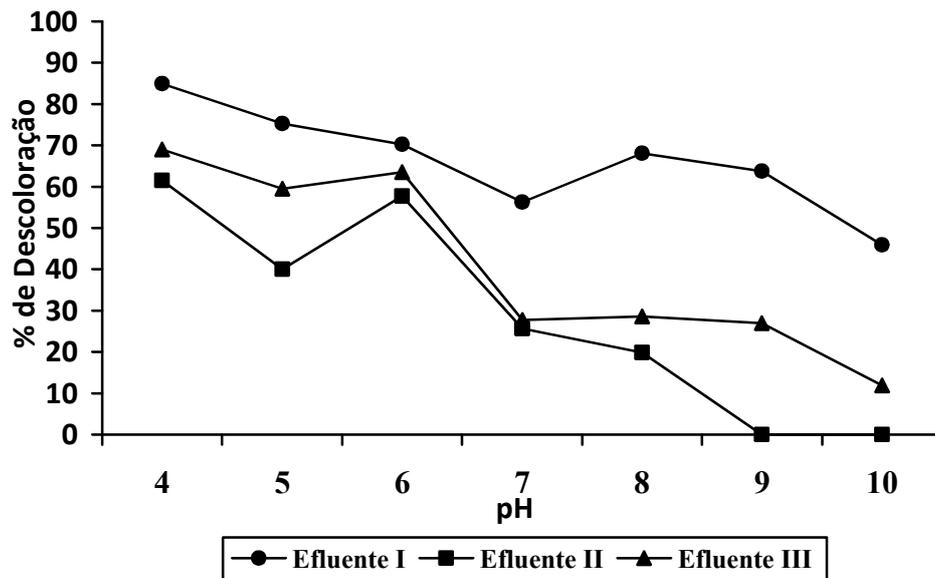


FIGURA 22 - EVOLUÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM FUNÇÃO DO PH.

Observou-se que o pH pode ser um dos parâmetros mais importantes na eficiência do processo de fotodegradação. Este influencia diretamente na carga superficial da partícula do catalisador e também na formação de sítios oxidantes e redutores, determinando assim a eficiência e a estabilidade da suspensão. Dessa forma, o pH está relacionado com o estado de ionização da superfície dos reagentes e produtos presentes na solução, podendo a degradação da molécula de corante ocorrer pela contribuição de três mecanismos de reação: ataque do radical hidroxil, oxidação direta pela vacância positiva e pela redução direta pelo elétron na banda de condução (dependendo da natureza do substrato).

De acordo com os dados apresentados no gráfico (Figura 22), observa-se que o catalisador (ZnO) apresentou maior atividade catalítica em meio ácido pH=4, no qual o percentual de descoloração atingiu respectivamente 85%, 62% e 69% para os efluentes I,II e III, decrescendo esta atividade catalítica com o aumento do pH. A pior descoloração ocorreu em pH 9 e 10, para os quais o efluente III não apresentou nenhuma descoloração, mesmo após as 4 horas de tratamento.

Os resultados obtidos estão em acordo com aqueles obtidos por Byrappa *et al.* (2006), que utilizaram em seu experimento a degradação fotocatalítica do corante Acid

Violet, tendo como catalisador um compósito de óxido de zinco com carbono ativado (ZnO:AC). Estes pesquisadores encontraram que a foto-ativação do ZnO:AC, apresentou melhor eficiência em pH ácido (3,0). Afirmam ainda, que a variação do pH da solução influenciou na dissociação da molécula do corante e também nas propriedades da superfície do catalisador, podendo isto ocorrer tanto em meio ácido como em alcalino, atribuindo o aumento da eficiência em meio ácido ao radical peridroxila, que pode formar peróxido de hidrogênio, que por sua vez dará origem ao radical hidroxil, promovendo a degradação.

Outro resultado similar encontrado foi no trabalho de Silva *et al.* (2007b), sobre processo fotocatalítico utilizando ZnO, na descoloração do corante “Amarelo Cassafix CA-3R”. Os autores obtiveram a maior degradação em pH 4,0, atribuindo tal eficiência à reação ocorrida entre os íons do corante adsorvidos pelo catalisador em suspensão com os radicais hidroxil .

Não obstante, tais resultados contrariam os obtidos por alguns pesquisadores (DANESHAVAR, OLADGARAGOZE & DJAFARZADEH, 2004; TABELIAN & NILFOROUSHAM, 2010), os quais, aplicaram a fotodegradação de corantes na presença de ZnO e encontram a melhor degradação desses corantes em meio alcalino.

Verificou-se também, que apesar dos efluentes conterem basicamente os mesmos corantes e produtos químicos auxiliares de tingimento e de acabamento, ocorreu uma diferença de eficiência de descoloração entre os mesmos. Este fato se deve a própria característica dos efluentes têxteis, que variam em quantidade e concentração de produtos químicos ao longo do mesmo dia, tornando o efluente mais ou menos complexo.

O pH do efluente foi ajustado inicialmente, e não foi controlado durante todo o processo, sendo apenas medido na amostra final. Por meio da verificação final do pH, observou-se que em todos os ensaios, o pH final do efluente estava entre 6,5 e 8,0, mostrando que o caráter anfótero do ZnO estava atuando no processo de acordo com o meio reacional, ou seja, quando o pH da solução estava ácido o óxido atuava como base e quando o pH estava básico o óxido atuava como ácido.

4.2.2 Avaliação da Concentração do Catalisador

A concentração do catalisador no meio reacional foi outro parâmetro estudado, visto que esta influencia diretamente no processo de foto-oxidação.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho são mostrados na Figura 23.

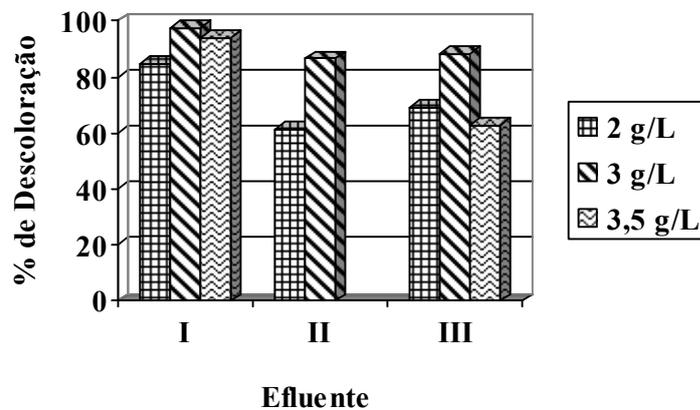


FIGURA 23- EVOLUÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Nota: Para o efluente II não foi realizado o teste com 3,5 g/L de catalisador por não ter amostra suficiente para este ensaio.

O aumento da concentração do catalisador, de 2 g/L para 3g/L, proporcionou um aumento significativo na descoloração dos efluentes, passando para 96% , 87% e 88%, para os efluentes I, II e III, respectivamente. Esse aumento da eficiência de remoção de cor está relacionado com o aumento do número de sítos ativos no ZnO, que ocasionou um aumento da formação de radicais hidroxil.

Porém acima de 3 g/L, observou-se uma diminuição na remoção de cor dos efluentes. De acordo com Akyol, Yatmaz & Bayramoglu (2004) esses efeito negativo, pode ser atribuído ao fato de que em níveis elevados de concentração do catalisador, ocorre o aumento da turbidez da solução, e com isso, o campo de irradiação no interior do meio reacional é reduzido, devido a dispersão da luz pelas partículas catalisadoras. Byrappa, *et al.* (2006) acrescentam que o excesso de

concentração do catalisador resulta na desativação de moléculas ativadas por colisão entre moléculas, ocasionando a redução na eficiência de fotodegradação.

Conforme observado na Figura 23, a melhor concentração de ZnO para a fotodegradação do efluente têxtil foi 3 g/L. Os resultados obtidos no tratamento dos efluentes com esta concentração são apresentados na Tabela 9 e Figura 24.

TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS EM REATOR DE BANCADA, UTILIZANDO 3 g/L DE CATALISADOR

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente I	Efluente II	Efluente III
Cor Inicial	mg PtCo.L ⁻¹	218	517	335
Cor Final	mg PtCo.L ⁻¹	62	74	66
Absorbância Inicial	-	0,279	0,141	0,126
Absorbância Final	-	0,013	0,020	0,015
Descoloração	%	95,3	85,8	88,1
DQO Inicial	mg.L ⁻¹	246,4	240,2	209,0
DQO Final	mg.L ⁻¹	101,1	147,8	112,6
Redução de DQO	%	58,9	38,5	46,1
Zinco Inicial	ppm	0,2	nd	nd
Zinco Final	ppm	20,8	31,1	28,6



FIGURA 24 - AMOSTRAS DOS EFLUENTES I, II E III, ANTES E APÓS O TRATAMENTO FOTO-OXIDATIVO

As cores finais dos efluentes I, II e III, após tratamento, apresentaram-se dentro dos padrões estabelecidos na Resolução nº 357/2005 do CONAMA, para descarte de efluentes em corpos receptores classe 2. Verificou-se que o efluente que apresentou maior percentual de descoloração foi o de número I, aquele que apresentava menor concentração inicial de cor, e o efluente para o qual se obteve menor descoloração foi aquele que apresentou a maior concentração de cor.

Tais resultados estão de acordo com o relatado por Akyol, Yatmaz & Bayramoglu (2004), em seu trabalho sobre o efeito da concentração de corante no meio. Esses autores afirmam que a eficiência de descoloração é inversamente afetada pela concentração do corante, portanto, quanto maior for a cor do efluente menor será a sua degradação.

Com relação a absorbância dos efluentes, as varreduras espectrofotométricas realizadas antes e após o tratamento dos efluentes, indicaram que o tratamento proporcionou a quebra dos grupos cromóforos dos corantes contidos nos efluentes,

promovendo a descoloração na região do visível, uma vez que houve redução de absorvância.

Observou-se ainda, uma redução considerável na DQO dos efluentes tratados, indicando a ocorrência da degradação de compostos químicos presentes no efluente inicial, deixando os efluentes I e III dentro dos padrões de descarte do IAP, e o efluente II próximo ao limite permitido.

Outro parâmetro avaliado nesta etapa do trabalho, foi a quantidade residual de zinco no efluente tratado, uma vez que o catalisador utilizado no processo fotocatalítico foi o ZnO. Verificou-se que parte do zinco contido no catalisador foi solubilizado durante o processo de fotodegradação, tornando os efluentes tratados impróprios para o descarte, no que tange a este parâmetro, uma vez que o CONAMA regulamenta, na Resolução 357/2005, que a concentração limite desse metal no efluente para descarte tem que ser no máximo de 5 mg/L. Dessa forma, mesmo que os parâmetros cor e DQO atendam as exigências dos órgãos ambientais, estes efluentes deverão passar por outro tipo de tratamento para a remoção do zinco residual, antes de serem descartados no ambiente.

4.3 APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO EM ESCALA SEMIPILOTO

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho estão apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS DO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL EM ESCALA SEMIPILOTO

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente IV	Efluente V
Cor Inicial	mg Pt-Co.L ⁻¹	572	746
Cor Final	mg Pt-Co.L ⁻¹	36	63
Absorbância Inicial	-	0,229	0,256
Absorbância Final	-	0,020	0,013
Descoloração	%	91,3	95,0
DQO Inicial	mg.L ⁻¹	236,1	240,2
DQO Final	mg.L ⁻¹	130,4	121,7
Redução de DQO	%	44,8	49,33
Zinco Inicial	ppm	nd	nd
Zinco Final	ppm	32,1	34,7

Esses resultados revelam que os parâmetros otimizados em escala de bancada foram suficientes para a obtenção da reprodutibilidade do processo em escala semipiloto. Podendo observar que na escala semipiloto, no que tange a cor, os resultados obtidos foram melhores do que aos obtidos em escala de bancada. Enquanto os ensaios de bancada reduziram o parâmetro cor de 218 para 62 mg Pt-Co/L (efluente I), 517 para 74 mg Pt-Co/L (efluente II) e de 335 para 66 mg Pt-Co/L (efluente III), os ensaios em escala semipiloto promoveram maior descoloração reduzindo o mesmo parâmetro de 572 para 36 mg Pt-Co/L (efluente IV) e de 746 para 63 mg Pt-Co/L (efluente V).

Mais uma vez observou-se que o efluente que continha maior concentração de cor foi o que apresentou menor descoloração, porém, para ambos efluentes foram obtidos valores de cor abaixo do valor limite estabelecido na Resolução 357/205 do CONAMA, para descarte no ambiente.

No que tange a DQO, a eficiência do processo para o efluente V foi ligeiramente superior àquela obtida para o efluente IV. Para este efluente, a concentração final de DQO ficou um pouco acima do limite estabelecido pelos órgãos ambientais estaduais, semelhante aos resultados em escala de bancada.

Novamente, constatou-se a ocorrência de solubilização do catalisador, deixando o efluente fora dos padrões permitidos para o descarte, confirmando a necessidade de tratamento posterior para remoção do Zn, afim de adequar-se à legislação ambiental vigente.

4.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO

Com as condições operacionais otimizadas para o processo foto-oxidativo, conforme mostrado Tabela 11, a cinética de descoloração do efluente VI foi avaliada, por meio do ajuste cinético de reação de primeira ordem.

TABELA 11 - PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO

Parâmetros Operacionais	Unidade	Condições Otimizadas
pH do Efluente	-	4,0
Tempo de irradiação	horas	4
Volume Reacional	mL	400
Número de lâmpadas	-	4
Concentração do Catalisador	g.L ⁻¹	3,0

A plotagem dos resultados em gráfico (Figura 25) permitiu visualizar que existiu uma relação entre o $-\ln(\text{abs}/\text{abs}_0)$ e o tempo, sugerindo que a degradação do efluente é dependente da concentração de corante existente no mesmo, confirmando que a descoloração segue a cinética de primeira ordem, assim como relatado pela literatura (TEIXEIRA,1997; FERREIRA, 2005; SOHRABI & GHAVAMI,2010; REGO *et al.*, 2009; WOJNÁROVITS, PÁLFI & TAKÁCS 2007; TABELIAN & NILFOROUSHAN, 2010; VEIBER, 2009).

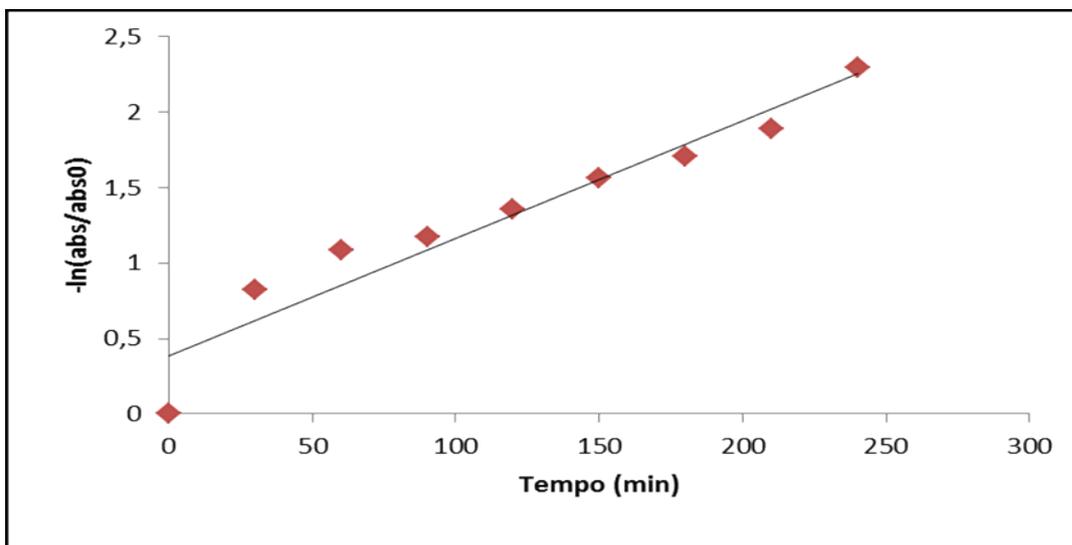


FIGURA 25 – CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

Hachem *et al.* (2001) trabalharam com 8 corantes diferentes, entre eles o Orange II e Orange G, ambos corantes ácidos com grupamento azo e de baixo percentual de adsorção no catalisador. Para o primeiro, a degradação seguiu cinética de primeira ordem, e para o segundo, cinética de ordem zero. Os autores atribuíram esse

fato ao limite de adsorção dos sítios ativos do catalisador, portanto, nem sempre a cinética de degradação de corantes segue o modelo de primeira ordem.

4.5 TESTES DE TOXICIDADE

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade estão apresentados nas Figuras 26 e 27 .

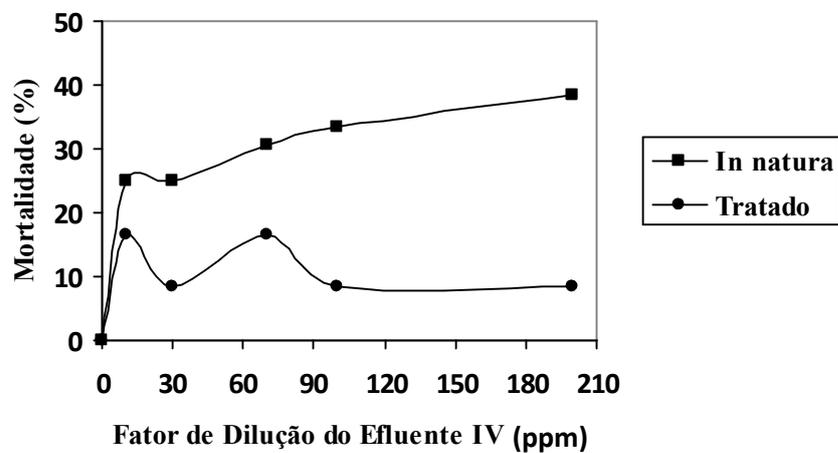


FIGURA 26 - MORTALIDADE DOS MICRO-CRUSTÁCEOS *ARTEMIA SALINA* APÓS 24 H. DE EXPOSIÇÃO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO EFLUENTE IV.

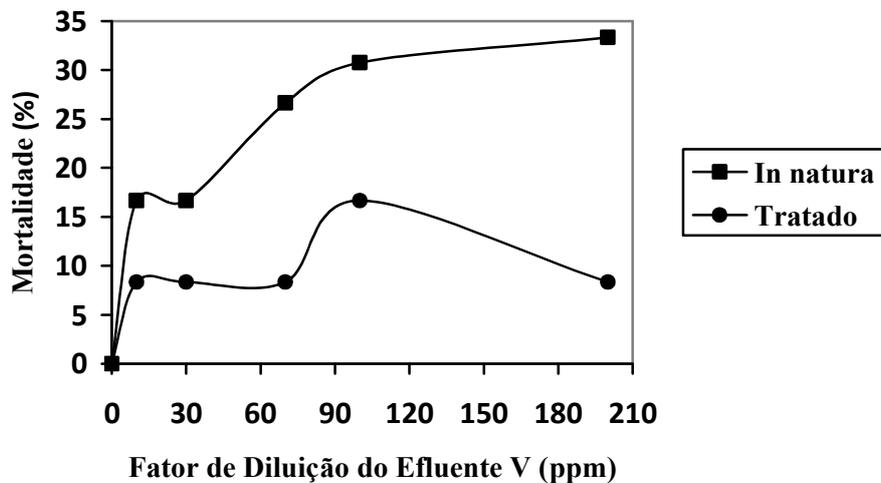


FIGURA 27 - MORTALIDADE DOS MICRO-CRUSTÁCEOS *ARTEMIA SALINA* APÓS 24 H. DE EXPOSIÇÃO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO EFLUENTE V.

Os resultados obtidos permitem observar que, a mortalidade dos micro-crustáceos foi reduzida consideravelmente para efluentes IV e V, em todas as diluições utilizadas, após o tratamento foto-oxidativo. O índice de mortalidade, na maior quantidade de efluente utilizada (210 ppm), decresceu de 39% no efluente *in natura*, para 8% no efluente IV tratado, e de 33% para 8% no efluente V tratado. Tal redução no percentual, de mortalidade indica que o tratamento não gerou novos compostos tóxicos e, além disso, proporcionou a eliminação de compostos tóxicos inicialmente presentes no efluente *in natura*.

Como o percentual de mortalidade do micro-crustáceo foi inferior a 50%, não foi possível determinar a concentração letal ($LC_{50\%}$) dos efluentes IV e V.

4.6 TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.6.1 Teste de Reutilização do Catalisador sem Tratamento Prévio

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Figura 28 e na Tabela 12.

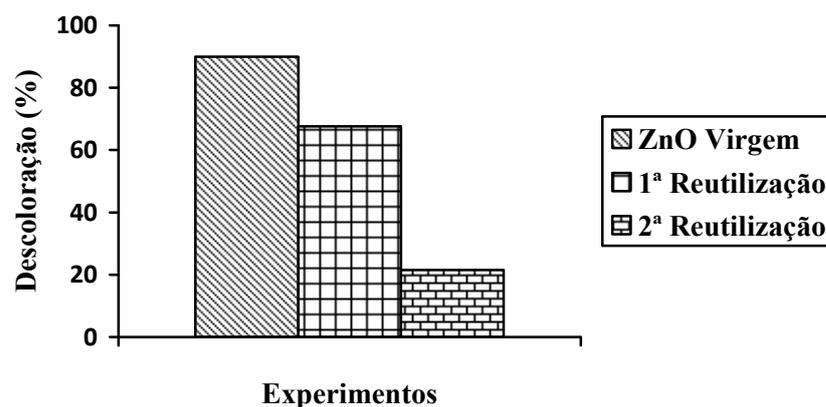


FIGURA 28 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

TABELA 12 - CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR SEM PRÉ-TRATAMENTO

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente VI Catalisador Virgem	Efluente VI 1ª Reutilização	Efluente VI 2ª Reutilização
Cor Inicial	mg Pt-Co.L ⁻¹	1056	1056	1056
Cor Final	mg Pt-Co.L ⁻¹	36	389	809
Absorbância Inicial	-	0,300	0,300	0,300
Absorbância Final	-	0,030	0,097	0,237

Os resultados mostram a ocorrência de gradual perda de eficiência do catalisador, passando de 90% de descoloração do efluente VI, na primeira utilização, para 68% e 21%, respectivamente, na primeira e segunda reutilização.

A Figura 29 mostra o catalisador virgem e após a primeira utilização.

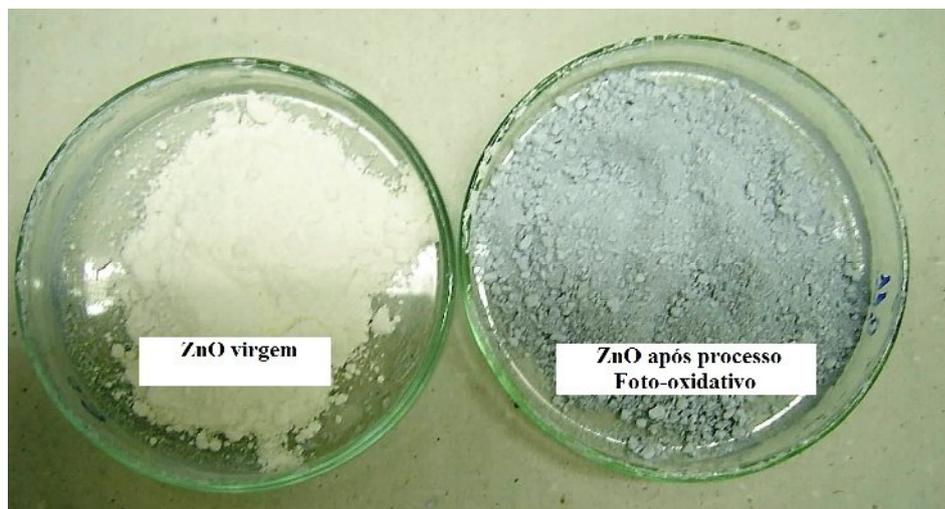


FIGURA 29 - ZnO COMERCIAL ANTES E APÓS A UTILIZAÇÃO NO PROCESSO FOTO-OXIDATIVO.

Percebe-se nitidamente que moléculas de corante ficaram adsorvidas na superfície do catalisador, levando até à alteração da cor de branco para cinza. Esse residual de corante que ficaram adsorvido no catalisador, provavelmente, foi responsável pela perda de eficiência na descoloração do efluente VI quando da tentativa de reutilização. Esse corante residual, provavelmente, inibiu a fotoativação do catalisador e, conseqüentemente, a redução de cor.

Por meio desses resultados foi possível concluir que a reutilização do catalisador ZnO, sem um tratamento prévio, não é viável, uma vez que a queda no percentual de descoloração do efluente foi muito significativa.

4.6.2 Teste de Reutilização do Catalisador com Prévio Tratamento com radiação UV

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30 e na Tabela 13.

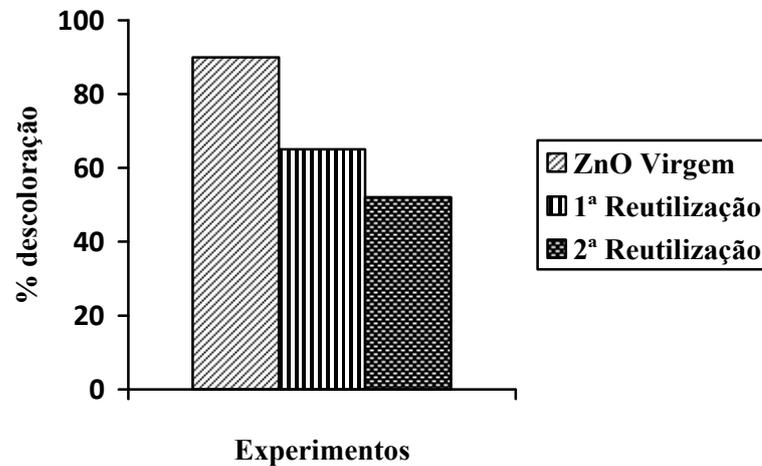


FIGURA 30 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM RADIAÇÃO UV.

TABELA 13 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM RADIAÇÃO UV

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente VI Catalisador Virgem	Efluente VI 1ª Reutilização	Efluente VI 2ª Reutilização
Cor Inicial	mg PtCo.L ⁻¹	1056	1056	1056
Cor Final	mg PtCo.L ⁻¹	36	409	452
Absorbância Inicial	-	0,300	0,300	0,300
Absorbância Final	-	0,030	0,105	0,143

Os resultados mostram que, apesar do tratamento, ainda ocorreu perda considerável de eficiência do catalisador. O percentual de remoção de cor decaiu de 90%, para 65% e 52%, respectivamente, na primeira e segunda reutilização.

Apesar da perda de eficiência da primeira para a segunda reutilização ter sido menor do que no primeiro caso (sem nenhum tratamento), ainda assim a reutilização do ZnO não é viável.

4.6.3 Teste de Reutilização do Catalisador com Tratamento Alcalino

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 31 e na Tabela 14.

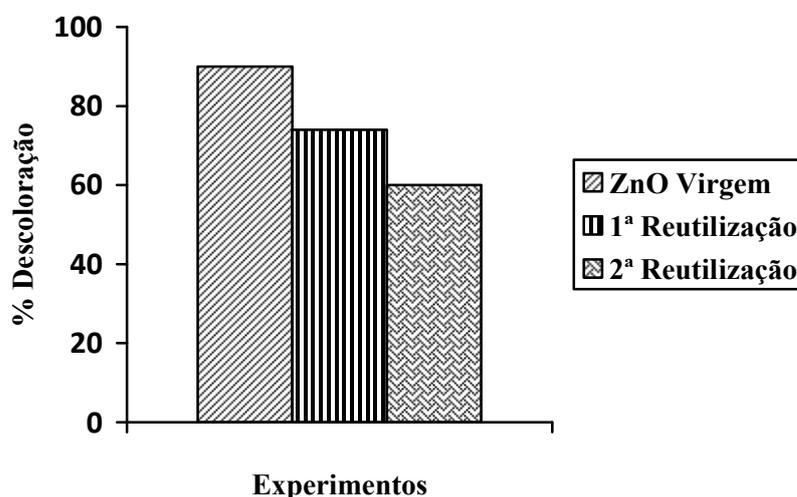


FIGURA 31 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VI COM REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM LAVAGEM ALCALINA.

TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE VI NOS ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR PRÉ-TRATADO COM LAVAGEM ALCALINA

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente VI Catalisador Virgem	Efluente VI 1ª Reutilização	Efluente VI 2ª Reutilização
Cor Inicial	mg Pt-Co.L ⁻¹	1056	1056	1056
Cor Final	mg Pt-Co.L ⁻¹	36	269	463
Absorbância Inicial	-	0,300	0,300	0,300
Absorbância Final	-	0,030	0,077	0,119

Este pré-tratamento levou a melhores resultados que os tratamentos apresentados anteriormente, no entanto, ainda assim houve uma queda no percentual de remoção, que pode ser considerado razoável. A reutilização do catalisador, após este pré-tratamento estará sujeita às características do efluente, que poderão ou não levar a valores que estejam dentro dos limites estabelecidos pela legislação. A remoção de cor, avaliada no comprimento de onda de maior absorvância, passou de

90% para 74% e 60% , respectivamente, na primeira e segunda reutilização, após o catalisador ser submetido ao processo de lavagem . Já a medida de cor aparente passou de 36 mg PtCo/L quando utilizado o catalisador virgem no tratamento do efluente, para 409 mg PtCo/L e 452 mg PtCo/L, respectivaente na primeira e segunda reutilização. Desta forma a reutilização do ZnO não é viável, visto que o efluente tratado não atinge os padrões para descarte no ambiente.

4.6.4 Apresentação doTempo de Decantação do Catalisador

Os resultados obtidos nos ensaios de decantação do catalisador estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 8 - ENSAIO DE DECANTAÇÃO DO ZnO EM CONE DE IMHOFF

Ensaio	Tempo de Decantação (min)
1	12
2	13
3	15
4	12
Média	13
Desvio Padrão	1,41

FONTE: O autor

Verificou-se que em média, todo o ZnO decanta em 13 minutos, não sofrendo alteração de volume decantado mesmo após 24 horas de repouso. Desta forma, a separação do catalisador por decantação gravitacional, mostrou-se rápida e viável para utilização em escala industrial.

4.7 ANÁLISE DO RESÍDUO GERADO NO TRATAMENTO FOTO-OXIDATIVO

Os sistemas de tratamento de efluentes líquidos empregados pela maioria das indústrias têxteis, geram grandes quantidades de lodo, biológicos e químicos. Tais resíduos, devido suas características de composição, tais como a presença de metais pesados, podem ser classificados de acordo com a NBR 10.004/2004, como resíduo classe II-A, não perigoso e não inerte, necessitando assim de uma destinação correta, para que não cause danos ao ambiente.

O custo com o tratamento e destinação do lodo gerado, segundo dados da SANEPAR (1999), pode representar cerca de 60 % dos custos operacionais de uma estação de tratamento de efluente. Portanto, a classificação e quantificação do resíduo gerado pelo tratamento de efluentes, do ponto de vista financeiro, é de extrema importância, para a análise de viabilidade de implantação do sistema.

Na atualidade existem muitos trabalhos sendo publicados a respeito da aplicação da foto-oxidação utilizando ZnO e outros materiais como catalisador. Entretanto, não existem ainda trabalhos relatando resultados de testes de classificação e volume de resíduo sólido, constituído decatalisador, corantes e resíduos de fibras e de pedras de argila expandida, gerado por este tratamento.

Para a classificação do resíduo gerado nos experimentos realizados em escala de bancada e em semi-piloto, utilizou-se a NBR 10.004/2004 da ABNT, que regulamenta os limites permitidos de alguns metais e íons no extrato lixiviado e solubilizado, visando a classificação quanto aos seus riscos potenciais ao ambiente e a saúde pública. A obtenção desses extratos foi realizada de acordo com a NBR 10.005/2004 da ABNT (lixiviação), NBR 10.006/2004 (solubilização).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 - CARACTERÍSTICAS TÓXICAS DO RESÍDUO GERADO PELOS ENSAIOS FOTO-OXIDATIVO UTILIZANDO ZnO COMO CATALISADOR

Parâmetro	Extrato Lixiviado		Extrato Solubilizado	
	Concentração (mg/L)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo F)	Concentração (mg/L)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo G)
Alumínio	0,08	-	0,04	0,20
Arsênio	0,82	1,0	0,92	0,01
Bário	0,49	70,0	0,39	0,70
Cádmio	0,09	0,5	0,08	0,005
Chumbo	7,7	1,0	0,40	0,01
Cobre	0,05	-	0,09	2,0
Cromo	nd	5,0	Nd	0,05
Ferro	nd	-	0,02	0,3
Manganês	1,01	-	1,27	0,1
Mercurio	nd	0,1	Nd	0,001
Prata	nd	5,0	Nd	0,05
Selênio	nd	1,0	Nd	0,01
Sódio	20,71	-	84,05	200,0
Zinco	2532,11	-	85,52	5,0
Cloreto	nd	-	83,54	250,0
Fluoreto	nd	150,0	0,20	1,5
Nitrato	nd	-	94,51	10,0
Sulfato	29,26	-	93,57	250,0

Nota: nd-não detectado pelo aparelho

Verificou-se que a concentração de chumbo (Pb) ficou aproximadamente 8 vezes maior do que o limite permitido para o extrato lixiviado. Este resultado leva a classificar o catalisador usado como resíduo Classe I, ou seja, resíduo perigoso que proporciona riscos potenciais ao ambiente e a saúde pública, devendo ser encaminhado para aterro industrial de classe I.

Tal resultado não era esperado, visto que vários estudos publicados, acerca da classificação do lodo têxtil, mostram o lodo gerado em métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis como resíduo classe IIA-resíduo não perigoso e não inerte (KAMINATA *et al*, 2008; ZANOTELLI *et al*, 2007; HEREK *et al*, 2005; ARAUJO, MONTEIRO & CARDOSO, 2005; PIETREBON, MINETO JUNIOR & BADIN, 2004).

Além disso, conforme a caracterização do efluente bruto, o Pb está presente no efluente em baixa quantidade, não excedendo 0,3 mg/L, a qual estaria dentro do limite de extrato lixiviado. Portanto, o resíduo gerado pelo processo não deveria apresentar alta quantidade desse metal.

Diante desse resultado, procedeu-se ao ensaio de digestão, lixiviação e solubilização do ZnO virgem com 99,9% de pureza, com o objetivo de investigar a origem do chumbo lixiviado no extrato. Os resultados obtidos para o extrato digerido, lixiviado e solubilizado estão apresentados na Tabela 17.

TABELA 9 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR, ZnO, VIRGEM QUANTO AO SEU TEOR DE CHUMBO

Extrato	Unidade	Chumbo	Limite Permitido
Digerido	mg/Kg	488	-
Lixiviado	mg/L	15,6	1,0
Solubilizado	mg/L	0,24	0,01

Verificou-se que a origem do chumbo no processo era o próprio catalisador. Os resultados mostraram uma quantidade considerável de chumbo no mesmo, que lixiviou e foi solubilizado acima dos limites estabelecidos na legislação.

Com a identificação da presença de chumbo no extrato lixiviado, procedeu-se uma pesquisa sobre composição do óxido de zinco, e os resultados obtidos confirmam a presença de óxido de chumbo no catalisador, podendo variar de 30 ppm até 2000 ppm, ou até mesmo do chumbo variando de 30 a 150 ppm, como pode ser visto nas Tabelas 18 e 19, ambas extraídas da ficha técnica do produto, disponibilizada em meio eletrônico.

TABELA 10 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ZnO DA VOTORANTIM METAIS

		ZnO/FA	ZnO/BO
ZnO	Min.	99,5	99,00
PbO	Máx.	0,003	0,2
CdO	Máx.	0,001	0,05
Cu	Máx.	0,0001	0,01
Fe	Máx.	0,005	0,1
Mn	Máx.	0,0001	0,0006
CdS	Máx.	0,3	0,3
S	Máx.	0,001	0,02
Cl-	Máx.	0,005	0,05
Área superficial	-	4,0 - 7,0 m ²	4,0 - 7,0 m ²
Aspecto	-	Pó branco fino	Pó branco fino

FONTE: Votorantim Metais

Notas: * Características Químicas e Físicas - %; ZnO/FA - Produto com alto grau de pureza utilizado como catalisador; ZnO/BO- Produto utilizado na indústria de borracha e cerâmica.

TABELA 119 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ZnO DA INDÚSTRIA SUL OXIDOS

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS		ZnO CR		ZnO	ZnO
		PADRÃO	GRAU A	BCO - 0	BCO - 5
ZnO	Min.	99,6%	99,6%	90,0%	95,0%
Zn	Min.	80%	80%	72,0%	76,0%
Pb	Máx.	150 ppm	30 ppm	150 ppm	150 ppm
Cd	Máx.	15 ppm	10 ppm	15 ppm	15 ppm
Cu	Máx.	10 ppm	10 ppm	15 ppm	10 ppm
Fe	Máx.	50 ppm	50 ppm	100 ppm	100 ppm
Ca	Min.	-	-	1,50%	0,50%
Umidade	Máx.	0,20%	0,20%	0,30%	0,30%
Aspecto	-	Pó Branco Fino	Pó Branco Fino	Pó Branco Fino	Pó Branco Fino

FONTE: Sul Óxidos Indústria e Comércio Ltda.

Nota: ZnO CR – Produto com 80% de Zinco.

ZnO BCO-0 – Produto com 72% de Zinco.

ZnO BCO-5 – Produto com 76% de Zinco.

Com base nos resultados obtidos e no levantamento realizado a cerca da composição do ZnO, este catalisador é classificado de acordo com as NBR 10.004/2004 da ABNT como resíduo perigoso, devendo-se então, proceder um estudo da quantidade gerada de resíduo e do custo da sua disposição em aterro apropriado para tal classe, antes do seu emprego em escala industrial.

A destinação correta do resíduo Classe I gerado representa um custo maior do que o resíduo Classe IIA. Enquanto o custo da disposição em aterro de resíduos não-perigosos e não-inertes gira em torno de R\$ 140,00/ton, o do resíduo perigoso fica em torno de R\$ 250,00/ton (ESSENCIS SOLUÇÕES AMBIENTAIS, 2010).

A empresa Nortevisual, salienta que quando considerado os custos de transporte junto ao de disposição, bem como a densidade do resíduo, esse valor pode chegar a R\$ 600,00 para o resíduo de Classe IIA e de R\$ 1.200,00 para o resíduo de Classe I (2010).

Em relação à quantidade de resíduo gerado pela fotocatalise na presença de ZnO, análises realizadas após o tratamento do efluente mostraram que em média o processo utilizado com concentração de 3 g/L de catalisador gera 3,6 g/L ou 3,6 kg/m³ de resíduo seco. Tal resíduo é composto por catalisador, fibrilas de fibras, fragmentos de argila expandida e moléculas de corantes que não foram degradadas e ficaram adsorvidas na superfície do catalisador.

Alguns valores de geração de resíduo sólido após diferentes métodos tratamento de efluente de lavanderia industrial são mostrados na Tabela 20.

TABELA 20 - RESÍDUO SÓLIDO GERADO POR DIVERSOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Método Utilizado	Quantidade de Lodo Gerado kg.m⁻³	Fonte
Físico-Químico (Coagulação/Floculação)	5,9	SENS et al. (1997)
Fenton	1,2	RIBEIRO (2009)
Eletroflotação (50 mA)	10,1	MACHADO et al. (2006)
Biológico (Lodo ativado)	3,9	ANDRADE (2003)
Físico-Químico (Sedimentação/Flotação)	7,0	STORTI (1996)
Fotocatálise (ZnO)	3,6	O autor

FONTE: Indicado na Tabela

Conforme visto na Tabela 22, a fotocatalise com a utilização do ZnO, nas condições otimizadas neste trabalho, é um dos métodos de tratamento de efluentes têxteis que gera a menor quantidade de resíduo quando comparado com outros trabalhos publicados. Porém é necessário lembrar que o chumbo presente na composição do ZnO em ensaios de lixiviação é liberado na solução em valores bastantes superiores ao permitido pela legislação, classificando-o como perigoso.

Sabe-se que a quantidade de resíduo gerado varia muito com as características do efluente têxtil, com o tipo de tratamento empregado e com os produtos utilizados neste tratamento. Portanto, a utilização da foto-oxidação catalítica na presença de óxido de zinco deve ser muito bem estudada e planejada de acordo com as necessidades de obtenção de águas residuárias de alta qualidade. A a geração de resíduo sólido de Classe I pode ser um fator limitante à implantação do processo uma vez que a disposição destes resíduos em aterro apropriado para resíduos perigosos custa aproximadamente o dobro da disposição do resíduo não-perigoso e não inerte.

5 CONCLUSÕES

Existe a necessidade de um tratamento eficaz para a remoção de cor dos efluentes têxteis antes do seu descarte no ambiente;

O processo oxidativo avançado utilizando ZnO como catalisador, mostrou-se eficiente na remoção da cor efluentes têxteis reais;

Os ensaios indicaram o pH 4,0, e concentração de 3 g/L, como condições favoráveis, porém a solubilização do ZnO pode ser um fator limitante;

A concentração de Zn no efluente tratado é acima do limite estabelecido pelo CONAMA, desta forma, o seu emprego nas condições otimizadas requer um tratamento específico para sua retirada antes do descarte no ambiente.

A foto-oxidação não levou a geração de novos compostos tóxicos, permitindo ainda, a redução da toxicidade dos efluentes.

A comparação dos ensaios de escala de bancada com os ensaios de escala semipiloto, mostrou que os parâmetros otimizados proporcionaram a reprodutibilidade do processo no tratamento de efluentes têxteis reais em volume maior.

O resíduo sólido gerado foi classificado como perigoso, de acordo com as NBRs 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007/2004.

Embora o processo de fotocatalise com o ZnO, na concentração otimizada neste trabalho, gere pequena quantidade de resíduos, quando comparado com outros processos, estes resíduos são classificados como perigosos, necessitando de disposição compatível com sua classificação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o zinco contido no catalisador solubiliza em meio ácido e que o resíduo gerado é classificado como perigoso devido a liberação de chumbo, acima do permitido, em ensaios de lixiviação, sendo assim se recomenda:

- Trabalhar com a fotodegradação na presença de ZnO em pH 6, o qual se mostrou, na Figura 22, o segundo melhor pH de ativação dos sítios do catalisador, visando a obtenção da não solubilização do zinco, evitando a necessidade de um tratamento posterior para a sua retirada do efluente tratado;
- Pesquisar a existência de diferentes tipos de óxido de zinco que não contenham em sua composição chumbo, ou que o método de sua obtenção evite a liberação deste metal em ensaio de lixiviação;
- Realizar análises de custo/benefício do emprego do ZnO em tratamentos de efluentes têxteis em escala industrial, levando-se em consideração o custo da disposição final;
- Avaliar a utilização de outros catalisadores, tal como o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), que apresenta como vantagens baixo custo e fácil recuperação conforme descrito por BOLZON (2007);

REFERÊNCIAS

- AGUIAR NETO, P. P. **Fibras Têxteis**. Rio de Janeiro: SENAI-DN:SENAI CETIQT, 1996. 341p.
- AKYOL, A.; BAYARAMOGLU, M. The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor.. **Chemical Engineering and Processing**. V. 47, 2008. 2150-2156.
- AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental** 54, 2004. 19-24.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, 19(3), 1996. 320-330.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, 2004. Vol. 27, n.5, 818-824.
- ANDRADE, F. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. 2003. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2003.
- ANDRADE FILHO, J. F.; FRAZÃO, L. **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro.: CETIQT-SENAI, 1987. 408 p.
- ANDREOLI, C.V.; LARA, A.I.; FERNANDES, F. Reciclagem de biossólidos: transforando problemas em soluções. **SANEPAR**. Curitiba, 1999.
- APHA. Standard Methods for Examination of water and wastewater. 18 ed. **American Public Health Association**. Washington, D.C., 1995.
- ARAUJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; CARDOSO, P.F. Composto de lodo têxtil em plântulas de soja e trigo. **Pesq. Agropec. Bras.** V.40, n.6, 2005. 549-554.
- ARAUJO, M.; CASTRO, . E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 2ª Ed. Vol I, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em: 17 abr. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS (ABIQUIM). **Relatório de produção de corantes em 2001 no Brasil**, São Paulo - SP, 2003. Disponível em: <www.abiquim.org.br/revista/qd398/corantes2.htm>.

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.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da indústria Têxtil - Série P+L**. São Paulo. 2009. 77 p.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, V. **133**. 2006. 226-232.

BELTRAME, L.T.C.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; NASCIMENTO J.E. Microemulsão. A nova tecnologia na remoção da cor de efluentes. **Química Têxtil**, n.76, Set 2004. 65-75.

BERGAMINI, R.B.M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2007.

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

BOLZON, L.B. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de Índigo de Carmina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2007.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industrial**. São Paulo: CETESB - Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo., v. 1, 1993. 764 p.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology**. John Wiley & Sons: Chichester, 1991.

BRITO-PELEGRINI, N. N.; PELEGRINI, R. T. Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo Blue Black por processo fotocatalítico, utilizando TiO₂/UV. **Química Têxtil**, n. 81, 2005. 38-42.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos Avançados de Oxidação de compostos fenólicos em efluente industriais. **Química Nova**, V.31, n. 1., 2008. 114-122.

BYRAPPA, K.; SUBRAMANI, A.K.; ANANDA, S; LOKANATHA RAI, K.M.; SUNITHA, M.H.; BASAVALINGU, B.; SOGA, K. Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties. **J Mater Sci Mater Electron**, 2006. 1355-1362.

CARREIRA, M.F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis**: Análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2006.

CARVALHO, M.M. **Um sistema de controle de qualidade para a indústria têxtil**. 1991. 256 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 1991.

CHANG, H.W.; CHERN, C.H.; WU, J.M. Basic dye decomposition kinetics in photocatalytic slurry reactor. **Journal of Hazardous Materials**, V. 137, 2006. 336-343.

CHEN, C.C. Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions. **Journal of Molecular Catalysis**. V. 264, 2007. 82-92.

COELHO, C.C.S.R. **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina**: Uma abordagem para o segmento industrial têxtil. 1996. 131 p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 1996.

COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S; ALVES-Jr, S.; KIMINAMI, R.H.G.A. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. V. 2.3, 2007. 14-19.

CRESPI, M. Processos productivos en la industria textile. In Seminário de Gestión Ambiental para la Industria Textil. 1995, Buenos Aires, Argentina. **Anais**. 1995, p. 195-201.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, V. **129**, 2004. 116-122.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO PARANÁ (FIEP). **FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO PARANÁ (FIEP)**. Disponível em: <<http://www.fiepr.org.br/fiepr/publicacoes/>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos-USP. São Paulo, 2005.

FORGIARINI, E.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, M.A.G.U. Aplicação de enzimas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. **Química Têxtil**, n.85. 2006. 24-30.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécie organocloradas. **Química Nova**. Vol **23 (4)**., 2000. 504-511.

GIMÉNEZ, J.; CURCO, D.; MARCO, P. Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. **Water Science and Technology**. V.35. n. 4. 1997. 207-213.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.. **Advances in Environmental Research**, V. **8**., 2004. 593-597.

GONÇALVES, F.M. **Caracterização e estudo da tratabilidade pelas vias físico-química e biológica aeróbia dos efluente líquidos das lavanderia industriais de Colatina (ES)**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória-ES, 1996.

GONÇALVES, M.J.; SAAR, J.H.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U. Descoloração biológica de efluentes têxteis: Um processo ecologicamente correto para remoção de corantes azóicos. **Química Têxtil**. n° **90**, 2008. 70-75.

GORINI, A.P.F. **Panorama do Setor Têxtil no Brasil e no Mundo: Reestruturação e Perspectivas**. Rio de Janeiro, n.10. 1999. 315-317.

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

GUTIÉRREZ, M.C.; CRESPI, M.; GRIMAU, V.L.; VALLDEPERAS, J. Reutilização de Águas Residuárias Descoloridas Mediante um Tratamento Eletroquímico. **Química Têxtil**, Junho 2007. N.87. 38-50.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wasterwater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, 2001. N.49. 117-125.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica -UV-H₂O₂- para degradação de poluentes em efluentes da Indústria Têxtil**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Floianópolis. Santa Catarina – SC, 2006.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do Efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/flucolação. **Artigo Técnico. Engenharia Sanitária e Ambiental**, Vol. 7, n. 1, Jan/março 2002. 30-36.

HEREK, L.C.S.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C.R.G.; UEMURA, V.O.; PANCOTTE, L.P. Estudo da solidificação/estabilização do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. **Cerâmica Industrial**. V.10, n.4, 2005. 41-46.

HEWER, T.L.R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2006.

ISOCEL. **Isocel**. Disponível em: <<http://www.isocel.net/infoargila.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

JOSHI, M.; PURWAR, R. Developments in new processes for colour removal from effluent. **Review of progress in coloration**. Vol.34. 2004. 58-71.

KAMINATA, O.T.; TAVARES, C.R.G.; BENATTI, C.T.; RAMOS, F.M.S.; CAPELASSO, M. Incorporação de resíduo têxtil de lavanderias industriais na fabricação de blocos cerâmicos de vedação. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho 2008. Vol.13 n. 3. 39-42.

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

LEÃO, M.D.; CARNEIRO, E.V.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; SOARES, A.F.S.; TORQUETTI, Z.S.C. **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. Belo Horizonte: SEGRAC Editora e Gráfica, 2002. 356.

LENHARD, D.C. **Tratamento de efluentes têxteis em reatores foto-oxidativos**. 2010. 152 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 2010.

LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, V. 139., 2003. 109-112.

LI, S.; MA, J.; JHANG, J.; WU, Y.S. A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO₂ and ZnO in the presence of manganese dioxides. **Catal. Today**. V. 139, 2008. 109-112.

LIRA, D.C.B., **Estudo de degradação fotoquímica para reuso de águas de procedimento de complexo industrial petroquímico**, *Tese Mestrado*, 2006, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante Acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**, V. 32, n. 6., 2009. 1399-1404.

LUGLIO, A.P.A; LOPES, B.E.V.; LEITE, M.R.; MARQUES, R.C. Nasce a era do capital. **Caderno de Administração**, Jul/Dez de 2007. 3-8.

MACHADO, E.L.; KIST, L.T.; SCHMIDT, R.; HOELTZ, J.M. Remediação mais limpa na indústria de tingimento têxtil. In XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental. **Anais**. Punta Del Leste, Montevideo. 2006. 1-5.

MAHMOUD, A. S.; BROOKS, M. S.; GHALY, A. E. Decolorization of Remazol Brilliant Blue Dye Effluent by Advanced Photo Oxidation Process (H₂O₂/UV system). **American Journal of Applied Sciences** 4 (12), 2007. 1054-1062.

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

MARQUES, R.G. **Decomposição fotocatalítica de gasolina sintética e comercial**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 2005.

MARTO, J.; SÃO MARCOS, P.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J.A. Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles. **Journal of Hazardous Materials.**, 2009. 36-42.

MATTHEWS, R.W. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. **Solar Energy.** V.38. 1987. 405-413.

MENEZES, J.C.S.S.; PIZZOLATO, T.M.; SCHNEIDER, I.A.H. Avaliação dos processos de coagulação/floculação, adsorção e Reação de Fenton no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial. **Revista Química Têxtil n.79**, jun. 2005. 36-48.

METAIS, VOTORANTIM. **Ficha Técnica.** Disponível em: <www.vmetais.com.br/pt-br/negociosVM/zinco/produtos/Paginas/oxido-zinco.aspx>. Acesso em: 29 mar. 2010.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem, Soc. Rev.**, 1993. 417-425.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes. A concise guide.** Davis: University of California, 1986.

NIEBISCH, C.H. **Biodegradação do corante têxtil Remazol Azul por *Lentinus Crinitus*, *Lepista Sordida* e *Hydnopolyporus Frimbriatus*.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência-Bioquímica). Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba-PR, 2009.

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

ORNELLAS, T. C. F. D.; MONTEIRO, M. I. Aspectos históricos, culturais e sociais do trabalho. **Revista Brasileira de Enfermagem (REBEn)**, jul-ago 2006. 552-555.

PACHECO, J.R.; PERALTA-ZAMORA, O.G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental.** V. 4. 2004 306-311.

PACHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da Tecnologia de Eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova.** Vol. 28 n. 5, 2005. 766-772.

PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. **Journal of Hazardous Materials.** 163, 2009. 403-409.

PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; FREIRE Jr., M.; REYES, J.; MANSILLA, H; DURÁN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, Vol. 36, n. 9., 1998. 2119-2133.

PIETROBON, C.L.R.; MINETO JÚNIOR, A.J.; BADIN, C.M. Diagn[ostico e caracterização de resíduos sólidos. **CESUMAR**. V. 6, n. 2. 2004. 138-144.

REGO, E.; MARTO, J.; SÃO MARCOS, P.; LABRINCHA, J.A.. Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunligh irradiation. **Applied Catalysis A: General** 355, 2009. 109-114.

RIBEIRO, M.C.M. **Avaliação da possibilidade de reuso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados**. 2009. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG, 2009.

RIGONI, R.E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim-RS, 2006.

RODRIGUES, T.A. **Estudos das interações biosortiva entre o corante reativo Procion Blue MXG, e as linhagens CCB004, CCB010 e CCB650 de Pleurotus Ostreatus Paramorfogênico**. 2003. Dissertação. Universidade Estadual Paulista. São Paulo-SP, 2003.

ROSOLEN, L. A.; MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; KAMIDA, H.M. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**. n. 76, 2004. 44-52.

SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. Beneficiamento Têxtil na Prática. In: SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **Beneficiamento Têxtil na Prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

SALGADO, B.C.M.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAUJO, R.S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corante índigo e azo via processos Fenton e foto-assistido (UV e UV/H₂O₂). **Eng. Sanit. Ambient.**, Vol. 14, n.1. 2009. 1-8.

SANEPAR. Aceitabilidade pública da utilização do lodo de esgoto na agricultura da região metropolitana de Curitiba. **Sanare**, 1999. V.12. N. 12.

SANTANA, V.S; MACHADO, N.R.C.F. Degradação de efluente de indústria têxtil empregando TiO_2 e Nb_2O_5 , sob radiação visível. **Acta Scientiarum**, V.24, n.6. 2002. 1681-1686.

SANTOS, E.O. **Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Pernambuco. Recife-Pe. 2006.

SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO_2 em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**. V. 29, n.2., p. 251-255, 2006.

SENS, M.L; MELO FILHO, L.C.; LAPLANCHE, A. Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis. In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. Foz do Iguaçu-PR. 1997. 361-370.

SILVA FILHO, M. N. S. Tendência Têxtil Roupas Funcionais. **Química Têxtil**, N.87., 2007. 74-78.

SILVA, E. M.; LIMA, G.F.C; LIMA, C.A.P.; VIEIRA, F.F. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de efluentes pré-tratados anaerobicamente: Avaliação de parâmetros físicos e químicos. In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. 2007a.

SILVA, E. M.; LIMA, G.F.C; LIMA, C.A.P.; VIEIRA, F.F. Tratamento de corante têxtil "Amarelo Cassafix CA-3R" por processo fotocatalítico utilizando ZnO . In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. 2007b.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. **Manual de Análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande: Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), 2001.

SINDIMALHAS. **Sindicato das Indústrias Têxteis de Malhas do Estado de Minas Gerais**, 20 Fevereiro 2004. Disponível em: <http://www.sindimalhas.com.br/estudos_conteudo,14,6.html>. Acesso em: 06 Novembro 2009.

SOHRABI, M. R.; GHAVAMI, M. Comparison of Direct Yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor and UV/ H_2O_2 /semiconductor systems. **Desalination** 252, 2010. 157-162.

SOUZA, K. V; TIBURTIUS, E.L.; WYPYCH, F.; MORAES, S.G.; CAMARGO, F.A.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de soluções aquosas de

corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatalise heterogênea. **Química Têxtil**, n. 76, Set. 2004. 58-63.

SPERLING, M. V. **Introdução a Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgostos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 1996.

STORTI, S. Depuração biológica da água de tinturaria, acabamento têxtil e sua reutilização no ciclo de produção. **Química Têxtil**, n.42. São Paulo-SP. 1996. 50-51.

SUL ÓXIDOS INDUSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Ficha Técnica do ZnO. Disponível em: <www.suloxidos.com.br/materiais.php?cd_secao=9&codant=>. Acesso em: 29 mar. 2010.

TALEBIAN, N.; NILFOROUSHAN, M. R. Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue. **Journal Elsevier/ Thin Sol id Films** 518, 2010. 2210-2215.

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

TWARDOKUS, R.G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC. 2004.

UEDA, A.C. Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC. 2006.

VALLE, C. E. **Como se prepara as normas ISO 14000 - Qualidade Ambiental, O desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente**. São Paulo - SP. 2000. 139 p.

VEIBER, R.E. **Tratamento de efluentes têxteis por foto-oxidação catalítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá-PR, 2009.

VIANNA, V.B.; TÔRRES, A.R.; AZEVEDO, E.B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, Vol. 31, n.6. 2008. 1353-1358.

WOJNÁROVITS, L.; PÁLFI, T.; TAKÁCS, E. Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**. V. 76, 2007. 1497-1501.

ZANOTELLI, C.T.; FELIPI, C.C.; VIEIRA, R.A., MORATELLI JUNIOR, A. Caracterização do lodo sólido gerado no processo de tratamento de efluente da indústria têxtil. In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte-MG. 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, V. 21, n.3., 1998. 319-325.

ANEXOS

ANEXO I

DETERMINAÇÃO DE DQO POR MICRO MÉTODO (APHA, 1995)

Reagentes:

- a) Solução Oxidante: dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco à 103^0C por 2 h, 33,3 g de $HgSO_4$ e adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000 mL com água destilada.
- b) Solução Catalítica: dissolver 10 gramas de Sulfato de Prata (Ag_2SO_4) em 1 litro de ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
- c) Solução padrão: pesar 0,8509 g de Biftalato de Potássio P.A. ($C_8H_5KO_4$) seco em estufa à 100^0C por 2 horas e dissolver em água destilada, logo após completar o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2 / L.

Procedimento:

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O_2 /L a partir da solução padrão de acordo com a Tabela 1.

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, seguir o procedimento de determinação de DQO (item seguinte) para cada solução e determinar a absorbância das mesmas e construir uma reta de calibração. O branco é preparado substituindo-se a amostra por água destilada.

Tabela 1 - Série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O₂/L a partir da solução padrão

<i>Volume da solução padrão a elevar a 100 mL</i>	<i>Concentração (mg de O₂ / L)</i>
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Determinação da DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante; 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de O₂ / L); 3,5 mL de solução catalise. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 150⁰C durante duas horas. Ler a absorbância a 620 nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

Obs.: Se a amostra contiver íons cloreto, a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons cloreto precipitam com a prata, a frio, interferindo na leitura.

ANEXO II

METODOLOGIA DE DBO – MÉTODO PADRÃO (SILVA E OLIVEIRA, 2001)

Preparação da Água de Diluição:

A Água de Diluição deve ser preparada no dia em que será iniciada a DBO.

- Para cada 1 L de água destilada acrescentar 1 mL das seguintes soluções na seqüência:

- 1- Tampão Fosfato
 - 2- Sulfato de Magnésio
 - 3- Cloreto de Cálcio
 - 4- Cloreto Férrico
- Oxigenar a solução por 15 minutos utilizando a bomba
- Deixar repouso por 30 minutos na incubadora à 20°C

Preparação dos Reagentes:

- Solução Tampão de Fosfato: dissolver 8,5g de KH_2PO_4 , 21,75g de K_2HPO_4 , 33,4g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,7g de NH_4Cl em aproximadamente 500 mL de água destilada previamente fervida e resfriada e diluir para 1 litro em água destilada. O pH desta solução deve ser igual a 7,2.
- Solução de Sulfato de Magnésio: dissolver 22,5g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e diluir para 1 litro em água destilada.
- Solução de Cloreto de Cálcio: dissolver 27,5g de CaCl_2 e diluir para 1 litro em água destilada.
- Solução de Cloreto Férrico: dissolver 0,25g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e diluir para 1 litro em água destilada.
- Solução de H_2SO_4 1N: medir 28 mL de H_2SO_4 concentrado e adicionar, misturando lentamente, a cerca de 500 mL de água destilada. Esfriar e diluir para 1 litro em água destilada.
- Solução de NaOH 1N: dissolver 40g de NaOH em aproximadamente 200 mL de água, deixar esfriar e diluir para 1 litro em água destilada.

Preparo das amostras:

- Corrigir pH da amostra para 6,5 - 7,5;
- Adicionar cada um dos volumes de diluição das amostras em frascos de DBO;
- Completar o volume para 1 litro com água de diluição, homogeneizar com bastão de vidro;
- Ler o oxigênio dissolvido inicial;
- Preencher novamente os frascos e retirar as bolhas;
- Fechar os frascos e completar o selo hídrico;
- Incubar por 5 dias à 20°C;
- Após 5 dias, fazer a leitura do oxigênio dissolvido final;

Obs: Branco utiliza só a água de diluição.

Determinação dos volumes de diluição:

$V_3 = n \times 100 / DQO_{amostra}$, onde n = valor entre 500 e 1500, sendo neste caso estipulado em 1200.

$$V_2 = V_3 / 2$$

$$V_1 = V_2 / 2$$

$$V_4 = 2V_3$$

Cálculo da DBO:

$$DBO = \frac{OD_{inicial} - OD_{final}}{\frac{V_n}{10}} \times 100$$

V_n = volumes de diluição (V_1 , V_2 , V_3 e V_4)

ANEXO III

METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

Titulação com nitrato de prata

- colocar 25 ml de amostra em um erlenmeyer de 250ml;
- ajustar o pH entre 7 e 10;
- adicionar 1ml da solução indicadora de K_2CrO_4 ;
- titular com a Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141N até viragem para amarelo avermelhado que é o ponto final da titulação;
- fazer um branco da mesma maneira que a amostra;

Cálculo:

$$\text{mg / L Cl} = (A - B) \times N$$

Em que:

- A = ml do titulante gasto na amostra;
- B = ml do titulante gasto no branco;
- N = Normalidade do titulante;
- V_{amostra} = Volume da amostra.

Preparo de soluções

- Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141 N

- pesar 2,395 g de $AgNO_3$ e dissolver em um pouco de água destilada. Completar para 1 litro em balão volumétrico; 1 ml = 500 $\mu\text{g Cl}$.
- Padronizar contra uma solução de Cloreto de sódio 0.0141 N;
- Guardar a solução em frasco escuro.

- Cloreto de sódio 0,0141 N

- dissolver 824,1 mg de cloreto de sódio seco à 140°C em água livre de cloretos diluir e diluir para 1000ml. 1ml = 500 $\mu\text{g Cl}$.

Padronização da solução de nitrato de prata 0,0141 N

- a) usar 100ml da solução de cloreto de sódio 0,0141N, ou uma porção diluída para 100ml;
- b) ajustar o pH entre 7 e 10;
- c) adicionar 1ml de K_2CrO_4 ;
- d) titular com a solução de Nitrato de Prata 0,0141N até o aparecimento da cor amarelo avermelhado;
- e) anotar o volume de Nitrato de Prata gasto na titulação;
- f) calcular o fator de correção do $AgNO_3$ 0,0141 N usando a seguinte fórmula:

$$F_c = V_{Cl} / V_p$$

Em que:

F_c = fator de correção;

V_{Cl} = Volume de Cloreto de sódio utilizado;

V_p = Volume de $AgNO_3$ 0,0141 N gasto na titulação.

- Solução indicadora de cromato de potássio (K_2CrO_4)

- a) pesar 50 g de K_2CrO_4 e dissolver em um pouco de água destilada;
- b) adicionar solução de $AgNO_3$ 0,0141 N até formar um precipitado vermelho;
- c) deixar em repouso por 12 horas;
- d) filtrar e completar o volume para 1000 ml com água destilada;

ANEXO IV

TOXICIDADE UTILIZANDO NÁUPLIOS DE ARTEMIA SALINA

A análise de toxicidade foi realizada para verificar se o efluente após o tratamento fotocatalítico apresenta uma toxicidade inferior à apresentada pelo efluente inicial, evidenciando a eficiência do processo.

A *Artemia salina* é uma espécie de pequenos crustáceos da ordem Anostraca, utilizada nos testes como bioindicador.

Procedimento para o teste de toxicidade

1º Dia – 1,5L de solução salina (35g/L) com água destilada foi preparada e deixada sob aeração por 24h;

2º Dia – Cistos de *Artemia salina* foram adicionados à solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 24h;

3º Dia – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, utilizando um feixe luminoso direcionando estes organismos, e deixados mais 24h até atingirem o estado Instar I ou II; Soluções salinas (35g/L) com as amostras a serem testadas foram preparadas e ajustadas em pH 7, assim como uma solução salina (35g/L) com dicromato de potássio (1g/L) para ser o controle;

4º Dia – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em cada poço das placas multipoços. Foram adicionadas doses da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60µL) juntamente com 1 mL de solução salina na placa de controle, conforme esquematizado na figura a seguir. Foram adicionadas 1 mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com doses da solução salina das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2mL) na placa de amostras, conforme esquematizado na figura 32B. A incubação foi realizada por 24h.

5º Dia – A mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinada, se possível, a concentração letal (LC₅₀) das amostras. Quando se tem mortalidade maior

do que 50% dos náuplios é possível determinar o LC_{50} que é a dose letal necessária para matar 50% dos náuplios. O teste é considerado válido se a mortalidade no controle não exceder a 10%.

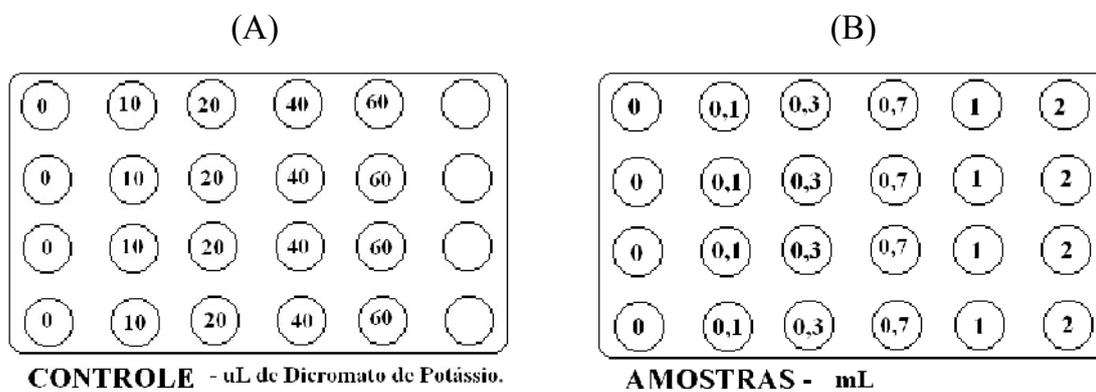


Figura – Esquemas das placas multipoços: (A) Placa de controle e (B) Placa das amostras.