

PATRICIA BASTOS KAMMRADT

**REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES DE TINTURARIAS
INDUSTRIAIS ATRAVÉS DE PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Professor Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, PhD

Co-orientadora: Professora Patrícia Raquel da Silva Sottoriva, Mestre

CURITIBA

2004

AGRADECIMENTOS

- Meu orientador, Cristóvão Fernandes, que não desistiu de mim, quando ninguém mais teria continuado;
- Minha co-orientadora, Patrícia Sottoriva, sem a qual nada teria sido possível;
- Fernando Schneider e Magali Bucco, da UMEX do Brasil, que me cederam todos os equipamentos necessários e compartilharam muito conhecimento;
- Sr. Nelson, Reinaldo e Ana, da lavanderia Neo-Jeans, que disponibilizaram a matéria-prima para os estudos;
- Professor Georges Kaskantis, que deu as primeiras e imprescindíveis orientações;
- Professor Patrício Peralta Zamora e sua equipe, em especial Josmaria, que cederam os equipamentos dos laboratórios do departamento de Química, e especialmente, sua experiência na área;
- Meus amigos Adilson, Handa, Flávia, Pancrácio e Roseli do Senai CIC/CETSAM, meus “professores” e apoiadores na troca de idéias;
- Gilmara, Sérgio Braga e Professora Maria Cristina Braga, que gentilmente me cederam espaço no laboratório de Engenharia Ambiental;
- Janaína Benatto Siqueira, que realizou o trabalho visual, fotos e figuras;
- Diretores do Senai, Srs. Luiz Henrique Bucco e João Antônio Veneri, os quais permitiram minha participação no mestrado;
- Meus pais, irmãs e avós, e meu namorado Yatsen Maldonado, que não deixaram de acreditar.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii	
LISTA DE QUADROS	ix	
LISTA DE FIGURAS	x	
RESUMO	xiv	
ABSTRACT	xv	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	EVIDÊNCIAS DE INTERESSE	3
1.2	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	4
2	CORANTES E PIGMENTOS TÊXTEIS E A PROBLEMÁTICA DA COR	5
2.1	O PROCESSO DE TINGIMENTO	7
2.2	A PROBLEMÁTICA DA COR	9
2.2.1	Métodos Analíticos para a Determinação de Cor	9
2.2.2	Padrões de Lançamento	11
2.2.3	Parâmetros de Qualidade da Água para Reuso	12
3	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .	14
3.1	PROCESSOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	14
3.2	NOVOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	16
3.2.1	Métodos Químicos	17
3.2.1.1	H ₂ O ₂ – sais de ferro II (reagente Fenton)	17
3.2.1.2	Ozonização	17
3.2.1.3	Sistema UV – peróxido	18
3.2.1.4	Hipoclorito de sódio	18
3.2.1.5	Cucurbituril	19
3.2.1.6	Destruição eletroquímica	19

3.2.2	Tratamentos Físicos	19
3.2.2.1	Adsorção	20
3.2.2.1.1	Carvão ativado	20
3.2.2.1.2	Cavacos de madeira	20
3.2.2.1.3	Mistura de carvão e cinzas	21
3.2.2.1.4	Sílica gel	21
3.2.2.2	Membranas	21
3.2.2.3	Troca iônica	21
3.2.2.4	Radiação UV	22
3.2.2.5	Coagulação eletrocinética	22
3.2.3	Tratamentos Biológicos	22
3.2.3.1	Descoloração por fungos de decomposição branca	23
3.2.3.2	Outras culturas microbianas	23
3.2.3.3	Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta	24
3.3	PROCESSOS FOTOQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	24
3.3.1	Oxidantes	27
3.3.2	Radiação UV/VIS	28
3.3.2.1	Foto-reatores	30
3.4	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	33
4	OBJETIVOS	36
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS EFLUENTES	39
5.1.1	Determinação da Cor	39
5.1.1.1	Coefficiente de cor (DFZ)	39
5.1.1.2	Absorvância integrada	40
5.1.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	40

5.1.3	Carbono Orgânico Total (COT)	41
5.1.4	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	42
5.1.5	Análise de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	42
5.1.6	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	43
5.2	TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	44
5.2.1	Reatores	44
5.2.1.1	Reator 1: reator UMEX UV-EL®	44
5.2.1.2	Reator 2: reator fotoquímico convencional	45
5.2.1.3	Reator 3: aparelho integrável de irradiação de luz ultravioleta UMEX UV – LAB ® NS	45
5.2.1.4	Reator 4: sistema piloto móvel UMEX	46
5.2.2	Reagentes	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	48
6.2	EFLUENTES DE TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS	50
6.2.1	Estudo Preliminar	50
6.2.2	Planejamento Fatorial	52
6.2.3	Avaliação em Reator Fotoquímico Clássico	56
6.2.4	Avaliação em Reator UMEX UV-LAB ® NS	61
6.2.5	Síntese dos Trabalhos e Avaliação da Remoção de Cor através do Coeficiente DFZ	73
6.2.5.1	Efluente amarelo	73
6.2.5.2	Mistura de efluentes	77
6.2.5.3	Efluente vermelho	79
6.2.6	Comparação entre os resultados obtidos e os padrões de lançamento e de qualidade de água para reuso	83
6.2.7	Resumo dos Trabalhos	84
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	- CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES SEGUNDO OS PROCESSOS DE TINGIMENTO	7
TABELA 2	- PERDAS MÍNIMAS DE CORANTES DURANTE O TINGIMENTO	8
TABELA 3	- ABSORVÂNCIAS E CORES COMPLEMENTARES	10
TABELA 4	- PADRÕES DE LANÇAMENTO ALEMÃES PARA A INDÚSTRIA TÊXTIL: PARÂMETRO DE COR	12
TABELA 5	- EXIGÊNCIAS QUANTO À QUALIDADE DA ÁGUA INDUSTRIAL NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL	13
TABELA 6	- VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATUALMENTE EM USO	16
TABELA 7	- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE	28
TABELA 8	- CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE RADIADORES DE ULTRAVIOLETA DE BAIXA E MÉDIA PRESSÃO	30
TABELA 9	- CARACTERÍSTICAS DOS REATORES UTILIZADOS	37
TABELA 10	- PEG UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA E SUAS RESPECTIVAS MASSAS MOLARES	43
TABELA 11	- CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES BRUTOS	48
TABELA 12	- REDUÇÃO DE COR DE EFLUENTE VERMELHO NO ESTUDO PRELIMINAR	51
TABELA 13	- REDUÇÃO DE COLORAÇÃO DE EFLUENTE AMARELO NO ESTUDO PRELIMINAR	51
TABELA 14	- PLANEJAMENTO FATORIAL 22 COM DUPLICATA NO	

	PONTO CENTRAL PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H ₂ O ₂ NA DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO	52
TABELA 15	- PLANEJAMENTO FATORIAL 22 COM DUPLICATA NO PONTO CENTRAL PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H ₂ O ₂ NA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE AMARELO	54
TABELA 16	- PLANEJAMENTO FATORIAL 22, COM DUPLICATA NO PONTO CENTRAL, PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H ₂ O ₂ NA DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE EFLUENTES	55
TABELA 17	- RESUMO DOS TRABALHOS	84

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1	- EXEMPLOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZADOS INDUSTRIALMENTE	25
QUADRO 2	- SEQUÊNCIAS SIMPLIFICADAS DE REAÇÕES ENVOLVIDAS EM PROCESSOS OXIDATIVOS	26
QUADRO 3	- O OBJETO DE ESTUDO DESTA PESQUISA ENTRE OS PROCESSOS OXIDATIVOS	36
QUADRO 4	- COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE TINGIMENTO	48
QUADRO 5	- COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS PADRÕES DE LANÇAMENTO	83
QUADRO 6	- COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA BENEFICIAMENTO TÊXTIL	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- HIERARQUIA NAS OPÇÕES DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS (RESOLUÇÃO OFICIAL DA COMUNIDADE EUROPEIA	2
FIGURA 2	- CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO ATIVADA EM FUNÇÃO DAS FAIXAS DE COMPRIMENTO DE ONDA ATUANTES	29
FIGURA 3	- ESQUEMA DE REATORES MAIS COMUNS UTILIZADOS EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	31
FIGURA 4	- CORTES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL FOTO-REATORES COM DIFERENTES ARRANJOS DE LÂMPADAS	31
FIGURA 5	- FOTO-REATORES SEM CONTATO	33
FIGURA 6	- FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ...	38
FIGURA 7	- REATOR 1	44
FIGURA 8	- REATOR 2	45
FIGURA 9	- REATOR 3	46
FIGURA 10	- REATOR 4	47
FIGURA 11	- ESPECTRO UV-VIS DOS EFLUENTES ESTUDADOS	49
FIGURA 12	- INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA EFLUENTE VERMELHO	53
FIGURA 13	- INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA EFLUENTE AMARELO	55
FIGURA 14	- INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA MISTURA DE EFLUENTES	56
FIGURA 15	- REATOR 2 - REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO	57
FIGURA 16	- DESCOLORAÇÃO DOS EFLUENTES EM REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO (REATOR 2)	58

FIGURA 17	- ESPECTROS UV-VIS DO EFLUENTE VERMELHO TRATADO EM REATOR CLÁSSICO	59
FIGURA 18	- ESPECTROS UV-VIS DO EFLUENTE AMARELO TRATADO EM REATOR CLÁSSICO	59
FIGURA 19	- ESPECTROS UV-VIS DA MISTURA DE EFLUENTES TRATADO EM REATOR CLÁSSICO	59
FIGURA 20	- REMOÇÃO DE DQO DE EFLUENTES EM REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO	60
FIGURA 21	- ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DO EFLUENTE VERMELHO ...	62
FIGURA 22	- ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DE EFLUENTE AMARELO	62
FIGURA 23	- ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DE MISTURA DE EFLUENTES	62
FIGURA 24	- DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO EM REATOR UMEX UV-LAB® NS	64
FIGURA 25	- DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE AMARELO EM REATOR UMEX UV-LAB®NS	64
FIGURA 26	- DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE EFLUENTES EM REATOR UMEX UV-LAB®NS	64
FIGURA 27	- REMOÇÃO DE DQO DE EFLUENTES TRATADOS EM REATOR UMEX UV-LAB®NS	65
FIGURA 28	- CARBONO ORGÂNICO TOTAL	66
FIGURA 29	- DETALHE DOS LODOS FORMADOS APÓS TRATAMENTO DOS EFLUENTES ATRAVÉS DO SISTEMA UV/H ₂ O ₂ UTILIZANDO REATOR UMEX UV-LAB (REATOR 3)	66
FIGURA 30	- GPC DO EFLUENTE VERMELHO TRATADO EM REATOR	

	UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 NM)	68
FIGURA 31	- GPC DO EFLUENTE AMARELO TRATADO EM REATOR UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 NM)	68
FIGURA 32	- GPC DA MISTURA DE EFLUENTES TRATADA EM REATOR UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 NM)	68
FIGURA 33	- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO TRATADO EM REATOR PILOTO (REATOR 4)	69
FIGURA 34	- REMOÇÃO MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE O TRATAMENTO EM REATOR PILOTO	71
FIGURA 35	- VARIAÇÃO DAS RELAÇÕES DBO5:COT E DBO5:COT DO EFLUENTE VERMELHO DURANTE O TRATAMENTO NO REATOR PILOTO (REATOR 4)	72
FIGURA 36	- LODO OBTIDO APÓS TRATAMENTO DE EFLUENTE VERMELHO EM REATOR PILOTO	73
FIGURA 37	- DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE AMARELO DURANTE TRATAMENTO NO REATOR 2	74
FIGURA 38	- REDUÇÃO DO COEFICIENTE DFZ – 436 NM DO EFLUENTE AMARELO	75
FIGURA 39	- COMPARAÇÃO ENTRE AS REMOÇÕES DE DQO OBTIDAS PARA O EFLUENTE AMARELO EM DIFERENTES REATORES	76
FIGURA 40	DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE AMARELO DURANTE O TRATAMENTO NO REATOR 2	77
FIGURA 41	REDUÇÃO DE COR MISTURA DE EFLUENTES – COEFICIENTE DFZ 436 NM E 525 NM	78
FIGURA 42	COMPARAÇÃO ENTRE AS REMOÇÕES DE DQO OBTIDAS PARA A MISTURA DE EFLUENTES EM DIFERENTES REATORES	79

FIGURA 43	DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO DURANTE TRATAMENTO NO REATOR 2	80
FIGURA 44	COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIAS DOS REATORES DE BANCADA (REATOR 3) E PILOTO (REATOR 4) NA REDUÇÃO DE COR DE EFLUENTE VERMELHO	82
FIGURA 45	COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIAS DE REATORES DE BANCADA E PILOTO EM FUNÇÃO DA REMOÇÃO DE DQO	82

RESUMO

Este estudo avaliou a eficiência do processo oxidativo UV/H₂O₂ para a redução de cor de dois efluentes de tinturaria industrial (vermelho e amarelo) e da mistura de ambos. Um estudo preliminar determinou que concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 6660 mg.L⁻¹ deveriam ser utilizadas para o efluente amarelo e uma faixa entre 3330 e 9990 mg.L⁻¹ para o efluente vermelho. A partir do estudo preliminar foram fixados os níveis mínimo, máximo e um nível intermediário de H₂O₂ para se realizar o planejamento fatorial de cada efluente. No planejamento fatorial valores de pH entre 4 e 11 foram fixados. Os resultados apontaram as condições otimizadas para o tratamento de cada efluente: amarelo (pH = 4, H₂O₂ = 16650 mg.L⁻¹), vermelho (pH = 4, H₂O₂ = 3330 mg.L⁻¹) e mistura (pH = 4, H₂O₂ = 3330 mg.L⁻¹). Observou-se, porém, que valores intermediários de pH (7,5) e concentração (10500 mg.L⁻¹ para amarelo e 6660 mg.L⁻¹ para vermelho e mistura) não reduziram consideravelmente a eficiência do sistema, desta forma estes valores foram adotados para a realização dos estudos cinéticos. As cinéticas foram realizadas em três reatores de diferentes capacidades e com diferentes características, sendo dois de bancada e um em escala piloto. A eficiência do processo foi avaliada em função da redução de cor e da remoção de matéria orgânica, como DQO e COT. Foram alcançadas reduções de cor de até 98% e a remoção de COT atingiu 93% após 120 minutos de reação. A eficiência máxima obtida para remoção de DQO foi de 50%. Para o estudo em escala piloto foi avaliada ainda a DBO₅ do efluente e determinadas as relações DBO₅:DQO e DBO₅:COT, as quais apontaram um leve aumento da biodegradabilidade do efluente através após 120 minutos de tratamento. O estudo em escala piloto é uma tentativa de se aplicar a tecnologia de UV/H₂O₂ para efluentes de tingimento.

PALAVRAS-CHAVE: processos oxidativos avançados; peróxido de hidrogênio; efluente têxtil; redução de cor; degradação de efluentes têxteis.

ABSTRACT

The efficiency of the advanced oxidative process UV/H₂O₂ for the treatment of two different dyehouse effluents (red and yellow) and for the mixture of both has been evaluated. Previous assessment indicated the best hydrogen peroxide dosage as being over 6.660 mg.L⁻¹ for the yellow effluent and between 3.330 and 9.990 mg.L⁻¹ for the red effluent and for the effluent mixture. Based on the previous assessment minimum, maximum and intermediate levels of peroxide doses were established and a factorial planning were conducted, in which pH values were varied from 4 to 11. Results indicated the optimized conditions for each effluent as being: yellow effluent (pH = 4, H₂O₂ = 16.650 mg.L⁻¹), red effluent (pH = 4, H₂O₂ = 3.330 mg.L⁻¹) and mixture of effluents (pH = 4, 3.330 mg.L⁻¹). However, data indicated that using intermediate conditions of pH and peroxide dosage would not affect negatively the efficiency of the process, therefore intermediate pH 7,5 and dosage 10.500 mg.L⁻¹ for yellow effluent and 6.660 mg.L⁻¹ for red effluent and for the mixture were used on the kinetic studies. Kinetics was carried out in three different kinds of reactor vases, with different volumes, two on banch and one in pilot scale. Efficiency was evaluated in terms of color reduction and organic matter removal, as COD and TOC. Color reduction reached 98% and TOC removal was as extensive as 99% after 120 minutes. Maximum COD removal was 50%. BOD was determined for the red effluent treated in pilot scale. Rates BOD:COD and BOD:TOC were calculated and indicated an increase on its biodegradability throughout treatment. The pilot scale study is a serious academic attempt to apply UV/H₂O₂ technology to real effluents in dyehouse plants.

KEY WORDS: advanced oxidative process; hydrogen peroxide; textile effluent; decolorization; textile wastewater degradation.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao visível impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como a possíveis problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente, a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes.

Processos biológicos convencionais podem ser ineficientes para a completa remoção da cor (LEDAKOWICZ, 2000), enquanto processos oxidativos parecem ser uma alternativa promissora. Exemplos de oxidantes químicos são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3). Processos oxidativos avançados (POA) incluem combinações de radiação ultravioleta (UV) e oxidantes químicos como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 e UV/Reagente Fenton, que utiliza peróxido de hidrogênio e um sal ferroso como catalisador. O conceito básico de um POA, no qual se emprega radiação ultravioleta, é que a exposição de um agente oxidante forte à radiação UV gera radicais hidroxila livres (OPPENLÄNDER, 2003), os quais são oxidantes ainda mais fortes.

Segundo GOGATE & PANDIT (2004) a dosagem e o tipo de oxidante, concentração inicial do corante, intensidade de radiação e tempo de contato como sendo os principais fatores que influenciam a redução de cor.

Apesar da reconhecida importância dos processos de tratamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, deve-se considerar, em um contexto de engenharia ambiental, a utilização de tecnologias mais limpas e a importância da minimização destes resíduos. Além destes aspectos devem ser considerados a real eficácia do tratamento relativamente aos investimentos inerentes à tecnologia e sua inserção como um processo confiável para grandes volumes de tratamento.

Seguindo a hierarquia do gerenciamento de resíduos, como apresentada na Figura 1, empresas do setor têxtil devem buscar aplicar procedimentos e utilizar

matérias primas e insumos não poluentes, tanto quanto possível, evitando a geração de resíduos. As matérias-primas utilizadas devem ser processadas de forma a reduzir ao mínimo a geração que não puder ser evitada. Apenas após o ajuste destes aspectos as empresas devem buscar soluções para uma possível reciclagem ou finalmente para o tratamento e disposição dos resíduos. No contexto da minimização de resíduos, melhores práticas operacionais devem ser aplicadas. A CETESB em sua Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria Têxtil aponta técnicas simples, no entanto eficazes ao que se refere à redução de consumo de água, das quais enfatiza-se: “após o término do tingimento, armazenar o banho do processo, e sempre que for possível, refazer sua composição para reuso em um novo tingimento, pois além da economia dos produtos e consumo de água, minimiza-se a carga orgânica enviada a ETE; reaproveitar as águas de enxágüe dos tingimentos claros para as primeiras lavagens dos tingimentos escuros”.

FIGURA 1 - HIERARQUIA NAS OPÇÕES DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS (RESOLUÇÃO OFICIAL DA COMUNIDADE EUROPEIA)



FONTE: PAWLOWSKI, 2003

Estas considerações são válidas também ao se avaliar as opções de tratamento de efluentes de processos de tingimento. Os processos tradicionais de

tratamentos físico-químicos somente separam os contaminantes da fase líquida, gerando lodo que deve ser tratado e disposto. Mesmo os processos biológicos tradicionais, sendo lodos ativados os mais utilizados, não são bem sucedidos na oxidação das moléculas de todos os tipos de corantes - sabe-se que eles ficam apenas adsorvidos aos flocos biológicos. Processos físicos avançados, por ultra ou nanofiltração, por exemplo, efetuam a separação dos contaminantes obtendo um efluente tratado de alta qualidade, porém, ao final do processo é gerado um resíduo com alta concentração de corante, que ainda demanda tratamento (WOERNER, 2003). O mesmo pode se dizer sobre o processo de adsorção com carvão ativado, que atinge boas eficiências na remoção da cor, mas gera resíduos que devem ser tratados (AL-DEGS et al, 2000). Neste sentido a alternativa mais adequada é aquela que promove a destruição do contaminantes, evitando a geração de subprodutos do tratamento, ou que os gere em volume reduzido, com menor toxicidade e, portanto, melhor tratabilidade. Os processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como alternativas que vêm suprir esta necessidade evitando a geração de resíduos remanescentes dos processos de tratamento de efluentes oriundos das etapas de tingimento no setor têxtil (SOTTORIVA, 2002).

1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

Esta pesquisa foi motivada por resultados obtidos em bancada através da utilização de POA para a remoção de cor de efluentes de processos têxteis. No entanto sua utilização em escala industrial e para efluentes reais ainda não foi totalmente explorada. Estudos publicados constantemente avaliam apenas o comportamento de efluentes sintéticos em concentrações baixas e em condições diferentes daquelas observadas nos efluentes reais (GOGATE & PANDIT, 2004). Portanto, explorar este potencial é um dos principais objetivos desta pesquisa. Vislumbra-se o entendimento do potencial de utilização desta tecnologia em escala piloto, cuja aplicação não é extensiva na literatura especializada.

1.2 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

A estratégia para explorar o assunto proposto é apresentada em uma organização através de oito capítulos.

Capítulo 1 – Introdução: onde se aborda a questão da hierarquia de gerenciamento de resíduos e se discute o interesse do trabalho de pesquisa.

Capítulo 2 – Corantes e Pigmentos Têxteis e a Problemática da Cor: que trás uma revisão sobre o processo de tingimento e sobre as principais substâncias utilizadas neste processo. Abordam-se também as formas de quantificar a coloração de efluentes a fim de regulamentar lançamentos e avaliar possibilidade de reúso.

Capítulo 3 – Processos de Tratamento de Efluentes Têxteis: neste capítulo descrevem-se os processos tradicionais de tratamento de efluentes têxteis, bem como os novos desenvolvimentos e pesquisas atualmente realizadas nesta área, suas vantagens e desvantagens.

Capítulo 4 – Objetivos: identificam-se os objetivos da pesquisa e descreve-se o procedimento experimental.

Capítulo 5 – Materiais e Métodos: capítulo em que são descritos os métodos analíticos utilizados durante a pesquisa e os reatores utilizados.

Capítulo 7 – Resultados e Discussão: os resultados alcançados na pesquisa são expostos e discutidos.

Capítulo 8 – Conclusões e Recomendações: com base na discussão dos resultados são feitas recomendações para próximos estudos.

2 CORANTES E PIGMENTOS TÊXTEIS E A PROBLEMÁTICA DA COR

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato .

Podem-se utilizar duas formas diferentes para colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazendo com que o objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar a sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar pigmentos de corantes solúveis. Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido. Devido a sua alta solubilidade, este tipo de corante é altamente biodisponível, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade. (SOTTORIVA, 2002).

Os pigmentos são sólidos inorgânicos ou orgânicos insolúveis, finamente divididos, em suspensão num meio (aglutinante) com o qual não reagem quimicamente. Ao contrário do que acontece com os corantes - os quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas - o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de cores e pelo alto poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente (BONDIOLI, 1998). Em geral estes materiais são óxidos, carbonatos ou sulfetos de alguns metais de transição tais como cobre, ferro, cromo e cobalto, ou de outros metais como chumbo e cálcio.

No período anterior à metade do século XIX, os corantes eram, quase sempre, extraídos de fontes naturais, de origem principalmente animal ou vegetal.

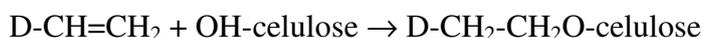
Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores.

Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente trocados pelos sintéticos no início do século XX. Hoje, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Todos os anos centenas novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações. Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo (EDWARDS, 2000).

Indubitavelmente os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível.

A classificação pode ser feita também de acordo com os processos de tingimento aplicados, como mostra a Tabela 1.

Noventa e cinco por cento dos corantes reativos são corantes azo. Estes corantes reagem com o substrato, celulose por exemplo, formando uma ligação covalente corante-substrato (EDWARDS, 2000):



D= estrutura do corante reativo

Apesar da dificuldade do tratamento dos resíduos gerados e das indicações contrárias ao seu uso (CETESB,), os corantes sulfurosos ainda são muito utilizados no tingimento de fibras celulósicas. Isto se deve principalmente ao seu custo acessível e a suas boas características de fixação (BURKINSHAW, 1996).

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES SEGUNDO OS PROCESSOS DE TINGIMENTO

Classe de corante	Característica	Aplicação
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água	Nylon, seda, couro, lã
Básicos	Corantes catiônicos.	Papel e fibras acrílicas
Diretos	Podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente	lã e seda, mas também é utilizado em algodão e rayon
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão	Acetato, poliéster, nylon
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas	Algodão, lã, celulose
A cuba ou Vat	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. Exemplo mais comum: índigo.	Algodão, rayon e linho
Sulfurosos	Altamente insolúveis, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço, boas propriedades de fixação	Fibras celulósicas

FONTE: Adaptado de GUARATINI, 2000

2.1 O PROCESSO DE TINGIMENTO

O tingimento de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (BRAILE &CAVALCANTI, 1993).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares.

Em tinturarias industriais são realizados tingimentos de peças prontas, sendo processado um volume de tecido menor que em uma indústria têxtil e são empregados

processos descontínuos. Conforme observação realizada em unidade industrial, o tingimento é realizado em máquinas nas quais são adicionados os componentes da mistura e onde o tecido fica em contato com o corante por tempo determinado, sob agitação constante.

A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI, 2000).

Os despejos do tingimento são variados, por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados: são geralmente volumosos, têm forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Sua DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas fábricas (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

MARTINS (1997) afirma que 90% dos produtos químicos utilizados no processamento têxtil são removidos do produto. As maiores perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados às fibras. A Tabela 2 apresenta valores de perdas mínimas observadas antes das operações de lavagem.

TABELA 2 – PERDAS MÍNIMAS DE CORANTES DURANTE O TINGIMENTO

Corantes	Perdas (parte não fixada)
Ao enxofre (algodão)	20%
Diretos (algodão)	15 a 20%
Azóicos – naftóis (algodão)	<5%
Reativos (algodão)	20 a 25%
Dispersos (poliéster)	<5%
Pigmentados (todas as fibras)	1%
Metálicos (lãs e poliamidas)	<5%
Básicos (acrílicos)	2 a 3%
Ácidos (lãs e poliamidas)	<5%

FONTE: SOTTORIVA, 2002

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante

utilizado (SOTTORIVA, 2002).

2.2 A PROBLEMÁTICA DA COR

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. Em geral, a cor das águas é classificada em cor verdadeira ou cor aparente (APHA, 1995). A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. Entretanto, para a medida de cor verdadeira, é necessário realizar a remoção do material suspenso.

As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (KAO et al., 2001). A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES et al., 1999). Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática.

2.2.1 Métodos analíticos para a determinação de cor

Existem métodos analíticos diferentes para mensurar a cor de águas e efluentes. Métodos visuais e espectrofotométricos podem ser empregados.

A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de

comparação com padrões de platina-cobalto, metodologia válida para águas de coloração próxima à natural. Entretanto os efluentes de processos de tingimento apresentam uma variedade de colorações que dependem do tipo de corante aplicado, tornando a metodologia tradicional não é apropriada (AWWA, 1995).

Para a quantificação da eficiência dos tratamentos pesquisados, quando se trata de redução de cor, costuma se utilizar a análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada (MARMAGNE, 1996). Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer, como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-800nm) mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos químicos.

Para comparação da cor observada com o espectro obtido, utiliza-se a correlação entre a cor absorvida. A cor observada é a complementar da absorvida, conforme mostrado na Tabela 3. Este é um método confiável, no qual se obtém uma curva de densidade óptica em função dos comprimentos de onda e se calcula a área abaixo da mesma. A área calculada é considerada representativa da intensidade da cor da amostra. A redução de cor obtida pelos processos de tratamento por ser determinada por comparação com a amostra não tratada.

TABELA 3 – ABSORVÂNCIAS E CORES COMPLEMENTARES

Comprimento de Onda (nm)	Cor Absorvida	Cor Complementar (observada)
650 – 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 – 650	Laranja	Verde azulado
560 – 595	Amarelo-verde	Roxo
500 – 560	Verde	Roxo-vermelho
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
435 – 480	Azul	Amarelo
380 – 435	Violeta	Amarelo-verde

FONTE: HALLIDAY, 1993

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA, 1995) em sua 20ª edição indica outras metodologias, dentre elas destaca-se o

método espectrofotométrico *Tristimulus*, desenvolvido pelo ADMI – *American Dye Manufacturers Institute*. A escala ADMI utiliza o método espectral para calcular um único valor de cor, que é independente do matiz. O método apresenta duas variações. Na primeira, são utilizadas medições em 3 comprimentos de onda e na segunda, os valores de absorvância são determinados em 31 comprimentos de onda, a partir dos quais se calcula um índice único. O índice ADMI apresenta aceitação crescente dentro do setor industrial de corantes e de tingimento têxtil nos Estados Unidos e em outros países (EDWARDS, 2000).

Finalmente há um método espectrofotométrico descrito na norma DIN EM ISO 7887:1994. Através deste método calcula-se o coeficiente DFZ - do alemão *DurchsichtFarbZahl* – a partir da absorvância da amostra em apenas três comprimentos de onda: 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Este método oferece como vantagem o fato de não necessitar de um equipamento sofisticado para a realização do ensaio e, portanto, é muito utilizado nas medições em campo, quando não se dispõe de espectrofotômetros sofisticados o bastante para realizar a varredura da amostra.

2.2.2 Padrões de lançamento

A Resolução CONAMA n° 020/86, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando a fiscalização é feita, como no caso do Paraná, exclusivamente em função das características do efluente.

No Brasil, e em muitos países ou órgãos ambientais locais, utilizam-se apenas padrões descritivos de qualidade de efluente, tais como “não objetável”. Por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA – não adota valores numéricos de descarte para o parâmetro cor. Por outro lado, o Estado de Rhode Island estabeleceu um padrão de lançamento de 200 unidades ADMI, e o Estado de Wisconsin tem um padrão de lançamento flexível, na faixa de 225 a 600 unidades ADMI (KAO et al., 2001).

Na Alemanha, o valor limite para lançamento direto ou indireto de efluentes em um corpo hídrico no que se refere ao parâmetro cor é fixado em termos do coeficiente DFZ. Este padrão de lançamento é fixado no *Anhang 38* (Apêndice 38) do *Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV* (Quadro administrativo geral de regulamentação para águas residuárias) para produção e acabamento têxtil. Os valores máximos permitidos na Alemanha para lançamento de indústrias têxteis estão listados na Tabela 4.

TABELA 4 – PADRÕES DE LANÇAMENTO ALEMÃES PARA A INDÚSTRIA TÊXTIL: PARÂMETRO DE COR

Parâmetro	Unidade	Padrão de lançamento
Amarelo: DFZ a 436 nm	m ⁻¹	7
Vermelho: DFZ a 525 nm	m ⁻¹	5
Azul: DFZ a 620 nm	m ⁻¹	3

FONTES: *Anhang 38 Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV*

2.2.3 Parâmetros de qualidade da água para reúso

A Lei Federal nº 9.433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país.

É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reúso de água no processo produtivo torna-se uma das metas a ser alcançada.

Os efluentes de tinturarias apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é

alta em termos de ausência de cor. O processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização. A Tabela 5 apresenta os parâmetros mais importantes de qualidade de água para utilização no processamento têxtil.

TABELA 5 – EXIGÊNCIAS QUANTO À QUALIDADE DA ÁGUA INDUSTRIAL NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL

Parâmetro	Unidade	FONTES					
		WAHL et al., 1995	WIRTH, 1981	BECKMANN et al., 1983	EGBERS et al., 1983	SCHÄEFER, 1992	EGBERS, 1992
pH	-	6,5-7,5					
DQO	mg.L ⁻¹	20					
Cor: Impressão visual		-	incolor	transparente, incolor	transparente, incolor	-	incolor
Concentração	mg.L ⁻¹	n.d. ⁽¹⁾	0,1 – 0,2	-	-	-	-
Abs a 436 nm	m ⁻¹	-	<0,1	-	-	<0,05	-
Abs a 525 nm	m ⁻¹	-	<0,1	-	-	<0,05	-
Abs a 620 nm	m ⁻¹	-	<0,1	-	-	<0,05	-
Sais							
Salinidade	g.L ⁻¹	-	-	<0,5	sem sal	<2	<3
condutividade	μS/cm	60	-	-	-	-	-

FONTE: MENZEL & BOCK, 2003.

3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Corantes reativos são solúveis em água e, portanto, pouco absorvidos (SOTTORIVA, 2002), sendo eliminados do processo em fase aquosa. Mesmo pequenas concentrações de corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos sobre os corpos hídricos caso os efluentes dos processos de tingimento sejam lançados sem nenhuma forma de tratamento. Há, portanto, a necessidade de tratamento da água residuária, através de processos que podem ser físico-químicos, biológicos ou oxidativos avançados.

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são os processos físico-químicos, com coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e os processos biológicos, dos quais os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ, 2002).

Todos os processos citados acima guardam uma similaridade no que se refere ao destino do corante ou pigmento contido no efluente: essas substâncias são apenas separadas da fase líquida e permanecem no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou adsorvidas no carvão. Este fato exige um cuidado na disposição ou tratamento posterior desses resíduos.

Adotando-se uma visão prevencionista, o tratamento efetivo do resíduo contendo corantes ou pigmentos só se faz quando houver a destruição da espécie colorida, e este objetivo é alcançado através dos processos de oxidação avançada.

3.1 PROCESSOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os processos de tratamento de efluentes baseados em coagulação-floculação-decantação apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal. A remoção de cor, entretanto não atinge níveis considerados aceitáveis para lançamento e processos de adsorção em carvão ativado são utilizados

como tratamento complementar, pois apresentam uma eficiência significativamente maior. O carvão ativado é eficiente na remoção de uma extensa variedade de classes de corantes, porém, como observaram AL-DEGS e colaboradores (2000), devido a sua carga superficial positiva apresenta limitações na adsorção daqueles corantes de caráter catiônico. Processos de separação por membranas aparecem como uma alternativa eficiente, ainda que limitada pelo custo.

Os métodos tradicionais têm em comum, o fato de serem não destrutivos e necessitarem de uma destinação final dos lodos, no caso dos tratamentos físico-químicos, ou dos permeatos, no caso do tratamento por membranas (AL-DEGS et al., 2000) ().

Entre os processos destrutivos, os sistemas biológicos são os mais utilizados, em função, especialmente, do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Em indústrias têxteis de médio e grande porte os processos de tratamento são normalmente baseados em sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. Este tipo de sistema apresenta eficiências altas, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo reaproveitamento do lodo (SOTTORIVA, 2002). Entretanto alguns tipos de corantes, especialmente os da classe azo, não são degradados aerobicamente (VALVEVIVERE, 1998). Outros inconvenientes limitam sua aplicabilidade, dos quais destaca-se a sensibilidade do sistema à composição do efluente, pois em contato com cargas choque o sistema pode perder eficiência ou mesmo sofrer inativação.

Os sistemas mais utilizados apresentam ainda a desvantagem da geração do lodo. O lodo é gerado com teores de corantes, que são adsorvidos aos flocos biológicos. Além dos corantes propriamente ditos, a presença de metais pesados e sulfetos torna inviável o reaproveitamento do lodo na agricultura.

3.2 NOVOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Pesquisas mais recentes têm se concentrado em buscar alternativas mais eficientes para remover cor e compostos recalcitrantes. A Tabela 6 mostra diferentes formas de tratamento, apontando suas principais vantagens e desvantagens.

TABELA 6 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATUALMENTE EM USO

Tratamentos físicos e químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente fenton	Descoramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume	Tempo de meia-vida curto (20 min)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produtos
NaOCl	Inicia e acelera rompimento de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
Cucurbituril	Boa capacidade de sorção para vários corantes	Alto custo
Destrução eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de energia
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Alto custo
Cavados de madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Sílica gel	Efetiva para remoção de corantes alcalinos	Reações paralelas inviabilizam aplicação comercial
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regenerável: não há perda de adsorvente	Não efetiva para todos os corantes
Radiação	Oxidação efetiva em escala de laboratório	São necessárias altas concentrações de O ₂ dissolvido
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Grande produção de lodo

FONTE: ROBINSON et al, 2001.

Os processos fotoquímicos, destacados na Tabela 6, fazem parte dos Processos Oxidativos Avançados, que serão objeto de estudo deste trabalho e serão detalhados no Capítulo 3. A seguir será apresentado um resumo das tecnologias emergentes listadas na Tabela 6 e descritas por ROBINSON (2001).

3.2.1 Métodos químicos

Os processos oxidativos são os mais usados para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Outros métodos que tratamento químico são descritos a seguir.

3.2.1.1 H_2O_2 – sais de ferro II (Reagente Fenton)

O reagente Fenton é uma alternativa de tratamento químico para efluentes resistentes ao tratamento biológico ou que sejam tóxicos à biomassa. A separação química utiliza a ação de sorção ou ligação para remover corantes dissolvidos do efluente e é efetivo na remoção de corantes solúveis e insolúveis. A maior desvantagem deste método é a geração de lodo pela floculação do reagente e das moléculas do corante. O lodo, que contém as impurezas concentradas, ainda requer disposição final. Pode ser incinerado, pois apresenta poder calorífico, mas são necessários controles para evitar poluição ambiental. A performance da remoção de cor depende a formação do floco e de sua capacidade de sedimentação, entretanto corantes catiônicos não coagulam. Corantes ácidos, diretos, *vat*, mordentes e reativos normalmente coagulam, mas o floco resultante é de baixa qualidade e não sedimenta bem, dando resultados insatisfatórios ROBINSON (2001).

3.2.1.2 Ozonização

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, e é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade (potencial de redução 2,07), comparado com o cloro (1,36) e o H_2O_2 (1,78). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A dosagem aplicada ao efluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa

DQO, em condições para ser lançado ao ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo.

Uma desvantagem da ozonização é seu tempo de meia vida curto, tipicamente de 20 minutos. Este tempo pode ser reduzido ainda mais se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pelo pH e temperatura. Em condições alcalinas, a decomposição do ozônio é acelerada, e um monitoramento do pH do efluente é necessário. Resultados melhores podem ser alcançados usando radiação ou com técnica de filtração por membranas. Um dos maiores problemas da ozonização é o custo, já que a ozonização contínua é necessária ROBINSON (2001).

3.2.1.3 Sistema UV - Peróxido

Este método degrada as moléculas de corantes em CO_2 e H_2O pelo tratamento com UV na presença de H_2O_2 . A degradação é causada pela produção de altas concentrações de radicais hidroxila. Radiação ultravioleta pode ser utilizada para ativar os reagentes químicos, tais como o H_2O_2 , e a taxa de remoção é influenciada pela intensidade de radiação, pelo pH, pela estrutura do corante e pela composição da tintura. Dependendo do material inicial e da extensão do tratamento, subprodutos adicionais, tais como, haletos, metais, ácidos inorgânicos, ácidos e aldeídos orgânicos podem ser produzidos. As principais vantagens do tratamento fotoquímico são a não geração de lodos e redução dos maus odores ROBINSON (2001).

3.2.1.4 Hipoclorito de sódio

Neste método o cloro ataca os grupos amina da molécula de corante. Isto inicia e acelera a quebra de ligações azo. Um aumento da remoção de cor é observado com o aumento da concentração de cloro. O uso de cloro para a remoção de cor está se tornando menos freqüente devido aos efeitos negativos aos corpos receptores e a formação de aminas aromáticas, que são cancerígenas ROBINSON (2001).

3.2.1.5 Cucurbituril

Cucurbituril é um polímero cíclico de glicoluril e formaldeído. O radical uril indica que o monômero uréia também faz parte deste composto. O cucurbituril tem boa capacidade de sorção de vários tipos de corantes de indústrias têxteis, e forma complexos com compostos aromáticos. Este pode ser o mecanismo de adsorção de corantes reativos. Outro mecanismo proposto é baseado nas interações hidrofóbicas ou na formação de complexos cucurbituril-corante-cátion, já que a adsorção ocorre rapidamente. Para ser industrialmente viável, o cucurbituril precisaria ser incorporado em filtros de adsorção em leito fixo. Como em outros métodos químicos, o custo é uma desvantagem ROBINSON (2001).

3.2.1.6 Destruição eletroquímica

Técnica relativamente nova, desenvolvida nos anos 90. Tem algumas vantagens como método de remoção de corantes. Há pequeno ou nenhum consumo de produtos químicos e nenhuma produção de lodo. Os metabólitos gerados normalmente não são perigosos e o efluente tratado pode ser lançado ao ambiente. Apresenta-se altamente eficiente e economicamente viável para remoção de cor e degradação de poluentes recalcitrantes. Vazões altas causam uma perda da eficiência de remoção e o custo da eletricidade se compara com o preço de reagentes químicos ROBINSON (2001).

3.2.2 Tratamentos físicos

Os métodos físicos têm grande aplicabilidade no tratamento de efluentes têxteis, principalmente através da utilização de carvão ativado como adsorvente e no tratamento com membranas. Estudos relacionados a tratamentos físicos são brevemente descritos na seqüência ROBINSON (2001).

3.2.2.1 Adsorção

As técnicas de adsorção tornaram-se mais populares recentemente devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para remoção por métodos convencionais. A adsorção produz um produto de alta qualidade, e é um processo economicamente viável. A remoção de cor é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato ROBINSON (2001).

3.2.2.1.1 Carvão ativado

É o método mais comum de remoção de cor por adsorção e é muito efetivo na remoção de corantes catiônicos mordentes e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos, *vat* e reativos. A eficiência de remoção depende do tipo de carvão utilizado e das características da água residuária. As taxas de remoção podem ser melhoradas pelo uso de altas doses, apesar de a regeneração e a reutilização resultam em uma perda de performance. O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10-15% do adsorvente ROBINSON (2001).

3.2.2.1.2 Cavacos de madeira

Apresentam uma boa capacidade de adsorção para corantes ácidos devido à dureza, mas são menos eficiente que o carvão ativado. Longos tempos de contato são necessários. A madeira adsorvente é queimada para geração de energia ROBINSON (2001).

3.2.2.1.3 Mistura de carvão e cinzas

Uma alta concentração de cinzas aumenta a taxa de adsorção, pois aumenta a área superficial disponível para adsorção ROBINSON (2001).

3.2.2.1.4 Sílica gel

É efetiva na remoção de corantes básicos, mas reações paralelas inviabilizam sua utilização comercial ROBINSON (2001).

3.2.2.2 Membranas

Este método clarifica, concentra e separa continuamente o corante do efluente. Tem características que o tornam especialmente interessante: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. O resíduo concentrado pode apresentar problemas de disposição. Isto, mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens. É um método apropriado para reciclagem de água dentro da unidade industrial se o efluente contém baixas concentrações de corantes, mas não consegue reduzir o teor de sólidos dissolvidos, o que torna o reuso da água difícil ROBINSON (2001).

3.2.2.3 Troca iônica

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente devido à impossibilidade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. A água residuária é passada através da resina trocadora de íons até que os *sites* de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. As vantagens deste método incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. A maior desvantagem é o custo. Solventes orgânicos

são caros, e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersas ROBINSON (2001).

3.2.2.4 Radiação UV

Quantidades suficientes de oxigênio dissolvido são necessárias para que substâncias orgânicas sejam degradadas eficientemente por radiação. O oxigênio dissolvido é consumido muito rapidamente, portanto um fornecimento constante e adequado é necessário. Isto tem efeito no custo. Efluentes contendo corantes podem ser tratados e num reator borbulhador de tubo duplo. A eficiência do tratamento só foi comprovada em escala laboratorial ROBINSON (2001).

3.2.2.5 Coagulação eletrocinética

É um método economicamente viável para remoção de corantes. Envolve a adição de sulfato ferroso e cloreto férrico, que permitem uma excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Não é um método abrangente, pois não remove eficientemente corantes ácidos. O custo dos reagentes é elevado. A concentração ótima de reagentes depende da carga estática do corante em solução e o lodo formado com a coagulação é de difícil remoção. Ocorre a produção de grandes quantidades de lodo e isto acarreta altos custos de disposição ROBINSON (2001).

3.2.3 Tratamentos Biológicos

Os tratamentos biológicos apresentam grande interesse por representarem uma solução de custo mais acessível. Visto que os processos biológicos tradicionais não alcançam eficiência na remoção de cor, outros organismos vêm sendo estudados, como os descritos a seguir ROBINSON (2001).

3.2.3.1 Descoloração por fungos de decomposição branca

Fungos de decomposição branca são aqueles organismos capazes de degradar a lignina, o polímero estrutural encontrado em plantas lenhosas. Os fungos de decomposição branca mais estudados em termos de degradação xenobiótica, são os *Phanerochaete chrysosporium*. Este fungo é capaz de degradar toxinas, PCBs (bifenilas policloradas) e outros organoclorados. Estudos demonstram que o *P. chrysosporium* pode descolorir efluentes de têxteis em até 99% em 7 dias.

Fungos de decomposição branca são capazes de degradar corantes usando enzimas, tais como as ligninas peroxidases (LiP), peroxidases manganês dependentes (MnP). Outras enzimas usadas para este propósito incluem enzimas produtoras de H₂O₂, tais como glicose-1-oxidase e glicose-2-oxidase, junto com lacase e uma enzima fenoloxidase. Estas são as mesmas enzimas usadas para a degradação da lignina. Azocorantes, a maior classe de corantes produzidos comercialmente, não são prontamente degradados por microrganismos, mas podem ser degradados pelo *Phanerochaete chrysosporium*. Outros fungos, como *Hirschioporus larincinus*, *Inonotus hispidus*, *Phlebia tremellosa* e *Coriolus versicolor* também descoram efluentes contendo corantes.

Apesar dos fungos de decomposição branca terem provado remover a cor de fermentações líquidas, a produção de enzimas também demonstrou ser pouco confiável. Isto se deve principalmente ao ambiente pouco familiar das fermentações líquidas. A habilidade de utilizar estes fungos em seu ambiente natural significa que eles são mais eficazes em fermentação em estado sólido ROBINSON (2001).

3.2.3.2 Outras culturas microbianas

Culturas bacterianas mistas de uma grande variedade de *habitats* também podem descolorir o cromóforo diazo das moléculas de corantes em 15 dias. Estes microrganismos têm a limitação de requererem um processo de fermentação, e, portanto são incapazes de tratar volumes maiores de efluentes têxteis.

A habilidade de bactérias de metabolizar corantes azo tem sido investigada por um grande número de grupos de estudo. Sob condições aeróbias azocorantes não são metabolizados prontamente. Entretanto, os produtos intermediários formados por este processo de degradação resultaram em ruptura dos caminhos metabólicos e os corantes não foram realmente mineralizados. Sob condições anaeróbias, como em sedimentos anóxicos, muitas bactérias reduzem azocorantes pela ação de reductases citoplasmáticas solúveis não específicas, conhecidas como azo reductases. Estas enzimas resultam na produção de amins aromáticas não coloridas, as quais podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas para animais.

Evidências sugerem que processos adicionais podem ser envolvidos na redução de azo corantes. Muitas bactérias reduzem uma variedade de azocorantes sulfonados e não-sulfonados sob condições anaeróbias sem muita significância. ROBINSON (2001).

3.2.3.3 Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta

A acumulação de substâncias químicas por biomassa microbiana é chamada de bioacumulação. Bactérias mortas e fungos foram usados com o propósito de remover cor de efluentes contaminados com corantes.

Corantes têxteis variam grandemente em suas composições e, portanto suas interações com os microrganismos dependem da composição de um corante em particular e da composição específica de uma certa biomassa. Pode-se dizer que certos corantes têm especial afinidade por certas espécies de microrganismos ROBINSON (2001).

3.2 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxila são extremamente reativos ($E^0=2,8\text{V}$), de vida curta e não seletivos. O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende

do meio reacional, sendo estimado da ordem dos 10 μ s na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato (OPPENLÄNDER, 2003).

Para estimular a formação de radicais nos processos de oxidação avançada, utilizam-se agentes ativadores, catalisadores e efeitos fotoinduzidos.

Empregando-se ozônio como oxidante, a formação de radicais pode ser intensificada por meio de radiação ultravioleta, de catalisadores de leito fixo ou da combinação com peróxido de hidrogênio.

Empregando-se o peróxido de hidrogênio como oxidante, a formação de radicais é estimulada através da radiação ultravioleta e/ou da adição de catalisadores, como por exemplo o íon Fe^{2+} .

Estes oxidantes podem ser utilizados em processos ativados por via biológica, fotolítica, catalítica e térmica, havendo ainda a possibilidade de utilização do oxidante sem ativação.

Os diversos processos oxidativos para o tratamento de águas são resumidos no quadro 1.

QUADRO 1 – EXEMPLOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZADOS INDUSTRIALMENTE

INICIAÇÃO	SEM	BIOLÓGICA	FOTOLÍTICA	CATALÍTICA	TÉRMICA
OXIDANTE			FOTOCATALÍTICA		
OXIGÊNIO O_2	O_2	O_2	1: $\text{O}_2 - \text{TiO}_2 - \text{UV}$		$\text{O}_2 - \Delta T, \Delta p^{\text{a}}$
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO H_2O_2	H_2O_2 6: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2^{\text{e}}$	H_2O_2	2: $\text{O}_2 - \text{UV}$	3: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{UV}$	$\text{O}_3 - \text{Me} - \Delta T, \Delta p^{\text{b}}$
			4: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+\text{c}}$		
OZÔNIO O_3	O_3		5: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{UV}^{\text{d}}$		
			7: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{UV}$	8: $\text{O}_3 - \text{UV}$	
SEM			9: $\text{H}_2\text{O} - \text{VUV}^{\text{g}}$		

NOTAS: Os números de 1 a 9 se referem às reações apresentadas no quadro 2.

a) Oxidação a altas temperaturas, entre 220°C e 300°C ou oxidação supercrítica da água a $\Delta T > 374^\circ\text{C}$, $\Delta p > 221\text{bar}$; b) oxidação em presença de metais Fe^0/Ni^0 ou Zn^0/Ni^0 ou catálise heterogênea com metais $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au/Ag}$; c) reação de Fenton a $\text{pH} < 5$; d) reação foto-Fenton, irradiação na faixa UV-B/VIS; e) mistura de oxidantes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, chamada PEROXÔNIO; f) ozonização com carvão ativado (AC) em leito fixo; g) fotólise da água pelo UV-vácuo

FONTE: OPPENLÄNDER, 2003

As principais reações envolvidas nos processos resumidos no Quadro 1 são descritas no Quadro 2.

QUADRO 2 – SEQUÊNCIAS SIMPLIFICADAS DE REAÇÕES ENVOLVIDAS EM PROCESSOS OXIDATIVOS

1: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (h_{vb}^+ + e_{cb}^-)$	} $h_{vb}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$ $e_{cb}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$
2: $\text{R-X} + h\nu \rightarrow \text{X}^\bullet + \text{R}^\bullet/\text{R}^\bullet + \cdot\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{R-O-O}^\bullet \rightarrow \text{produtos de oxidação}$	
3: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	
4: $\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^- + \cdot\text{OH} + \text{Fe}_3^+/\text{Fe}_3^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2^+ + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	
5: $\text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^- + \cdot\text{OH} + \text{Fe}_3^+/\text{Fe}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2^+ + \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$	
6: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-/\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^\bullet/\text{O}_3^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH}$	
7: seqüência das reações 3, 6 e 8	
8: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_3^* \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{O}({}^1\text{D})/\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	
9: $\text{H}_2\text{O} + h\nu (<190 \text{ nm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}^\bullet + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + e_{aq}^-$	

FONTE: OPPENLÄNDER, 2003

Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado. Caso sejam empregados de forma isolada, é necessário realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ambiental. Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis por processos físico-químicos.

Segundo GOGATE & PANDIT (2004), a constante cinética das reações de degradação nos processos UV/H₂O₂ são inversamente proporcionais à concentração inicial do poluente, portanto, a diluição deve ser feita a um ponto ótimo. Observaram ainda que estes processos podem não alcançar reduções significativas de matéria orgânica, medida como COT, se o efluente não for diluído pelo menos 10 vezes,

concluindo que devem ser aplicados apenas como estágios de pré-tratamento, seguidos de oxidação biológica ou outros métodos híbridos.

Os processos de oxidação avançada são empregados de forma isolada principalmente para a remoção de substâncias tóxicas em água com cargas orgânicas inferiores a 5g.L^{-1} . No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado, o dispêndio, na etapa da oxidação, pode ser consideravelmente reduzido através de combinação com outros tratamentos, como por exemplo, o biológico ou o físico-químico (FIGAWA, 1997).

3.3.1 Oxidantes

Os oxidantes mais utilizados industrialmente nos processos de oxidação são oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. O oxigênio é largamente utilizado em processos aeróbios e o peróxido sem ativação é utilizado na redução de odores. O ozônio tem sido sendo aplicado com sucesso no tratamento de água e efluentes.

O **ozônio** é um oxidante muito poderoso. Em condições ambientais, é gaseiforme e instável. O ozônio não pode ser armazenado e deve ser extraído do ar seco/isento de pó ou do oxigênio técnico, no local de sua aplicação, e depois injetado, através de diferentes técnicas, na água a ser tratada. O ozônio em meio alcalino se decompõe e leva à formação de radicais hidroxila. Um equipamento de tratamento de água, que trabalhe com ozônio, consiste de um gerador de ozônio, um sistema de injeção de ozônio, um reator e um sistema de eliminação do ozônio residual no gás efluente. A geração de ozônio consome de 7 a 10 kWh de energia por kg de ozônio extraído do oxigênio técnico, e de 14 a 16 kWh por kg de ozônio extraído do ar.

O **peróxido de hidrogênio** possui potencial de oxidação inferior ao do ozônio (E^0 de 1,7 e 2,07 respectivamente). Pode ser adquirido no mercado em embalagens próprias, contendo 35%, 50% ou 70% do produto na forma de solução aquosa e pode ser armazenado por muito tempo (a perda de atividade é 1 a 2% ao ano). Sujidades e altas temperaturas levam o peróxido de hidrogênio a uma decomposição

exotérmica espontânea, por isso, o armazenamento e a dosagem requerem cuidados.

Algumas propriedades das soluções aquosas de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE

Propriedade	Concentração H ₂ O ₂ (% em massa)		
	30	35	50
Densidade, ρ (g.cm⁻³)			
T=0°C	-	1,1441	1,2110
T=20°C	-	1,1312	1,1953
T=25°C	1,1081	1,1282	1,1914
Viscosidade, μ (mPa.s)			
T=0°C		1,82	1,,7
T=20°C		1,11	1,17
Ponto de fusão (°C)	-25,7	-33	-52,2
Ponto de ebulição (°C)	106,2	107,9	113,8
Concentração em solução aquosa:			
[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹) 25°C	9,77	11,61	17,51
[H ₂ O ₂] (g.L ⁻¹) 25°C	332,43	394,87	595,70

FONTE: OPPENLÄNDER, 2003.

Os riscos ocupacionais relacionados à utilização do peróxido são resumidamente:

- contato causa irritação e branqueamento da pele;
- concentrações altas causam queimaduras sérias da pele;
- contato com os olhos causa danos sérios;
- vapores inalados causam dano ao trato respiratório superior e nos pulmões
- ingestão acidental causa dores no peito, depressão respiratória, perda de consciência; distúrbios musculares e nervosos e febre.

3.3.2 Radiação UV/VIS

Os termos “luz” e “radiação ultravioleta” não são frequentemente diferenciados corretamente. “Luz” refere-se estritamente à fração visível (VIS) do espectro eletromagnético e cobre um curto segmento de comprimentos de onda entre 380 e 780 nm. A abreviação UV/VIS é usada para descrever radiação UV e luz visível.

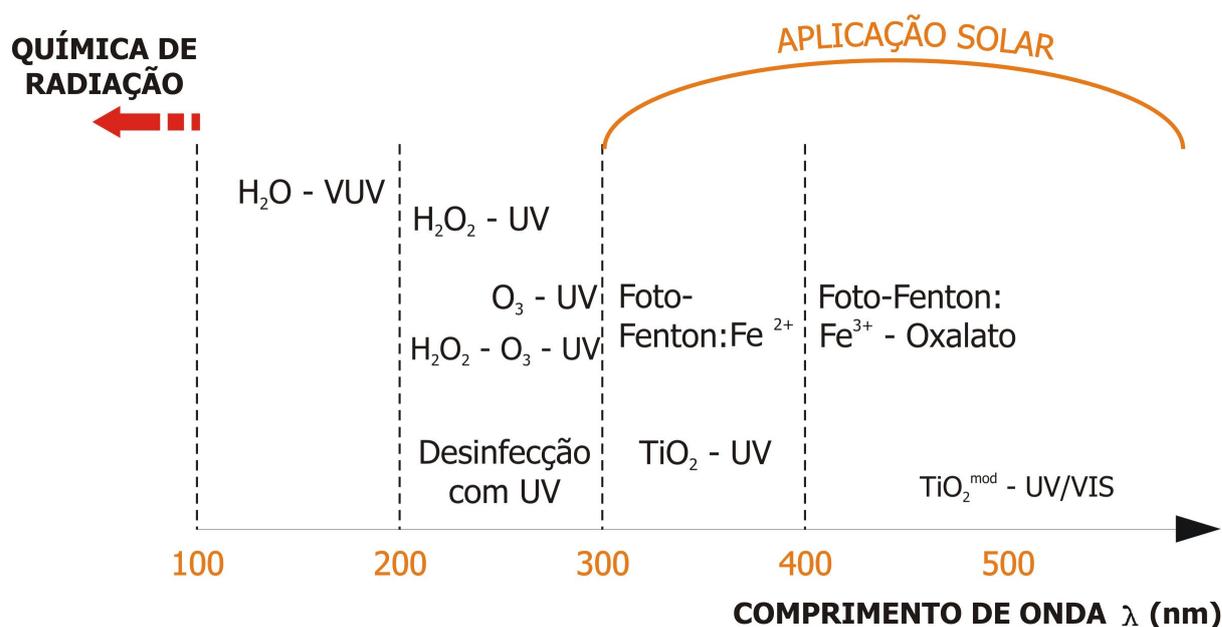
A radiação ultravioleta é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm). A irradiação

ultravioleta com comprimentos de onda inferiores a 200 nm é denominada irradiação VUV ou radiação UV em vácuo (OPPENLÄNDER, 2003).

Dependendo da natureza das espécies envolvidas no processo de oxidação, diferentes comprimentos de onda podem ser utilizados. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas pouca radiação UV com comprimento acima de 280 nm. Por isso, para a ativação do peróxido de hidrogênio, ou seja, para que ocorra a sua fissão homolítica, somente a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV-C é utilizável. Já os processos foto-Fenton podem ser ativados por luz visível, sendo inclusive possível a utilização de luz natural.

A Figura 2 apresenta uma classificação dos POA foto-iniciados de acordo com as faixas de comprimento de onda ativas.

FIGURA 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO ATIVADA EM FUNÇÃO DAS FAIXAS DE COMPRIMENTO DE ONDA ATUANTES.



FONTE: OPPENLÄNDER, 2003

A radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. A maior parte das lâmpadas utilizadas em tratamento de efluentes emite UV com 254 nm de comprimento de onda. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV. As

características e propriedades essenciais de ambos os tipos de radiadores são apresentadas na Tabela 8.

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE RADIADORES DE ULTRAVIOLETA DE BAIXA E MÉDIA PRESSÃO

Características e Propriedades	Radiador de baixa pressão	Radiador de média pressão
Pressão de vapor de mercúrio	0,01 – 1,0	1 – 10
Espectro	Monocromático	De banda larga
Comprimento de onda na faixa UV-C (nm)	254	200 - 400
Absorção de potência (W)	10 – 200	1.000 – 30.000
Densidade de potência relativa ao comprimento do arco voltaico (W/cm)	1 – 2	100 – 200
Potência UV – C (254 nm) (%) relativa à potência UV – C introduzida em estado de novo	30 – 40	12 – 15
Perda de potência sobre o tempo de utilização (%)	30 – 35	25 – 35
Temperatura da superfície (°C)	40 – 50	600 – 900
Tempo de utilização (h)	8.000	2.000 – 5.000
Vantagens	elevada eficiência longa vida baixa temperatura	elevada densidade de potência boa possibilidade de ajuste
Desvantagem	baixa densidade de potência possibilidade reduzida de ajuste	baixa eficiência elevada temperatura de superfície tempo de utilização menor que do radiador baixa pressão

FONTE: FIGAWA, 1997

Na prática, empregam-se preferencialmente radiadores de média pressão, por possibilitarem a utilização de um número menor de radiadores e, portanto, de equipamentos mais compactos e menos dispendiosos, pois apresentam maior densidade de potência em comparação com os radiadores de baixa pressão. Para os equipamentos mais compactos com radiadores de média pressão, os custos de manutenção e de instalação são mais elevados.

Normalmente as lâmpadas UV são compostas de carcaças de quartzo e, nas estações, as lâmpadas são instaladas em conjuntos, em câmaras verticais ou horizontais, com espaçamentos predefinidos (FIGAWA, 1997).

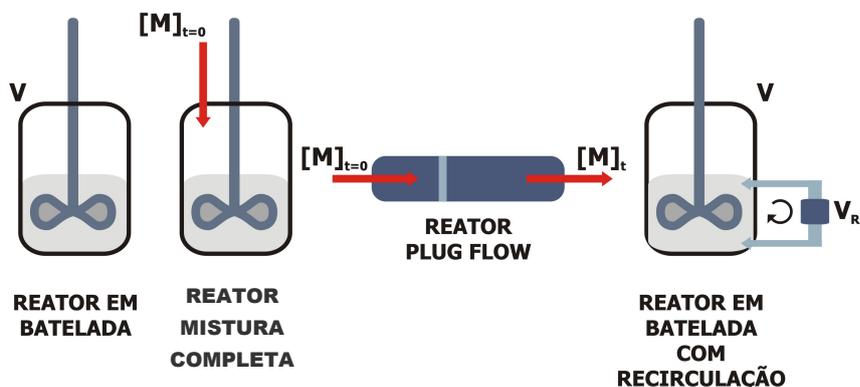
3.3.2.1 Foto-reatores

Os reatores mais utilizados nos sistemas de tratamento de águas e efluentes

são esquematizados na Figura 3. Comercialmente, para o tratamento de pequenos volumes de efluentes altamente contaminados, são utilizados reatores em batelada, com recirculação.

FIGURA 3 – ESQUEMA DE REATORES MAIS COMUNS UTILIZADOS EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

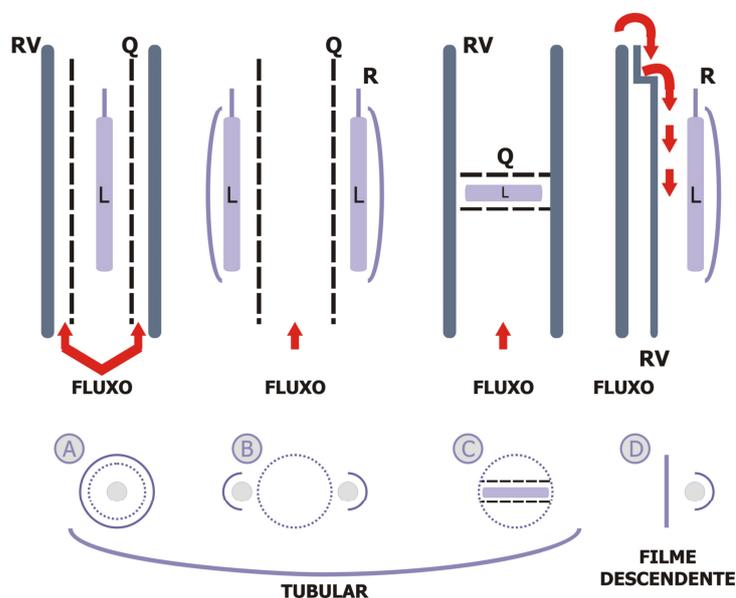
FONTE:



OPPENLÄNDER, 2003

As configurações de lâmpadas mais comumente utilizadas são mostradas na Figura 4.

FIGURA 4 – CORTES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL FOTO-REATORES COM DIFERENTES ARRANJOS DE LÂMPADAS



NOTA: (A) Reator cilíndrico de fluxo contínuo com lâmpada na posição coaxial; (B) Lâmpada posicionada no exterior com refletor R; (C) Lâmpada em posição perpendicular ao fluxo; (D) Reatores sem contato

L = lâmpada

RV = vaso reator

Q = bulbo de quartzo

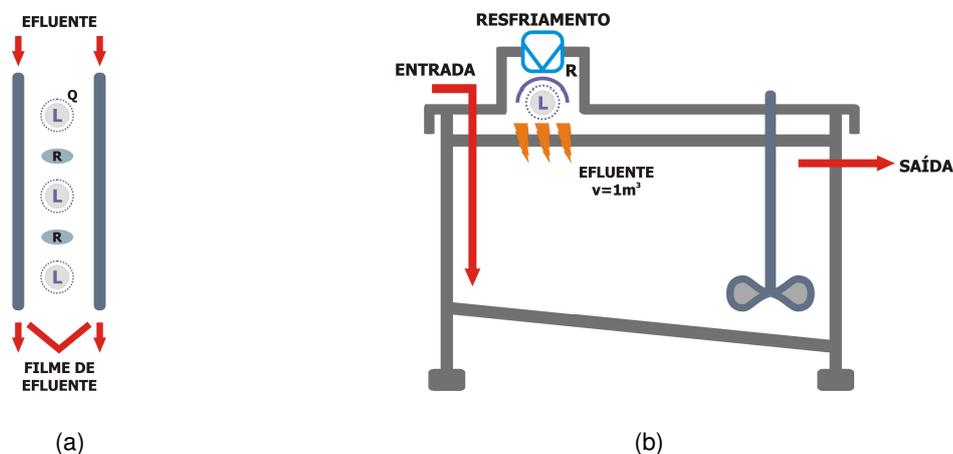
FONTE: OPPENLANDER, 2003

Dois arranjos de lâmpadas são possíveis, os quais levam a duas classes de foto-reatores: reatores cilíndricos e reatores sem contato. A primeira categoria pode ser subdividida em reatores anelares, com a lâmpada centralizada paralela ao eixo do vaso reator (Figura 4, situação A), e em reatores cilíndricos com radiação coaxial gerada por lâmpadas posicionadas fora do bulbo de quartzo (Figura 4, situação B). Este arranjo de lâmpadas requer refletores eficientes para utilizar a radiação direcionada no sentido oposto. Absorção de radiação pela própria lâmpada e fenômenos de reflexão levam a perdas de radiação. Um desenvolvimento consiste na utilização de lâmpadas de forma espiral.

Outros foto-reatores têm as lâmpadas posicionadas perpendicularmente ao fluxo (Figura 4, situação C). Para o tratamento de meios aquosos, as lâmpadas devem ser protegidas por bulbos de quartzo para permitir a imersão diretamente no fluxo. Portanto, os reatores dos tipos A, B e C têm uma interface na superfície do bulbo de quartzo, promovendo contato direto com a água. Nesta interface, a radiação penetra na água gerando uma alta irradiação. Portanto, alta concentração local de radicais intermediários pode produzir polímeros. Na interface quartzo/água a formação de filmes que absorvem radiação pode diminuir a performance do processo.

Os foto-reatores sem contato incluem o reator de filme descendente vertical (Figura 5a) e o foto-reator por batelada (Figura. 5b). Estas configurações não têm interface quartzo/água, por isto os problemas relacionados à formação de acúmulos são evitados.

FIGURA 5 – FOTO-REATORES SEM CONTATO



NOTA: L: lâmpada; Q: bulbo de quartzo; R: refletor
 FONTE: OPPENLÄNDER, 2003

A complexidade dos POAs torna muito difícil prever a eficiência de um processo específico para um determinado efluente. Os fabricantes de equipamentos utilizam sistemas piloto de irradiação para testar in loco a eficiência do processo.

3.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A formação de radicais a partir do peróxido de hidrogênio não é possível sem a ativação. O peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente no tratamento de efluentes apresenta uma taxa de reação baixa, não demonstrando eficiência na redução de cor de efluentes têxteis (ALATON, 2002). Muitas vezes, quando se utiliza o peróxido de hidrogênio, até mesmo as oxidações mais simples exigem uma ativação como suporte, para que se obtenham índices de conversão satisfatórios, o que torna a sua utilização isolada desaconselhável (GOGATE & PANDIT, 2004).

O princípio por trás dos efeitos benéficos observados utilizando radiação ultravioleta em combinação com peróxido de hidrogênio, se comparados à aplicação isolada, está no fato de que a taxa de geração de radicais livres é significativamente

aumentada no caso da técnica combinada. No processo UV/H₂O₂, o efluente a ser tratado primeiramente é misturado com H₂O₂ e, em seguida, submetido à radiação com radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta promove a fissão homolítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila HO[•]. As taxas de formação de radicais são significativamente aumentadas sob o efeito de radiação.



A concentração de H₂O₂ tem um papel importante sobre eficiência do processo. Se por um lado, o peróxido age como uma fonte de radicais livres, por outro, pode agir como interceptador de radicais, como indicado na reação:



O aumento na concentração de H₂O₂ não pode ser feito, portanto, além de certos limites além dos quais o peróxido gera radical peróxido, o qual apresenta potencial de oxidação inferior.

Portanto, o efeito do processo combinado será dependente da utilização dos radicais livres pelas moléculas dos poluentes, a qual dependerá da eficiência de contato dos radicais gerados com o poluente durante um determinado período de tempo. O pH do meio, a intensidade de turbulência no reator, o estado (molecular ou iônico) e natureza (hidrofóbico ou hidrofílico) do poluente, assim como a concentração do poluente específico e a composição do efluente em geral são fatores a ser analisados.

É de fundamental importância a realização de estudos preliminares para a determinação da concentração ótima de peróxido a ser utilizada. FIGAWA (1997) recomenda a faixa de 0,5% em volume como ótima para os processos de oxidação avançada e a literatura especializada trás dezenas de artigos indicando concentrações que vão de 0,01 a 0,1 M (GOGATE & PANDIT, 2004). A variação da concentração ótima depende do nível e tipo de poluentes, isto é, da constante cinética da reação entre os radicais livres e os poluentes e da taxa de recombinação. Portanto, a concentração ótima deve ser estabelecida utilizando estudos de bancada para o poluente em questão, de preferência via planejamento fatorial.

Para os processos fotoquímicos a transparência óptica do líquido a ser tratado é de grande importância. Por causa do aumento da turvação, a eficácia da ativação dos oxidantes através dos raios ultravioleta diminui devido à absorção da radiação ultravioleta por outras substâncias contidas no meio reacional.

De maneira geral, um pH de 3 a 5 favorece a ativação do peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta. ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN (2002) investigaram a influência do pH e das dosagens de oxidantes sobre diversos POA, concluindo que valores de pH próximos de 3 podem favorecer a remoção de carbono orgânico total (COT) em processos utilizando UV/H₂O₂. Quando se trata de remoção de cor, entretanto, seus experimentos demonstraram que valores de pH próximos à neutralidade seriam mais indicados.

Para se atingir um resultado satisfatório no tratamento, a concentração requerida de H₂O₂ e de radiação ultravioleta depende, concretamente:

- do tipo de substância a ser submetida à oxidação
- das concentrações na entrada e na saída do equipamento
- da composição do efluente

Do ponto de vista técnico, o processo UV/H₂O₂ é relativamente simples. Para a ativação do peróxido de hidrogênio, o sistema deve compor-se, no mínimo de: uma dosagem do agente ativador, uma dosagem do peróxido de hidrogênio e um reator. Para a ativação foto-induzida, os processos exigem, no mínimo, uma dosagem de peróxido de hidrogênio e um reator ultravioleta. A adição do agente ativador e a radiação ultravioleta podem ser empregadas em conjunto. A inclusão de um reator às vezes também é recomendável na ativação por radiação ultravioleta, uma vez que as reações posteriores desencadeadas pela ativação em tal recipiente podem contribuir em grau considerável para a decomposição por oxidação. Em algumas aplicações atingem-se graus de decomposição e índices de conversão mais elevados através de um ajuste do pH, para tanto, poderá ser necessária uma estação de dosagem de soluções e/ou ácidos para a adequação do pH.

4 OBJETIVOS

Esta pesquisa visou avaliar o potencial do processo oxidativo UV/H₂O₂ em relação à degradação de espécies poluentes coloridas presentes em efluentes de processos de tingimento têxtil. A razão da escolha de tal processo deve-se basicamente aos promissores resultados obtidos na utilização da tecnologia em ensaios de bancada (KUNZ, 1999).

Como objetivos específicos teve-se:

- Otimizar em bancada do processo fotoquímico de tratamento dos efluentes.
- Comparar entre os comportamentos dos diferentes efluentes estudados.
- Aplicar do processo em volumes maiores, avaliando a reprodutibilidade dos resultados em função dos obtidos em bancada.

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho o processo UV/H₂O₂ foi avaliado em diferentes dimensões, utilizando para tanto reatores com variados volumes e diferentes fontes de radiação, conforme Tabela 9, com o objetivo de comparar a eficiência do processo em diferentes reatores e em diferentes condições de reação. Uma descrição mais detalhada de cada modelo de reator é dada no item 6.2.

TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS DOS REATORES UTILIZADOS

	Volume tratado (mL)	Potência de irradiação (W)	Tempo máximo de exposição (min)
Reator 1	12	7000	3
Reator 2	180	125	120
Reator 3	1.000	150	120
Reator 4	50.000	7000	120

Os efluentes testados foram obtidos de uma tinturaria industrial localizada em Curitiba. Com o objetivo de avaliar a resposta de cada tipo de efluente ao processo testado, os resíduos líquidos foram segregados e tratados separadamente. Para avaliar o efeito sinérgico entre eles, foi realizada uma mistura com volumes idênticos de cada efluente.

A estratégia adotada na pesquisa foi realizar um estudo preliminar seguido de um planejamento 2², utilizando para ambos o reator 1, descrito no capítulo 5. No estudo preliminar variaram-se somente as concentrações de peróxido de hidrogênio, mantendo-se o pH original dos efluentes. Com base nos resultados do estudo preliminar pode-se realizar um planejamento fatorial 2², com o objetivo de avaliar o impacto de duas variáveis, pH e concentração de H₂O₂, sobre a eficiência do tratamento. Foram considerados ótimos os valores de pH e concentração que produziram as maiores reduções de cor. Otimizados pH e concentração, passou-se a verificar a resposta dos efluentes aos diferentes reatores.

O processo foi aplicado a efluentes reais, variando-se o pH inicial, a dosagem de peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição à radiação ultravioleta, conforme consubstanciado na Figura 6, a seguir.

FIGURA 6 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS EFLUENTES

5.1.1 Determinação da cor

No desenvolvimento deste trabalho para a análise de cor adotaram-se duas metodologias. Primeiramente avaliou-se a percentagem de redução de cor através da análise do espectro das amostras, conforme metodologia de Absorvância Integrada. Complementarmente, determinou-se o fator DFZ para os comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, conforme descrito na norma alemã DIN 7887/1994.

5.1.1.1 Coeficiente de cor (DFZ)

O procedimento para determinação do índice de cor segue a norma alemã DIN 7887/1994 . As amostras brutas e alíquotas do efluente tratado foram analisadas em espectrofotômetro UNICO 2100 em cubetas de 10 mm de caminho ótico para os comprimentos de onda de 436, 525, e .620 nm.

O coeficiente de absorção de foi determinado com segue:

$$DFZ = \frac{A}{m} [m^{-1}]$$

Onde: A = absorvância,

m = caminho ótico em metros.

Este procedimento foi adotado devido á simplicidade de execução e acima de tudo por serem estabelecidos na Alemanha padrões de lançamento para efluentes coloridos com base no coeficiente DFZ. Existem, além disto, dados de literatura (SELCUK, 2004) que apontam os máximos valores de absorvância a 436, 525 e 629 nm como parâmetros de controle, além de serem parâmetros de qualidade que podem

ser adotados no controle do reúso do efluente no próprio processo industrial (MENZEL & BOCK, 2003).

5.1.1.2 Absorvância integrada

Para os efluentes provenientes das etapas de tingimento, que apresentam forte coloração, a cor foi medida via absorvância integrada de acordo com o método descrito por KWOK et al. (2001). A absorvância integrada é utilizada no caso de não haver um máximo de absorvância definido, isto é típico de efluentes de indústria têxtil, a cor é indefinida, ocorrendo uma banda de absorvância desde 370 até 800 nm. A degradação da cor foi medida de forma a integrar as áreas no intervalo de comprimentos de onda considerado e, também, em um único comprimento de onda, característico do efluente.

5.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A redução do nível de cor através da adição de um oxidante pode ocorrer por degradação ou por alteração do sistema conjugado de corantes. Esta alteração pode levar a um aumento da DQO do efluente, fato indesejável para o tratamento. Portanto, a DQO é um fator importante na avaliação de um processo oxidativo.

A DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido contendo catalisador. As determinações foram feitas de acordo com o procedimento descrito na NBR 10357/1988. O método foi adotado pois, em comparação à metodologia tradicional, necessita um volume menor de amostra e gera menor volume de resíduo.

Em frascos de digestão foram adicionados 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora contendo dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio, e 3,5 mL de solução catalítica de sulfato de prata em ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por 120 minutos. Após resfriamento, foi realizada leitura da absorvância a 600 nm. A DQO da amostra foi obtida pela interpolação dos

dados obtidos na curva de calibração realizada com solução padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões de DQO de 20 a 900 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Para amostras com DQO superior a 900 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ foram utilizadas alíquotas diluídas. O material orgânico quimicamente oxidável foi analisado em espectrofotômetro ÚNICO 2100 e o resultado expresso em $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

O peróxido de hidrogênio residual nas amostras foi inibido com catalase.

5.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas de COT foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão (ISO-1987). Foi utilizado um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, TOC-5000A.

As determinações foram feitas por oxidação catalisada a alta temperatura. A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (0,45 μm) e diluída a 25 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680°C) contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Ambas análises são detectadas em um analisador de infravermelho não-dispersivo e determinadas pela diferença entre CT e CI segundo a expressão abaixo:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$$

onde:

COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

5.1.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO é um dos parâmetros mais tradicionais para a quantificação de matéria orgânica em águas e efluentes e refere-se à parcela passível de degradação biológica. Baseia-se na quantificação do consumo de oxigênio por uma cultura mista de microrganismos adaptados a uma temperatura de 20° pelo período de 5 dias.

No presente estudo foi utilizado o aparelho BOD Track, da marca Hach, cujo princípio de funcionamento se baseia no método manométrico. Um inóculo foi preparado pela adição de pequenos volumes de amostra bruta a um volume de um litro de esgoto sanitário, após aeração, o inóculo foi decantado para a utilização do sobrenadante. Volumes de amostras com pH ajustado entre 6,8 e 7,2 foram inoculados e a eles foi adicionada uma mistura nutriente. As amostras e o inóculo foram levados à incubação a 20°C por 5 dias. Os resultados foram lidos diretamente no equipamento e dos resultados das amostras foi descontado valor relativo a 10% do resultado do inóculo.

5.1.5 Análise de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Para a determinação da homogeneidade e massa molecular aparente dos efluentes em análise, foi utilizado um sistema de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando uma coluna Asahipak GS-320H HPLC. O volume da amostra injetado foi de 20 µL que foi eluída com água destilada a uma vazão de 1,0 mL.min⁻¹. Os padrões para calibração da coluna foram 8 polietilenoglicol (PEG) de massas molares conhecidas (Tabela 10). O volume de exclusão e o volume total do sistema da coluna foram determinados por eluição de PEG 35 kg.mol⁻¹ e EG 62,07 g.mol⁻¹, respectivamente. Os PEG foram aplicados na coluna nas mesmas condições da amostra. Os compostos foram detectados em um detector UV SHIMADZU UV 150-02 no comprimento de onda de 280 nm, usando-se água destilada como referência.

TABELA 10 - PEG UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA E SUAS RESPECTIVAS MASSAS MOLARES.

PEG Massa molar (g.mol ⁻¹)	Tempo de retenção (min)
35.000	6,1
10.000	6,967
8.000	7,227
6.000	7,525
4.000	7,832
600	9,255
300	9,714
62,07	10,733

5.1.6 Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados *via* método espectrofotométrico, baseado na formação do cátion provanádio após reação com metavanadato (NH₄VO₃) em meio ácido (OLIVEIRA et al., 2001).

Uma alíquota de 1 mL de amostra foi adicionada em cubeta de vidro com 2 mL de metavanadato em meio ácido. Sob agitação constante e após 2 min de repouso foi realizada leitura da absorvância a 450 nm em espectrofotômetro UNICO 2100. A concentração de H₂O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com a solução-padrão de H₂O₂. Foram preparadas soluções-padrão de H₂O₂ com concentrações de 3 a 1500 mg.L⁻¹. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1500 mg.L⁻¹ foram utilizadas alíquotas diluídas. Os resultados foram expressos em mg.L⁻¹.

5.2 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

5.2.1 Reatores

Apresentam-se a seguir os modelos de reatores utilizados nesta pesquisa. O Reator 1 foi utilizado nas etapas de estudo preliminar e planejamento fatorial do tratamento. Os demais reatores foram utilizados independentemente durante os ensaios de tratabilidade dos efluentes.

5.2.1.1 Reator 1: Reator Umex UV-EL®

Reator compacto com 12 mL de capacidade, irradiador ativado por microondas, 750W, como mostrado na Figura 7.

FIGURA 7 – REATOR 1

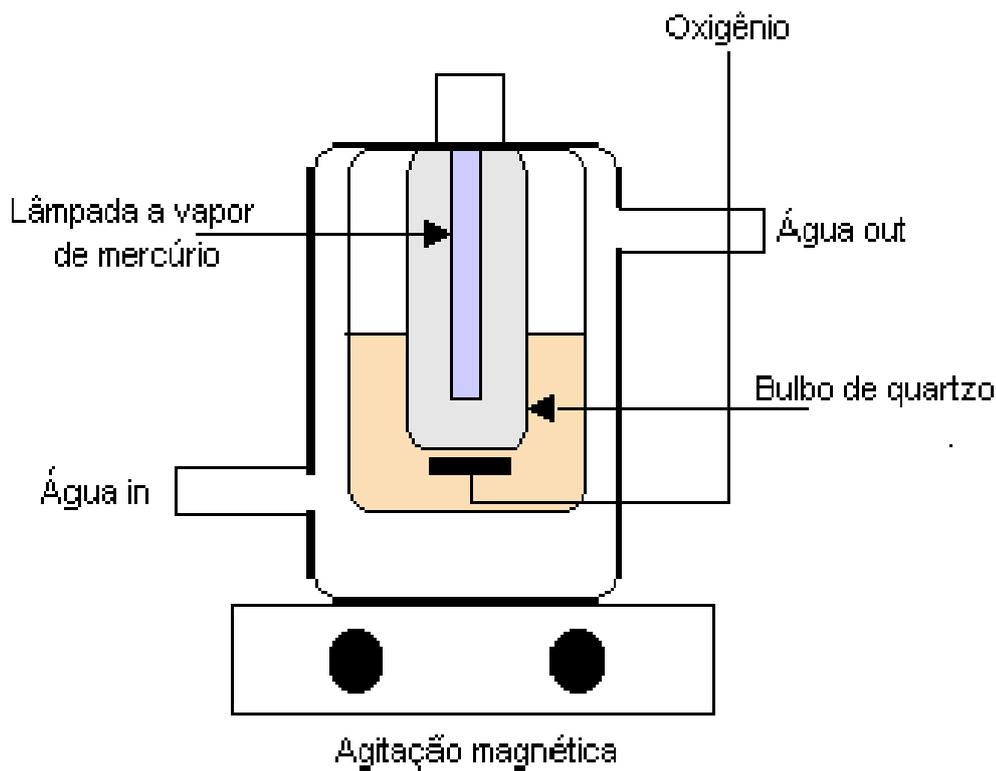


FONTE: <http://www.quimica.ufpr.br/~tecnotrat/reatores.htm>

5.2.1.2 Reator 2: Reator fotoquímico convencional

Reator com 200 mL de capacidade, sistema de refrigeração com água e agitação magnética. Radiação obtida de lâmpada de vapor de mercúrio de 125W de potência inserida no meio reacional sob proteção de com bulbo de quartzo.

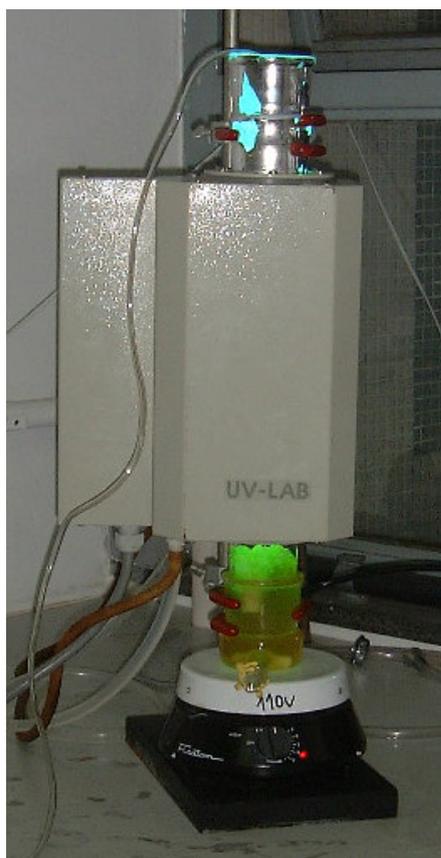
FIGURA 8 - REATOR 2



5.2.1.3 Reator 3: Aparelho integrável de irradiação de luz ultravioleta UMEX UV – LAB ® NS

Reator com 950 mL de capacidade, irradiador de formato espiral radiação de comprimento de onda de até 254 nm. Sistemas de refrigeração e agitação. Lâmpada com 150W de potência.

FIGURA 9 – REATOR 3



(A)



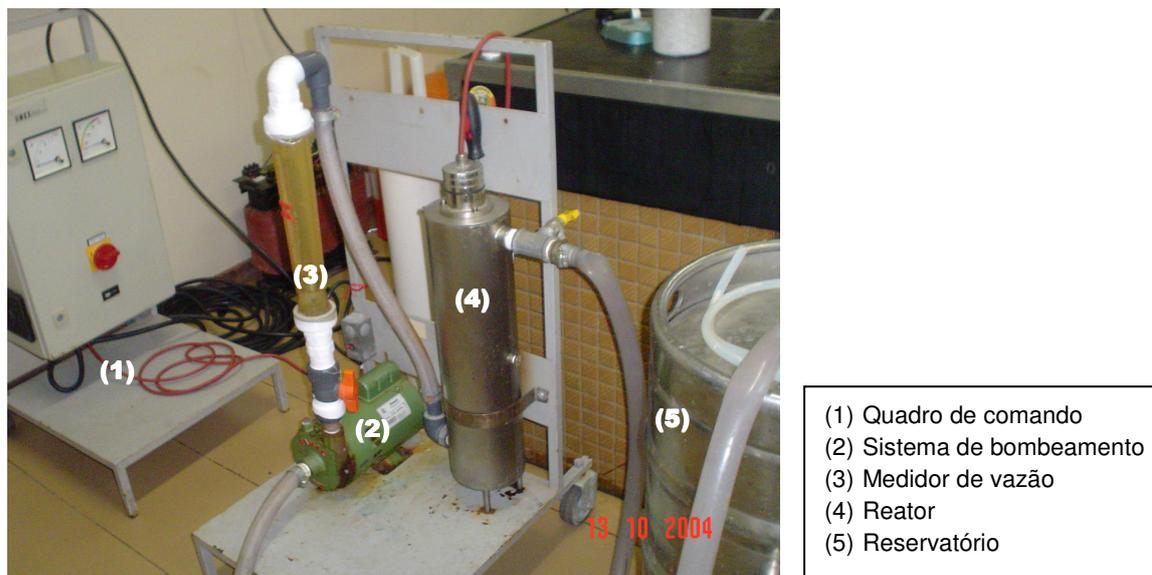
(B)

- (A) Equipamento em funcionamento
- (B) Detalhe de equipamento durante tratamento de efluente vermelho

5.2.1.4 Reator 4: Sistema piloto móvel UMEX

Sistema composto de vaso reator cilíndrico equipado com lâmpada de vapor de mercúrio de com 7000W de potência, depósito com 50 litros de capacidade, bomba de recirculação e medidor de vazão.

FIGURA 10 – REATOR 4



5.2.2 Reagentes

Foram utilizados reagentes em grau analítico (PA): Peróxido de hidrogênio 30% como oxidante no tratamento fotoquímico; ácido sulfúrico e hidróxido de sódio em solução para ajuste de pH.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Os efluentes analisados são provenientes de banhos de tingimento com a composição listada no quadro 4.

QUADRO 4 – COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE TINGIMENTO

Tingimento Vermelho	Tingimento Amarelo
1,170% Amarelo 4R	0,020% Turqueza G extra
1,186% Vermelho 7B	5,6% Amarelo HE6G
0,009% Azul HERD	

A Tabela 11 mostra as características dos efluentes estudados antes do tratamento.

TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES BRUTOS

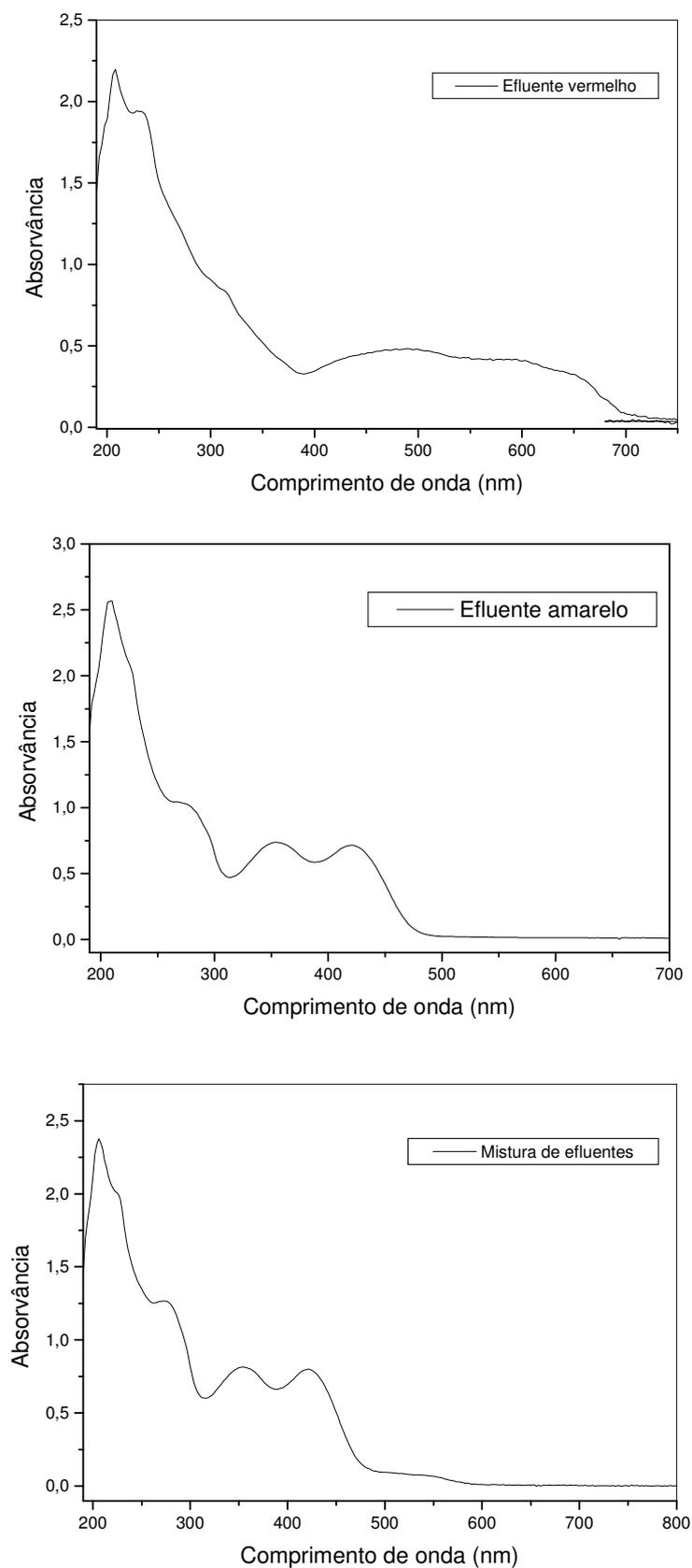
	Efluente vermelho	Efluente amarelo	Mistura de efluentes
pH	10,1	9,9	10,1
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	1735*	1805	1805
Cloretos (mg. L ⁻¹)	17464	30383	24556
COT (mg.L ⁻¹)	1180,50	1836,25	1799,25
DFZ 436nm (m ⁻¹)	163	1053	706
DFZ 525 nm (m ⁻¹)	121	32	82
DFZ 620nm (m ⁻¹)	9	24	10

* valor médio

Nota-se que os efluentes possuem uma alta composição orgânica, como DQO e COT, com impacto significativo em sua coloração. As elevadas concentrações de cloretos tornaram difíceis as determinações de DQO, uma vez que os cloretos reagem com o sulfato de prata usado como catalisador, precipitando cloreto de prata, o qual interfere no procedimento analítico. As amostras foram diluídas para minimizar a interferências dos cloretos.

Os espectros UV-VIS são mostrados na Figura 11, a seguir. Observou-se, para o efluente vermelho, na região do visível, uma banda ampla entre 350 e 600 nm, com máximo em 422 nm. Para o efluente amarelo, uma banda ampla se estende de 320 até 480 nm, com dois pontos de maior absorvância em 349 e 413 nm. Estes pontos foram utilizados para avaliar a redução de cor dos tratamentos. Os picos

FIGURA 11 – ESPECTRO UV-VIS DOS EFLUENTES ESTUDADOS



de absorção na região do visível correspondem às substâncias que conferem coloração ao efluente. Observam-se, para todos os efluentes, picos na região do ultravioleta, os quais correspondem a outras substâncias da composição dos efluentes. Na região do UV destacam-se as regiões próximas a 280 nm, a qual corresponde a absorção de aromáticos.

6.2 EFLUENTES DE TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS

6.2.1 Estudo preliminar

Estudos preliminares foram realizados para se determinar o melhor intervalo de concentração de peróxido de hidrogênio necessário para se obter o máximo de eficiência do sistema UV/H₂O₂. O parâmetro avaliado foi descoloração, avaliado através de redução de absorvância em comprimentos de onda específicos. O estudo preliminar foi realizado sem alteração do pH das amostras.

Fixou-se um tempo de reação de três minutos em um reator UMEX ativado por microondas (Reator 1) utilizando-se 10 mL de efluente. O tempo de reação foi fixado em 3 minutos devido a limitações do sistema, pois passado este tempo ocorre ebulição do efluente com conseqüente perda de líquido.

Variou-se a concentração de peróxido entre 333 e 16.650 mg.L⁻¹ H₂O₂, e avaliaram-se as reduções de cor. Foram utilizados os comprimentos de onda de 422 nm para avaliar a descoloração do efluente vermelho. Para efluente amarelo os comprimentos de onda 349 nm e 413 nm foram adotados. As reduções obtidas são mostradas nas Tabelas 12 e 13.

TABELA 12 - REDUÇÃO DE COR DE EFLUENTE VERMELHO NO ESTUDO PRELIMINAR

Concentração de peróxido (mg.L ⁻¹)	Redução de coloração a 422 nm (%)
333	41,8
666	53,4
1665	67,4
3330	72,3
6660	74,6
9990	68,7
13320	66,6
16650	66,8

O estudo preliminar indicou a faixa entre 3.330 e 9.990 mg.L⁻¹ H₂O₂ como a mais indicada para obter o máximo de descoloração do efluente vermelho no tempo de reação estudado. Estes resultados confirmam os dados de literatura (ALATON et al., 2003) que afirmam haver um teor máximo de peróxido acima do qual a eficiência de tratamento é reduzida em função da ação de interceptação de radicais livres do próprio peróxido.

Para o efluente amarelo o estudo preliminar indicou que as concentrações mais elevadas conduziram a melhores resultados, sugerindo então uma faixa de concentração entre 6.660 e 16.650 mg.L⁻¹. O fato de que com maiores concentrações de peróxido terem se observado melhores reduções de cor pode ser devido ao efeito da diluição da amostra pela adição de peróxido.

TABELA 13 - REDUÇÃO DE COLORAÇÃO DE EFLUENTE AMARELO NO ESTUDO PRELIMINAR

Concentração de peróxido (ppm)	Redução de coloração a 349 nm (%)	Redução de coloração a 413 nm (%)
333	24,5	26,9
666	24,6	28,6
1665	31,5	37,2
3330	32,8	39,0
6660	40,7	48,9
9990	44,7	55,9
13320	48,8	61,1
16650	51,0	65,2

6.2.2 Planejamento fatorial

Para verificar a contribuição das variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio sobre o processo de descoloração de cada efluente utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 com duplicata no ponto central. As concentrações de peróxido utilizadas nos níveis (+) e (-) foram adotadas segundo resultados obtidos nos estudos preliminares apresentados nas Tabelas 12 e 13. Nesta etapa foi utilizado o reator UMEX ativado por microondas (Reator 1), com 10 mL de efluente. Os valores de pH foram de 4 e 11 com ponto central em 7,5. O tempo de reação foi de 3 minutos e o parâmetro avaliado foi redução de área na região do visível.

Os resultados do planejamento fatorial para o efluente vermelho são mostrados na Tabela 14. Os resultados obtidos indicaram que a melhor condição experimental para o tratamento foi obtida com pH 4. A opção com concentração de 3.330 mg.L^{-1} de H_2O_2 se mostra mais favorável à descoloração. Isto pode ser explicado pelo fato de que em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, há excesso de radicais hidroxila que reagem com as moléculas de peróxido gerando radicais peróxido com menor poder de oxidação.

TABELA 14 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM DUPLICATA NO PONTO CENTRAL PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/ H_2O_2 NA DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO

Variáveis	Níveis (-)	Ponto central (•)	Níveis (+)
H_2O_2 (ppm)	3.330	6.660	9.990
pH	4	7,5	11
Experimento	Variáveis		% redução de área
	H_2O_2	pH	
1	-	-	98,0
2	+	-	92,6
3	-	+	71,1
4	+	+	72,3
5	•	•	93,1
6	•	•	94,4

Efeitos – H_2O_2 : $-2,1 \pm 0,65$; pH: $-23,6 \pm 0,65$

Efeitos combinados – $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{pH}$: $6,6 \pm 0,65$

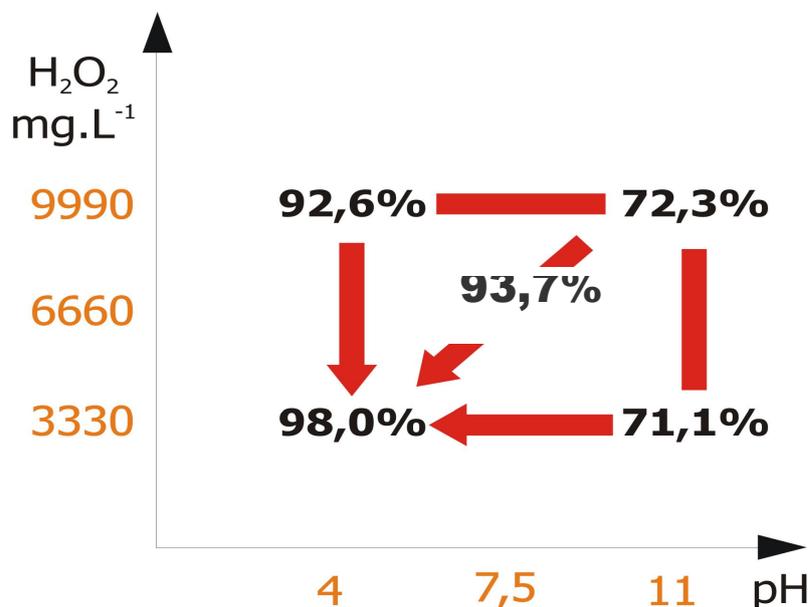
Considerando que o pH do efluente bruto é naturalmente alto, em torno de 10, seria desejável utilizar um pH de tratamento mais elevado. O abaixamento de pH implica na necessidade de manuseio de quantidades grandes de produtos químicos o

que na prática prefere-se evitar. Como os resultados obtidos para valores intermediários de pH (7,5) foram bastante próximos àqueles obtidos a baixo pH (4), pode-se concluir que um pH de trabalho em torno da neutralidade oferece resultados satisfatórios, sem haver a necessidade de se dosar um volume excessivo de acidificantes. Da mesma forma o planejamento mostra que bons resultados em termos de redução de cor são obtidos com as concentrações intermediárias adotadas.

O cálculo de efeitos indicou que o sistema é fortemente influenciado pelo pH e que, portanto, a utilização de valores de pH em torno de 11 (nível +) durante o tratamento promove a redução em 23 pontos percentuais quando comparado ao nível -. Um efeito menos intenso, porém não desprezível, foi atribuído à concentração de peróxido de hidrogênio no sistema.

A interpretação geométrica apresentada na Figura 12 ilustra as tendências apontadas no planejamento. Observou-se um aumento significativo de eficiência na redução de cor a pH baixo.

FIGURA 12 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA EFLUENTE VERMELHO



O planejamento fatorial para o efluente amarelo (Tabela 15) mostrou um resultado melhor em termos de redução de cor ao se utilizar pH 4 ou 7,5 com concentrações de peróxido de hidrogênio entre 10.500 mg.L⁻¹ e 16.650 mg.L⁻¹, sendo

que a menor redução foi obtida quando se utilizou pH 11 (nível +). Assim com observado no teste com o efluente vermelho, para o efluente amarelo, o pH 4 foi mais favorável à descoloração. Porém, ao se utilizar pH 7,5 não se observou perda excessiva na eficiência de descoloração. Em termos práticos torna-se mais viável a opção intermediária, na qual há necessidade de menor volume de produtos químicos para a acidificação do efluente.

TABELA 15 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM DUPLICATA NO PONTO CENTRAL PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/H₂O₂ NA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE AMARELO

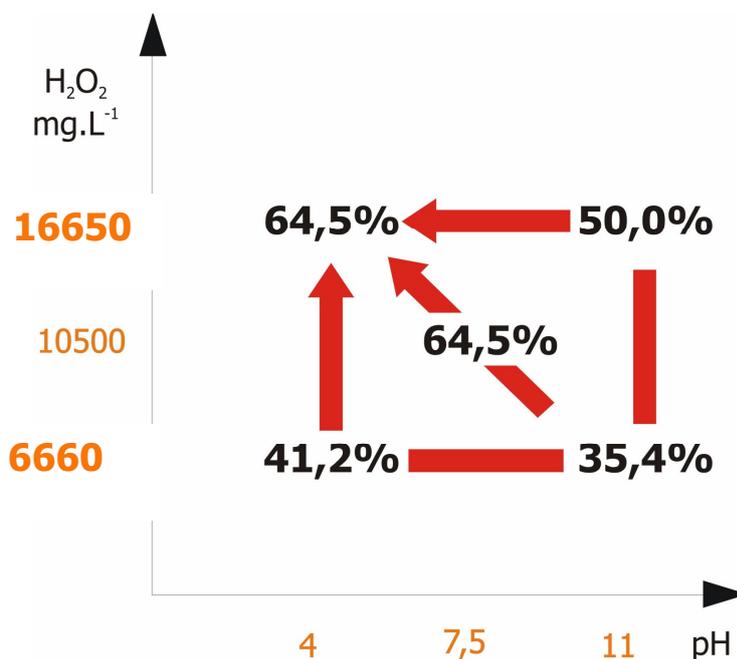
Variáveis	Níveis (-)	Ponto central (•)	Níveis (+)
H ₂ O ₂ (ppm)	6.660	10.500	16.650
pH	4	7,5	11
Experimento	Variáveis		% redução de área
	H ₂ O ₂	pH	
1	-	-	41,2
2	+	-	64,5
3	-	+	35,4
4	+	+	50,0
5	•	•	64,1
6	•	•	65,0

Efeitos: H₂O₂: $18,95 \pm 0,45$; pH: $-10,15 \pm 0,45$

Efeitos combinados: H₂O₂ x pH: $-4,35 \pm 0,45$

O cálculo de efeitos mostrou que tanto a concentração de peróxido quanto o valor de pH tem influência direta sobre a eficiência do processo.

FIGURA 13 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA EFLUENTE AMARELO



A redução de cor obtida para a mistura de efluentes foi significativamente inferior à conseguida para o efluente vermelho, evidenciando a influência negativa do efluente amarelo na mistura. Em termos de tendências confirma-se que as maiores reduções de coloração ocorrem a baixos valores de pH. No caso da mistura, entretanto, observou-se que valores intermediários não atingem reduções tão próximas aos melhores resultados quanto se observou para os efluentes segregados.

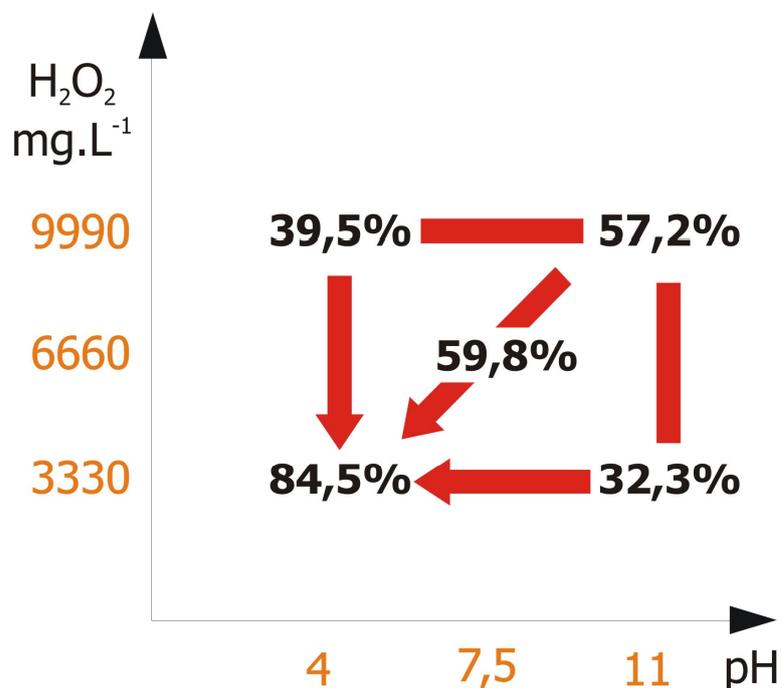
TABELA 16 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 , COM DUPLICATA NO PONTO CENTRAL, PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA UV/ H_2O_2 NA DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE EFLUENTES

Variáveis	Níveis (-)	Ponto central (•)	Níveis (+)
H_2O_2 (ppm)	3.330	6.660	9.990
pH	4	7,5	11
Experimento	Variáveis		% redução de área
	H_2O_2	pH	
1	-	-	84,6
2	+	-	39,5
3	-	+	32,3
4	+	+	57,2
5	•	•	60,7
6	•	•	58,9

Efeitos – H_2O_2 : $-10,1 \pm 0,9$; pH: $-17,3 \pm 0,9$

Efeitos combinados – $H_2O_2 \times$ pH: $35 \pm 0,9$

FIGURA 14 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA MISTURA DE EFLUENTES



6.2.3 Avaliação cinética em reator fotoquímico clássico

Verificada a elevada eficiência do sistema UV/ H_2O_2 , em estudo, realizou-se uma avaliação cinética dos processos de descoloração para estudar o efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta na remoção de cor. O estudo foi conduzido primeiramente em reator de bancada de 180 mL de capacidade (Figura 15), com oxigenação constante e irradiação interna obtida através de lâmpada de vapor de mercúrio com 125W de potência (Reator 2).

FIGURA 15 – REATOR 2 - REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO

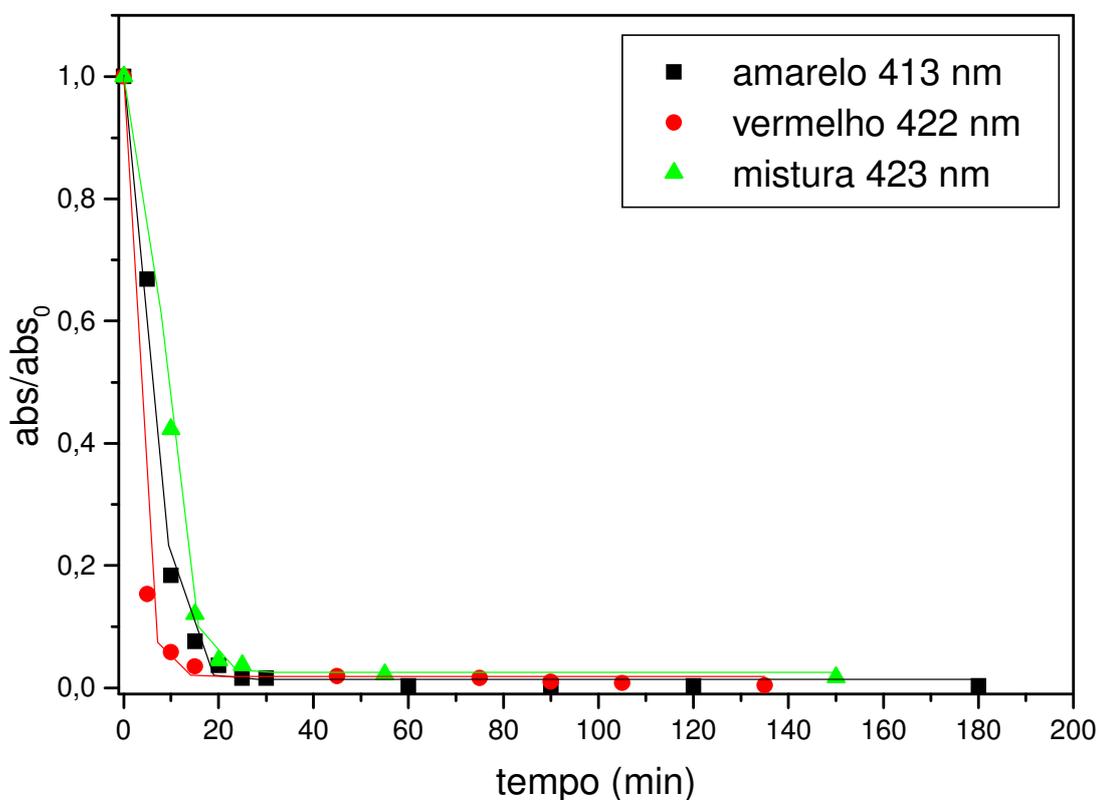


FONTE: <http://www.quimica.ufpr.br/~tecnorat/reatores.htm>

A redução de cor foi acompanhada com análises espectrofotométricas, como mostra a Figura 16. Observou-se que a descoloração foi obtida no efluente vermelho nos primeiros minutos de reação. O efluente amarelo e a mistura necessitaram um intervalo de tempo superior a dez minutos para atingir a descoloração, fato que evidencia o efeito dominante do efluente amarelo sobre a mistura.

FIGURA 16 - DESCOLORAÇÃO DOS EFLUENTES EM REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO (REATOR 2)

As Figuras 17, 18 e 19 mostram a evolução da redução de cor dos efluentes com o



tempo de reação. Observou-se através das bandas de absorção na região do visível que após os primeiros 15 minutos de reação à descoloração foi superior a 95%. Foram feitas duas adições de peróxido no meio reacional: uma no início e outra aos 60 minutos de reação, para se obter reduções significativas na região do ultravioleta. Por problemas analíticos não foi possível acompanhar a redução da concentração de H_2O_2 durante este teste.

Adicionalmente verificou-se a remoção de matéria orgânica obtida como DQO, conforme indicado na Figura 20.

FIGURA 17 – ESPECTROS UV-VIS DO EFLUENTE VERMELHO TRATADO EM REATOR CLÁSSICO

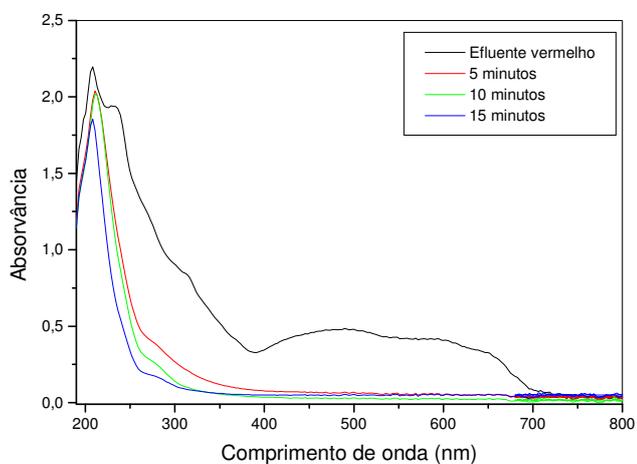


FIGURA 18 – ESPECTROS UV-VIS DO EFLUENTE AMARELO TRATADO EM REATOR CLÁSSICO

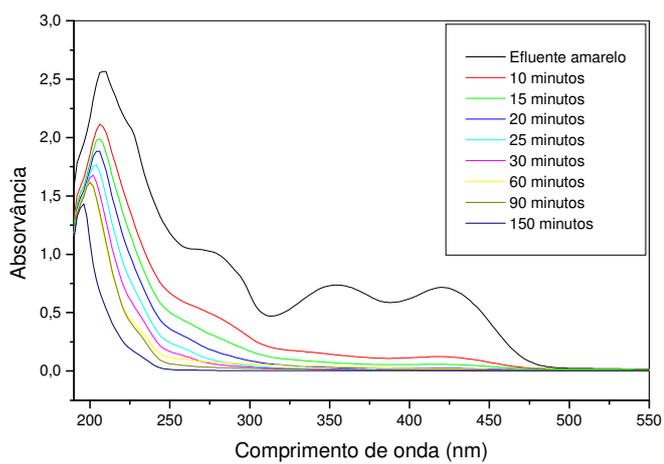
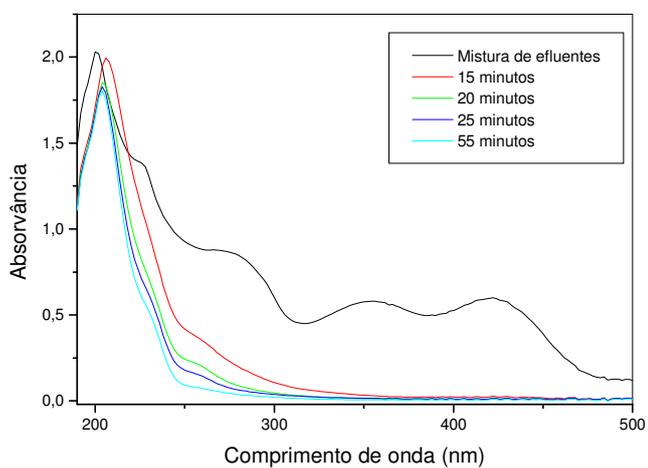
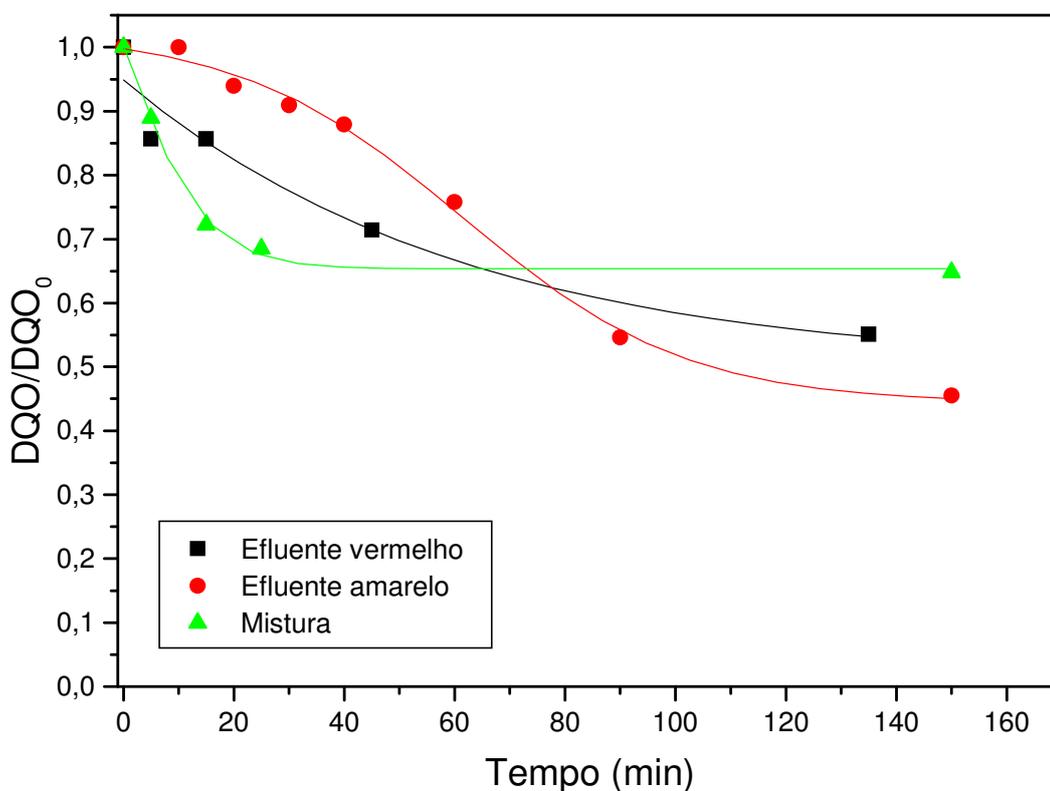


FIGURA 19 – ESPECTROS UV-VIS DA MISTURA DE EFLUENTES TRATADO EM REATOR CLÁSSICO



A descoloração total dos efluentes foi obtida em poucos minutos de reação (Figuras 17, 18 e 19). Entretanto, através da avaliação dos dados de DQO observou-se que a remoção de matéria orgânica não ocorre com a mesma eficiência, sendo necessário um maior tempo de reação. É importante salientar que o efluente possui concentração elevada de cloretos, o que portanto pode ter interferido na análise de DQO. Os resultados obtidos podem ter sido mais significativos que os mostrados. As adições de peróxido de hidrogênio aos 60 minutos de reação mostraram ter efeito positivo sobre a remoção de DQO nos efluentes amarelo e vermelho, visto que após este tempo os valores de DQO mostraram decréscimo. Entretanto não foi observado o mesmo efeito sobre a redução de DQO da mistura.

FIGURA 20 - REMOÇÃO DE DQO DE EFLUENTES EM REATOR FOTOQUÍMICO CLÁSSICO



6.2.4 Avaliação cinética em reator UMEX UV-LAB® NS

Uma segunda avaliação cinética foi conduzida em reator cilíndrico de 1000 mL de capacidade (Reator 3). O reator 3 foi operado em batelada, sem reciclo dos efluentes. O sistema foi homogeneizado com agitador magnético e areado continuamente. Apesar de dotado de sistema de resfriamento, observou-se aumento de temperatura do reator até aproximadamente 50°C depois de transcorridos os primeiros trinta minutos de reação. Observou-se que este fato teve efeito sobre a eficiência do processo, e que novas adições de peróxido foram rapidamente consumidas sem haver com isto redução da cor. O sistema foi, depois de constatado o problema, resfriado a temperatura ambiente para dar continuidade ao tratamento.

As Figuras 21, 22 e 23 mostram o consumo de peróxido durante os processos de tratamento dos efluentes. O acompanhamento da redução da concentração do peróxido residual durante o processo oxidativo UV/H₂O₂ do efluente vermelho mostrou que a redução total do peróxido na primeira adição ocorreu após 50 minutos de reação. Enquanto o oxidante adicionado na segunda etapa teve sua concentração reduzida em 40 minutos, na terceira adição o mesmo foi consumido em menos de trinta minutos. Este fato deve-se à melhor absorção de radiação UV pelo peróxido após a remoção de cor. Nos primeiros minutos da reação, o efluente ainda apresentava coloração intensa, que concorria com outras substâncias na absorção de radiação. Buscou-se continuar o ensaio até se obter valores mínimos de peróxido residual, já que o mesmo pode ser considerado um contaminante se o efluente for lançado num corpo receptor ou mesmo se for encaminhado a tratamento biológico posterior, por se tratar de um oxidante.

FIGURA 21 - ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DO EFLUENTE VERMELHO

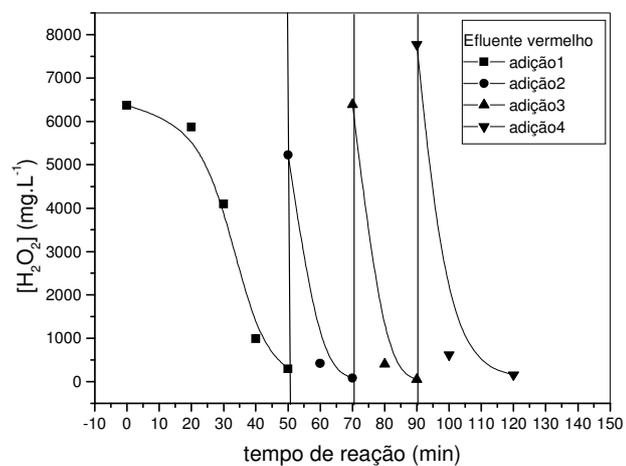


FIGURA 22 - ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DE EFLUENTE AMARELO

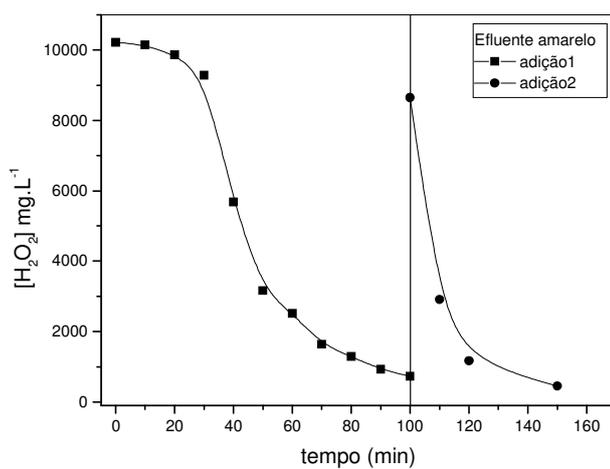
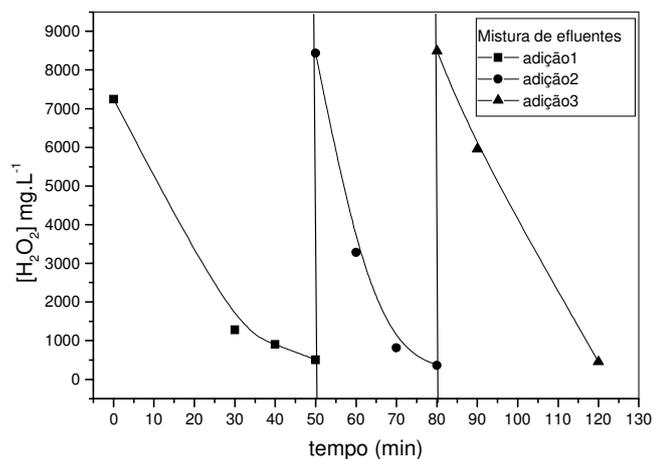


FIGURA 23 - ACOMPANHAMENTO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE TRATAMENTO DE MISTURA DE EFLUENTES



Comparativamente ao tratamento em reator clássico (reator 2), os resultados obtidos no reator cilíndrico (reator 3) foram inferiores em eficiência. Observou-se redução de coloração do efluente vermelho após vinte minutos de reação (Figura 24). A avaliação da redução de cor foi feita utilizando os espectros de absorção para as amostras.

Da mesma forma como observado no tratamento do efluente vermelho, para o efluente amarelo, eficiências inferiores foram obtidas se comparadas àquelas do reator clássico. Para o tratamento do efluente amarelo houve a necessidade de pelo menos 40 minutos de reação para uma melhor redução de cor (Figura 25).

A Figura 26 mostra que para a mistura de efluentes o resultado obtido foi similar.

A redução de eficiência do Reator 3 quando comparado ao Reator 2 pode ser explicada pela relação entre a radiação disponível para a reação e o volume de efluente tratado. Enquanto no caso do reator 2 foram utilizados 125W para o tratamento de 180 mL de efluentes, no caso do reator 3 foram disponibilizados 300W para um volume de 1.000 mL. A razão potência:volume caiu e a concentração de fótons no caso do reator 3 é menor. Além deste fato, como mencionado anteriormente, houve a influência negativa do aumento de temperatura no reator 3, que colaborou para a rápida redução da concentração de peróxido de hidrogênio e conseqüentemente, da eficiência do tratamento.

FIGURA 24 – DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO EM REATOR UMEX UV-LAB® NS

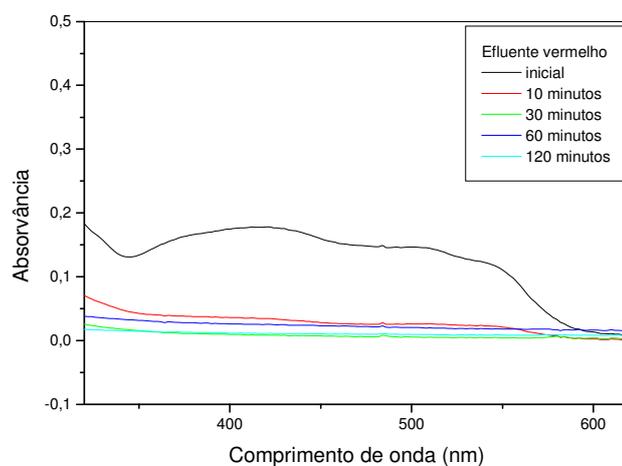


FIGURA 25 – DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE AMARELO EM REATOR UMEX UV-LAB® NS

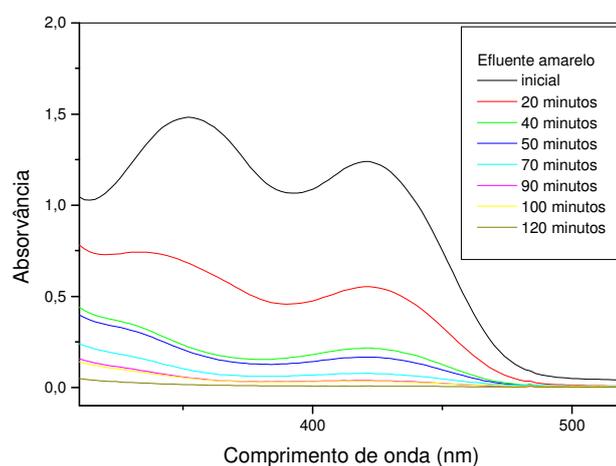
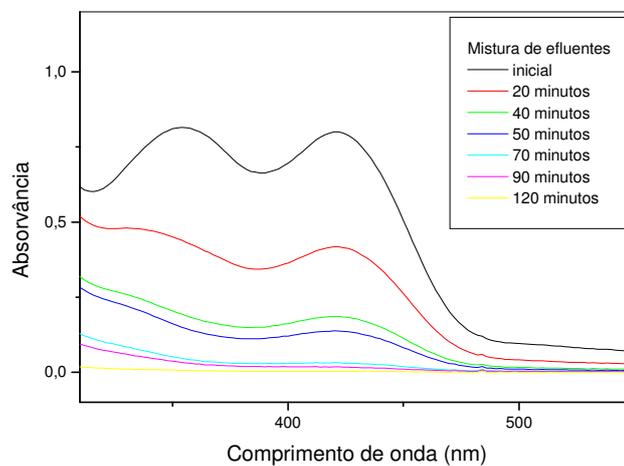
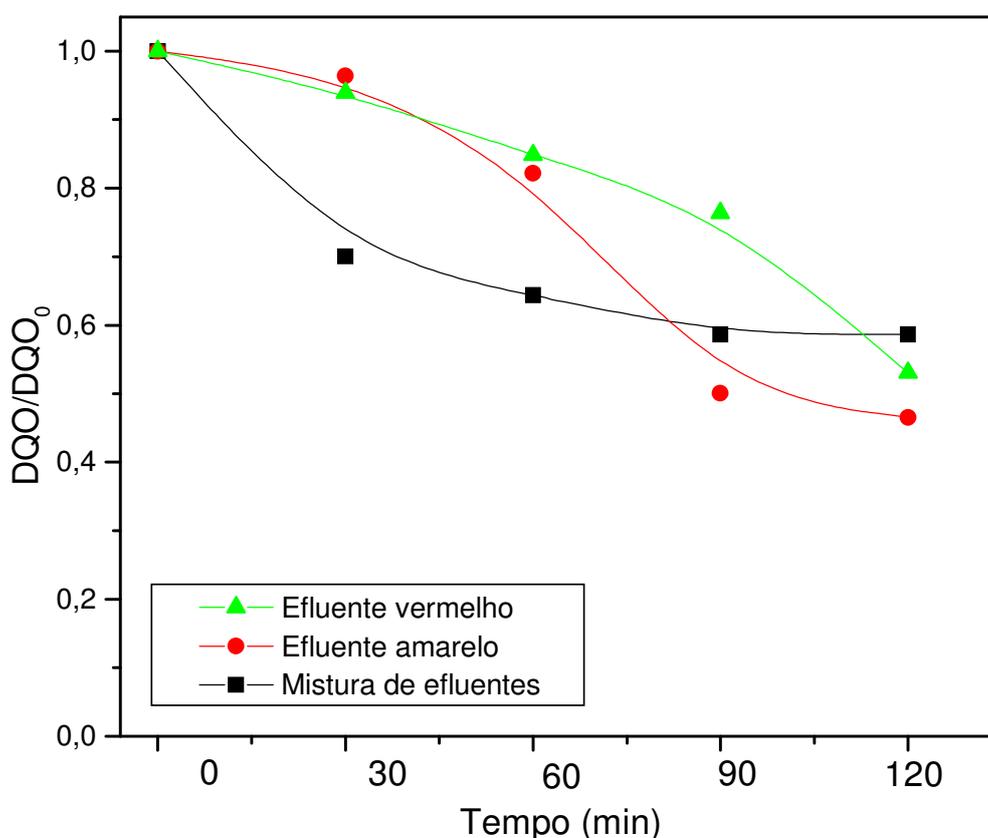


FIGURA 26 – DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE EFLUENTES EM REATOR UMEX UV-LAB® NS



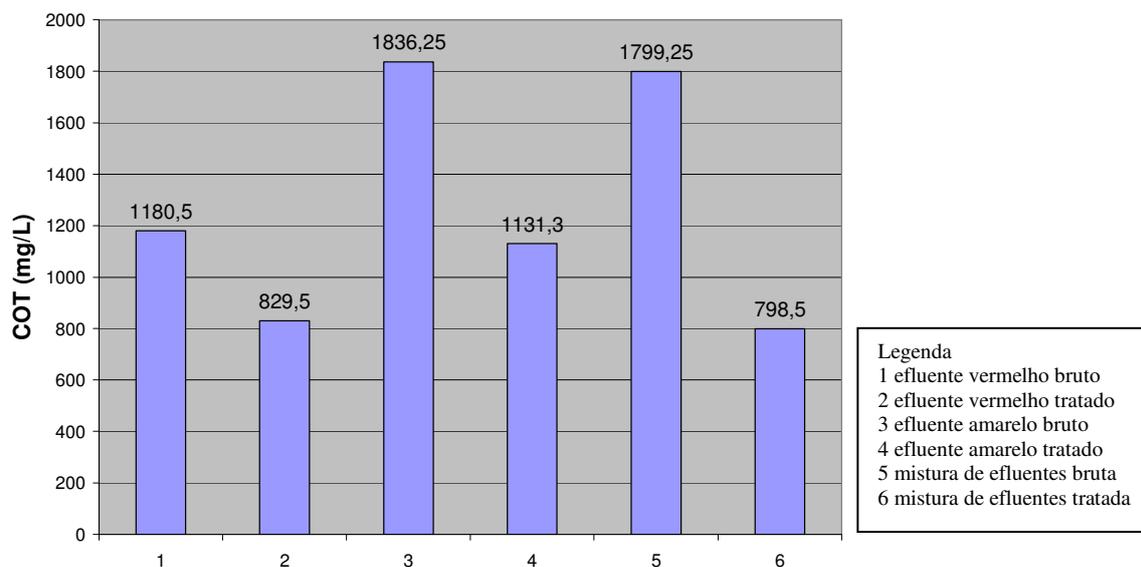
O processo oxidativo foi acompanhado nesta etapa também por análises de DQO. Os resultados são mostrados na Figura 27. Observou-se que a remoção de DQO foi aproximadamente de 50% para todos os efluentes estudados, após 120 minutos de tratamento.

FIGURA 27 – REMOÇÃO DE DQO DE EFLUENTES TRATADOS ME REAOTR UMEX UV-LAB@NS



O processo não pode, entretanto ser considerado ineficiente em termos de remoção de matéria orgânica. Ensaio de Carbono Orgânico Total das amostras brutas e tratadas são apresentados na Figura 28, e mostram que a eficiência de remoção de COT foi de 29,7% para o efluente vermelho, 38,4% para o efluente amarelo e 55,6% para a mistura. Deve-se ressaltar que os resultados de DQO correspondem à DQO total, enquanto os resultados de COT referem-se à parcela solúvel, pois para a análise de COT foi necessário realizar a filtração das amostras.

FIGURA 28 – CARBONO ORGÂNICO TOTAL



Durante o tratamento com o reator UMEX UV-LAB (Reator 3) ficou evidente um aspecto importante relativo ao sistema UV/H₂O₂ que se refere à qualidade do lodo (Figura 29). A observação visual do lodo formado e decantado após o término das reações indica que os corantes não foram destruídos durante o processo, mas que apenas deixaram a fase líquida. Uma caracterização do lodo deverá ser realizada em pesquisas futuras para avaliar sua composição.

FIGURA 29 – DETALHE DOS LODOS FORMADOS APÓS TRATAMENTO DOS EFLUENTES ATRAVÉS DO SISTEMA UV/H₂O₂ UTILIZANDO REATOR UMEX UV-LAB (REATOR 3)

(1)

(2)

(3)

(1) Lodo do efluente vermelho

(2) Lodo do efluente amarelo

(3) Lodo da mistura de efluentes

Com o objetivo de avaliar a eficiência do tratamento oxidativo na remoção de compostos aromáticos foram realizadas análises de cromatografia por permeação em gel (GPC) no comprimento de onda 280 nm, o qual é o comprimento de onda de absorção típico dos compostos aromáticos. Esta avaliação é importante visto que grande número de corantes é composto aromático. Os resultados são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32.

O gráfico da Figura 30 mostra os resultados do efluente vermelho. Para este efluente observam-se quatro picos. O primeiro pico é observado na região relativa a substâncias de massa molar superiores a $35.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Depois de transcorridos 60 minutos de tratamento este pico deixa de aparecer. O segundo pico corresponde a substâncias de massa molar em torno de $24.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Observa-se que a redução deste pico durante os 120 minutos de tratamento é de 300%. O último pico representa as substâncias de massa molar inferior a 100 g.mol^{-1} , as quais são removidas durante o processo de tratamento.

O terceiro pico, de maior intensidade, correspondente a substâncias de massa molar na faixa de 430 a 830 g.mol^{-1} . Nesta faixa houve mudanças nas estruturas nesta faixa durante o tratamento, com redução de intensidade de 93% para substâncias de massa molar 430 g.mol^{-1} , e aumento de 98% para substâncias de massa molar 830 g.mol^{-1} .

No tratamento do efluente amarelo (Figura 31) nota-se que houve redução de intensidade dos três picos existentes. No primeiro, relativo a substâncias de massa molar de aproximadamente $26.000 \text{ g.mol}^{-1}$ houve redução de 94,9% da intensidade. No segundo pico houve redução de 95,8% da intensidade, enquanto que para o pico relativo a substâncias de baixa massa molar a redução observada foi de 83,7%. É interessante observar que a redução destes picos não implicou na formação de novos, o que indica a efetiva degradação das substâncias. O resultado da análise cromatográfica da mistura de efluentes é mostrado na Figura 33. Esta análise determinou apenas dois picos de absorção, o primeiro relativo a substâncias de aproximadamente $22.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e o segundo de substâncias de massa molar próxima a 450 g.mol^{-1} .

FIGURA 30 – GPC DO EFLUENTE VERMELHO TRATADO EM REATOR UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 nm)

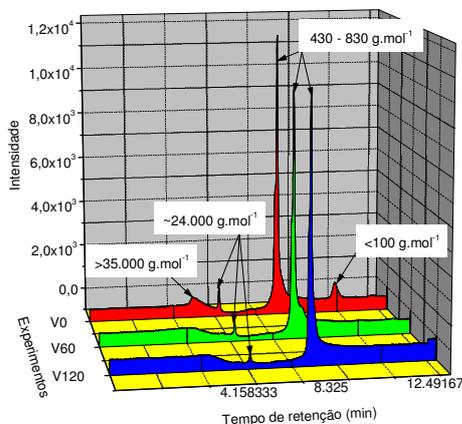


FIGURA 31 – GPC DO EFLUENTE AMARELO TRATADO EM REATOR UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 nm)

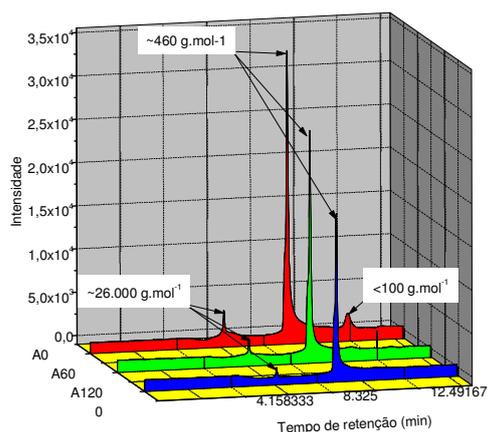
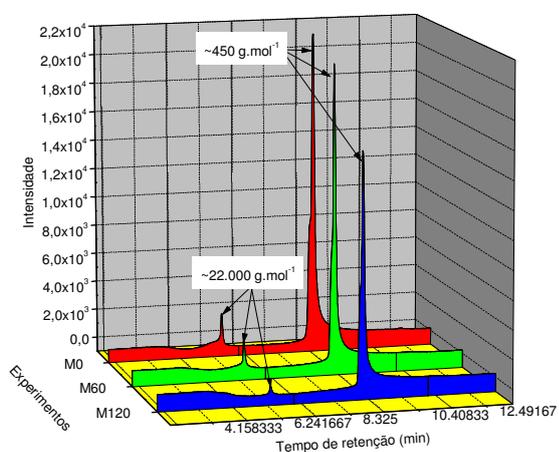


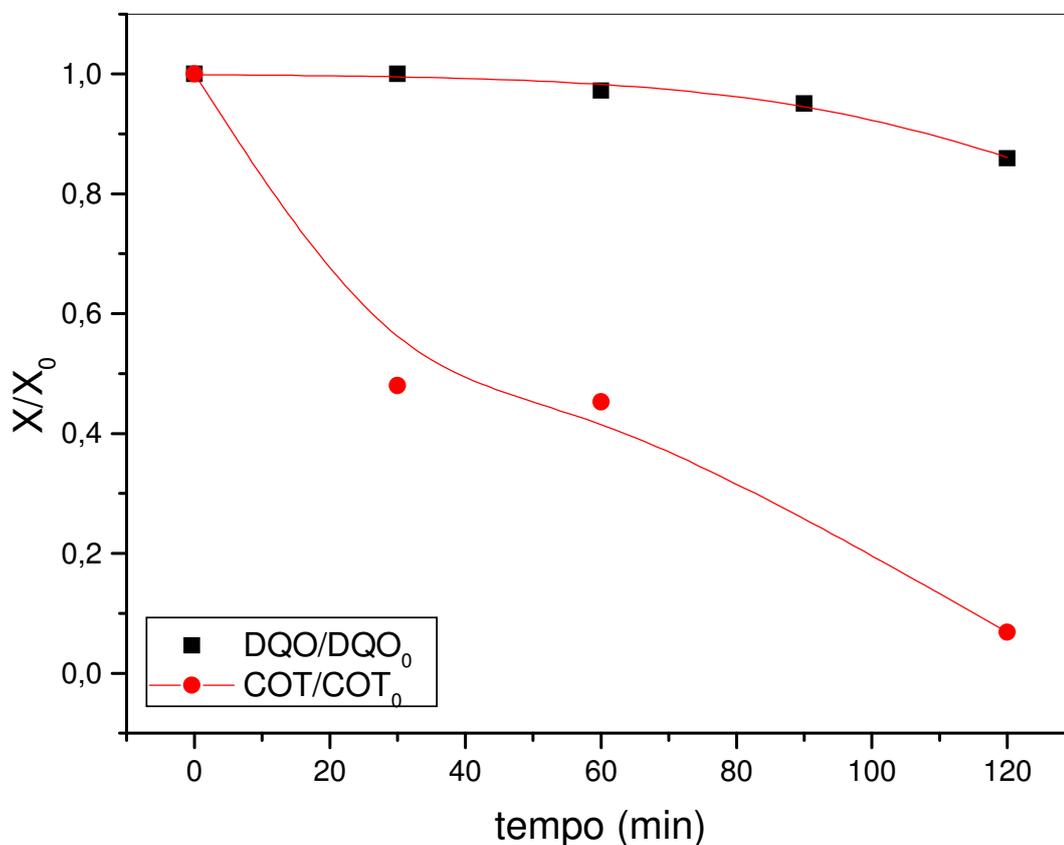
FIGURA 32 – GPC DA MISTURA DE EFLUENTES TRATADA EM REATOR UMEX UV-LAB (DETECTOR UV – 280 nm)



Em relação à matéria orgânica, observou-se remoção de 52% de COT nos primeiros trinta minutos de reação e 93,1 % após transcorridos 120 minutos (Figura 34). Entretanto, a remoção de DQO apresentou eficiência muito baixa, da ordem de 14%. A eficiência foi neste caso menor que a do tratamento realizado com o reator 3, o qual atingiu remoção de DQO de aproximadamente 50%. Estes resultados sugerem que o tratamento é mais eficiente na remoção de material solubilizado. Este fato comprova dados de literatura, que afirmam que o processo UV/H₂O₂ sofre interferência negativa de materiais suspensos no efluente (GOGATE & PANDIT, 2004).

Entretanto, os dados mostram-se bastante conflitantes, visto que se esperava eficiências de remoção de DQO senão iguais, ao menos próximas das obtidas para o COT. Em todos os casos, a concentração elevada de cloretos interferiu significativamente nas análises de DQO. Os resultados obtidos nas análises de DQO foram mostrados para ressaltar a importância de outras técnicas analíticas para se comprovar a eficiência dos processos em estudos quando se analisam amostras cuja composição complexa tende a interferir nos procedimentos de análise. O efeito prejudicial de cloretos pode ter causado impacto também na análise de DBO. Apesar do inóculo ter sido aclimatado à amostra, sabe-se que os cloretos são limitadores do crescimento de bactérias.

FIGURA 34 – REMOÇÃO MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE O TRATAMENTO EM REATOR PILOTO



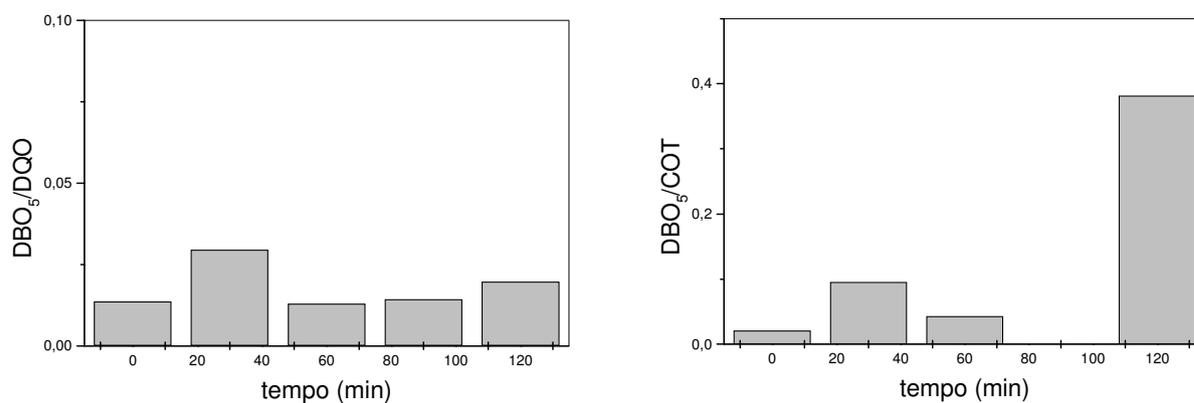
Como o objetivo de avaliar a biodegradabilidade do efluente e sua variação ao longo do tratamento, foram determinadas as relações DBO₅:DQO e DBO₅:COT, como mostra a Figura 35. Observa-se que a biodegradabilidade tem um acréscimo com os primeiros 30 minutos de tratamento. Isto ocorre porque parte das moléculas não biodegradáveis é oxidada, sendo formados compostos mais simples, de melhor degradação biológica. Entretanto, com o avanço do tratamento, os compostos mais simples formados são também degradados, levando a uma redução de biodegradabilidade. Observa-se que há um novo aumento da relação DBO₅:DQO depois de 60 minutos de tratamento, porém não alcançando o valor obtido com 30 minutos de tratamento.

A relação DBO₅:COT não foi determinada aos 90 minutos de reação. Para os

demais pontos observou-se que as tendências de variação de biodegradabilidade se mantêm, porém com visível diferença numérica. Observou-se que a relação $DBO_5:COT$ atinge seu máximo aos 120 minutos de reação. Conforme já citado anteriormente, devido à interferência de cloretos na determinação de DQO, considera-se que os valores mostrados de COT representem mais fielmente o que ocorre durante a reação.

O acréscimo na biodegradabilidade, com a relação $DBO_5:COT$ atingindo um valor de **0,38**, pode indicar a possibilidade de utilização do processo como pré-tratamento do efluente, como etapa anterior a um processo biológico. Neste caso o efluente de tingimento seria agregado aos demais efluentes da empresa, sofrendo diluição, e com isto reduzindo qualquer efeito prejudicial possível dos cloretos.

FIGURA 35 – VARIAÇÃO DAS RELAÇÕES $DBO_5:COT$ E DBO_5/DQO DO EFLUENTE VERMELHO DURANTE O TRATAMENTO NO REATOR PILOTO (REATOR 4)



Em relação ao lodo, observou-se no lodo formado do efluente tratado no reator piloto uma característica visualmente diferente do lodo do reator de bancada, com coloração menos intensa, indicando possivelmente a melhor degradação dos corantes. Esta afirmação só poderá ser confirmada com pesquisas futuras que incluam avaliação dos lodos formados.

FIGURA 36 – LODO OBTIDO APÓS TRATAMENTO DE EFLUENTE VERMELHO EM REATOR PILOTO



6.2.5 Síntese dos trabalhos e avaliação da remoção de cor através do coeficiente DFZ

6.2.5.1 Efluente amarelo

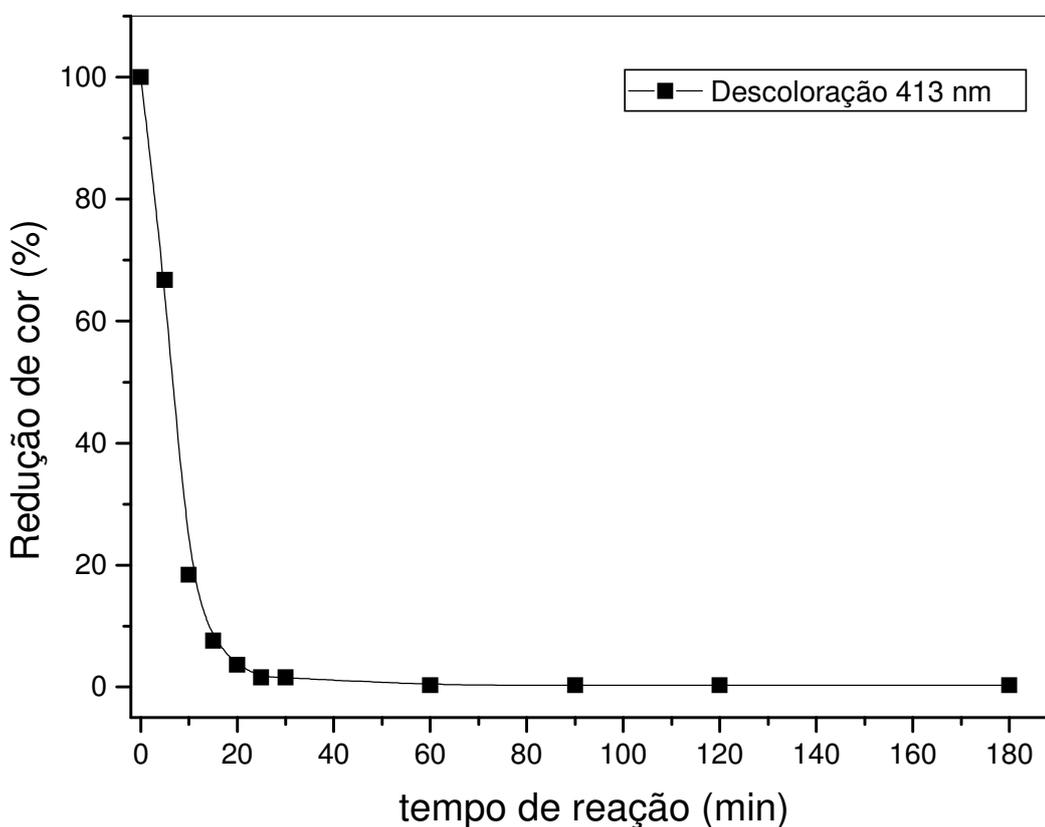
A caracterização do efluente amarelo através de espectro de absorção UV-VIS mostrou que as bandas de absorção características para este efluente se encontram a 349 e 413 nm.

O estudo preliminar avaliou a porcentagem de redução de cor nestes comprimentos de onda e determinou que concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 6.660 mg.L^{-1} deveriam ser utilizadas.

A partir do estudo preliminar foram fixados os níveis mínimo (6.660 mg.L^{-1}) e máximo (16.650 mg.L^{-1}) e um nível intermediário (10.500 mg.L^{-1}) de H_2O_2 para se realizar o planejamento fatorial. No planejamento fatorial, níveis de pH entre 4 e 11 foram fixados e os resultados apontaram como condições otimizadas para o efluente amarelo, valores de pH 4 e concentração de peróxido de 16.650 mg.L^{-1} . Porém, observou-se que valores intermediários de pH e concentração não afetariam consideravelmente a eficiência do sistema. Optou-se, portanto por adotar pH 7,5 e concentração de peróxido 10.500 mg.L^{-1} para o tratamento do efluente amarelo.

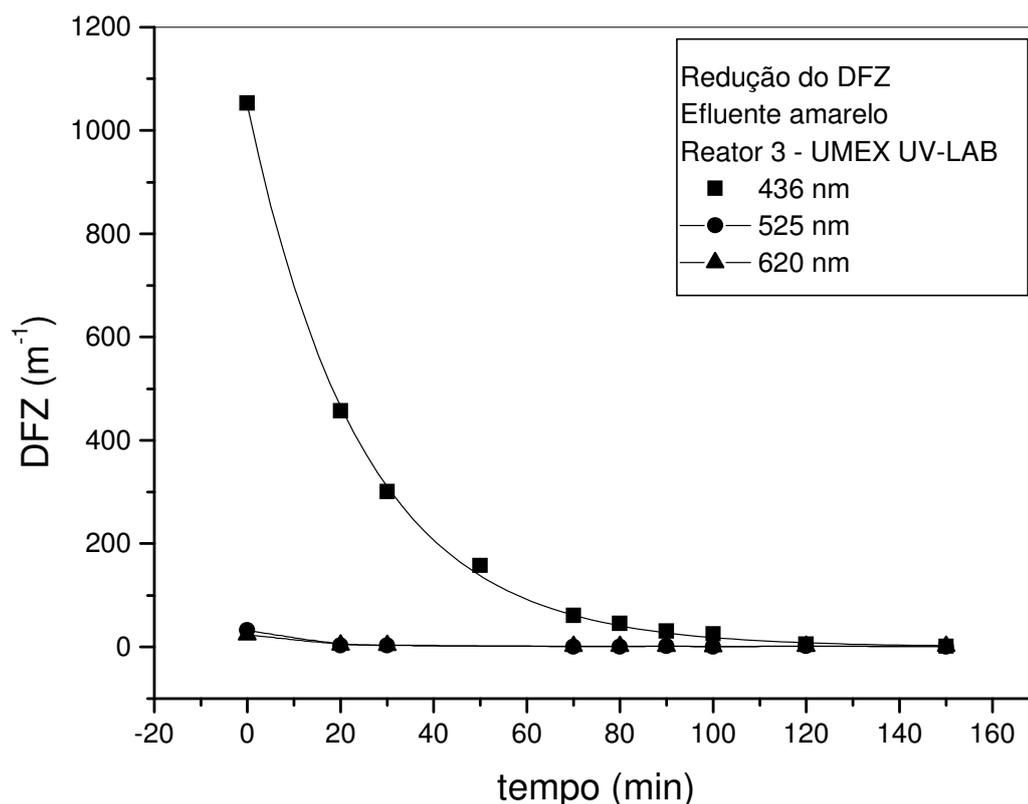
A primeira cinética do efluente amarelo, realizada em reator fotoquímico clássico de 180 mL de capacidade, reator 2, mostrou bons resultados em remoção de cor, como mostra a Figura 37.

FIGURA 37 – DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE AMARELO DURANTE TRATAMENTO NO REATOR 2



A segunda avaliação cinética, realizada em reator de 1000 mL de capacidade (reator 3) apresentou visualmente resultados pouco inferiores àqueles observados no tratamento em reator de 180 mL. A Figura 38 mostra a descoloração deste efluente.

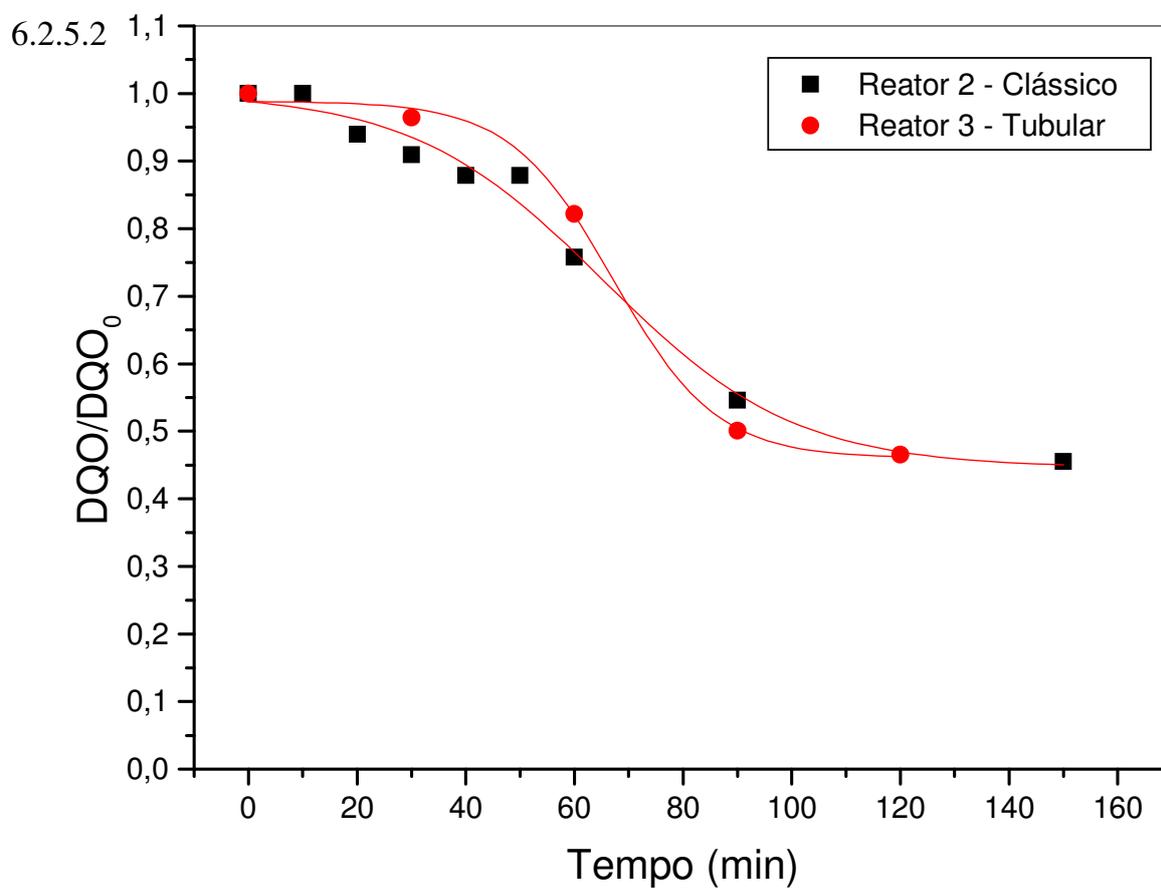
FIGURA 38 – REDUÇÃO DO COEFICIENTE DFZ – 436 nm DO EFLUENTE AMARELO



A descoloração foi avaliada através do coeficiente DFZ para o comprimento de onda de 436 nm, correspondente à cor complementar ou observada, amarela, que é a cor da amostra. A Figura 38 mostra que, utilizando o reator 3, são necessários 120 minutos para que se atinja o padrão de lançamento alemão, de 7 m⁻¹, conforme Tabela 4. Os coeficientes DFZ para 525 e 620 nm não apresentaram variações significativas.

Em relação à matéria orgânica obteve-se 38,4% de remoção de COT durante a segunda cinética. A Figura 39 mostra os resultados de remoção de DQO para os dois reatores utilizados para o tratamento do efluente amarelo. Observam-se resultados bastante próximos para os dois reatores utilizados.

FIGURA 39 – COMPARAÇÃO ENTRE AS REMOÇÕES DE DQO OBTIDAS PARA O EFLUENTE AMARELO EM DIFERENTES REATORES



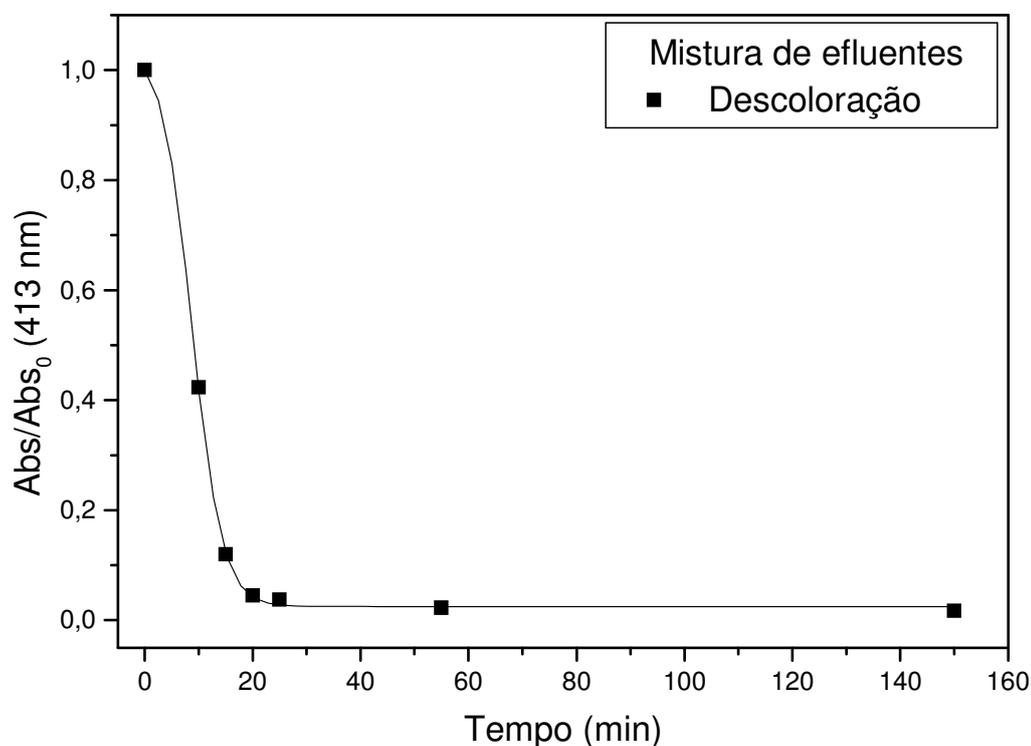
Mistura de efluentes

A caracterização da mistura de efluentes mostrou que a mesma apresenta, em termos de parâmetros físico-químicos, condições intermediárias entre os dois efluentes misturados.

O planejamento fatorial apontou pH 4 e concentração de $3.330 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ como condição ótima para tratamento. Por questões operacionais, optou-se por conduzir as cinéticas com valores de pH mais altos, em torno de 7,5. Esta opção poderia acarretar perdas de eficiência do processo, porém considerou-se a maior facilidade de aplicação prática do tratamento. Como se observou na Figura 19, o tratamento da mistura de efluentes apresentou a pior remoção de DQO no tempo final de reação, por outro lado, esta remoção foi obtida nos 20 primeiros minutos de reação.

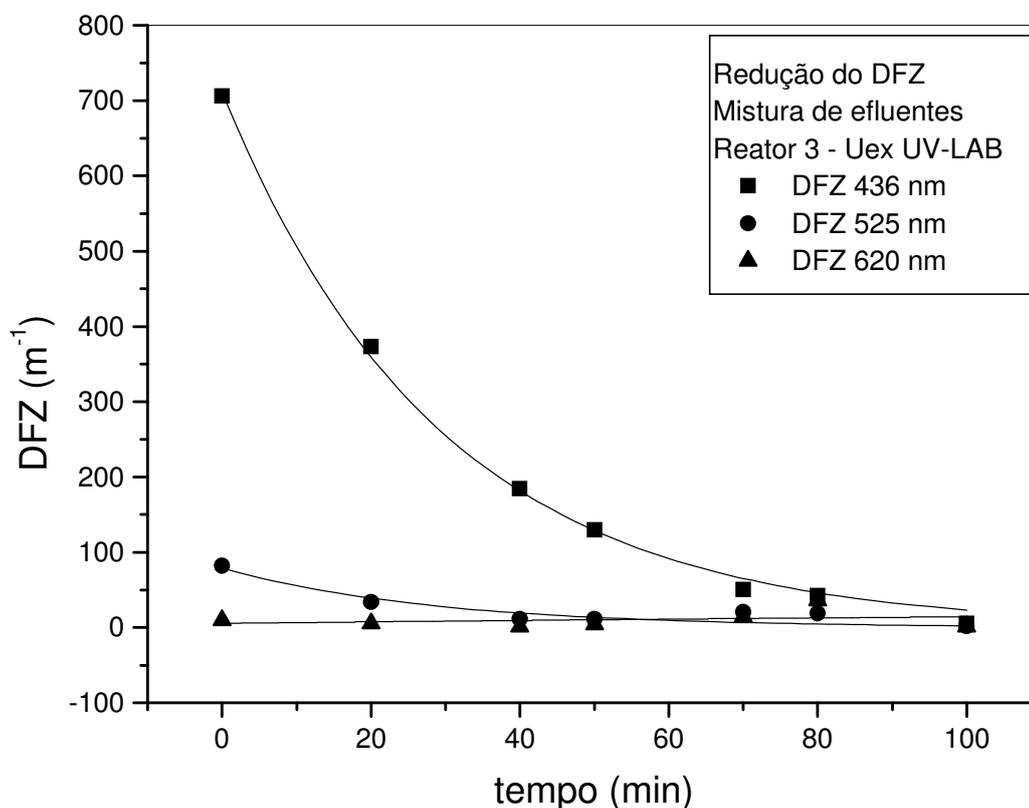
A Figura 40 mostra a descoloração obtida na primeira avaliação cinética da mistura de efluentes.

FIGURA 40 – DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE EFLUENTES DURANTE O TRATAMENTO NO REATOR 2



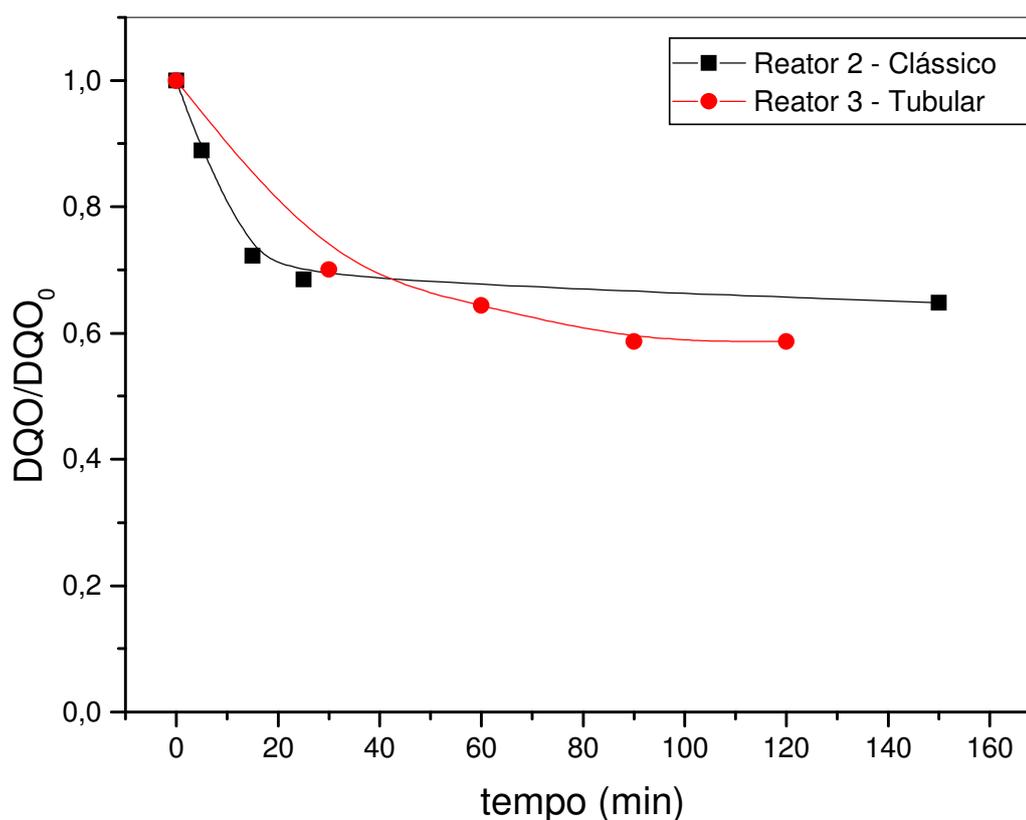
A Figura 41 mostra a redução de cor através dos coeficientes DFZ para 436 nm e 525 nm para a mistura de efluentes, já que a variação em 620 nm foi insignificante. Através da observação do gráfico conclui-se que a maior contribuição para a cor é dada pelo efluente amarelo, apesar de a sensação visual da mistura de efluentes ser de que o tom vermelho predomina. O fato da maior influência do amarelo pode ser explicado pela própria composição dos banhos de tingimento. Considerando que a concentração de corantes nos efluentes seja mesma dos banhos, o que é uma aproximação, pode-se concluir que o teor de corantes amarelos na mistura será pelo menos cinco vezes superior ao teor de corantes vermelhos. Desta forma, a presença do efluente de mais difícil tratamento prejudica a tratabilidade do efluente mais facilmente degradável pela ação do UV/H₂O₂. A mistura de efluentes atinge o padrão de lançamento alemão para os dois comprimentos de onda considerados, somente depois de 100 minutos de reação.

FIGURA 41 – REDUÇÃO DE COR MISTURA DE EFLUENTES – COEFICIENTE DFZ 436 nm E 525 nm



Em relação à matéria orgânica obteve-se 55,6% de remoção de COT durante a segunda cinética. A Figura 42 mostra os resultados de remoção de DQO para os dois reatores utilizados para o tratamento da mistura de efluentes.

FIGURA 42 – COMPARAÇÃO ENTRE AS REMOÇÕES DE DQO OBTIDAS PARA A MISTURA DE EFLUENTES EM DIFERENTES REATORES



Os resultados de DQO mostram que se obteve maiores remoções no tratamento do reator 3 após 120 minutos de reação.

6.2.5.3 Efluente vermelho

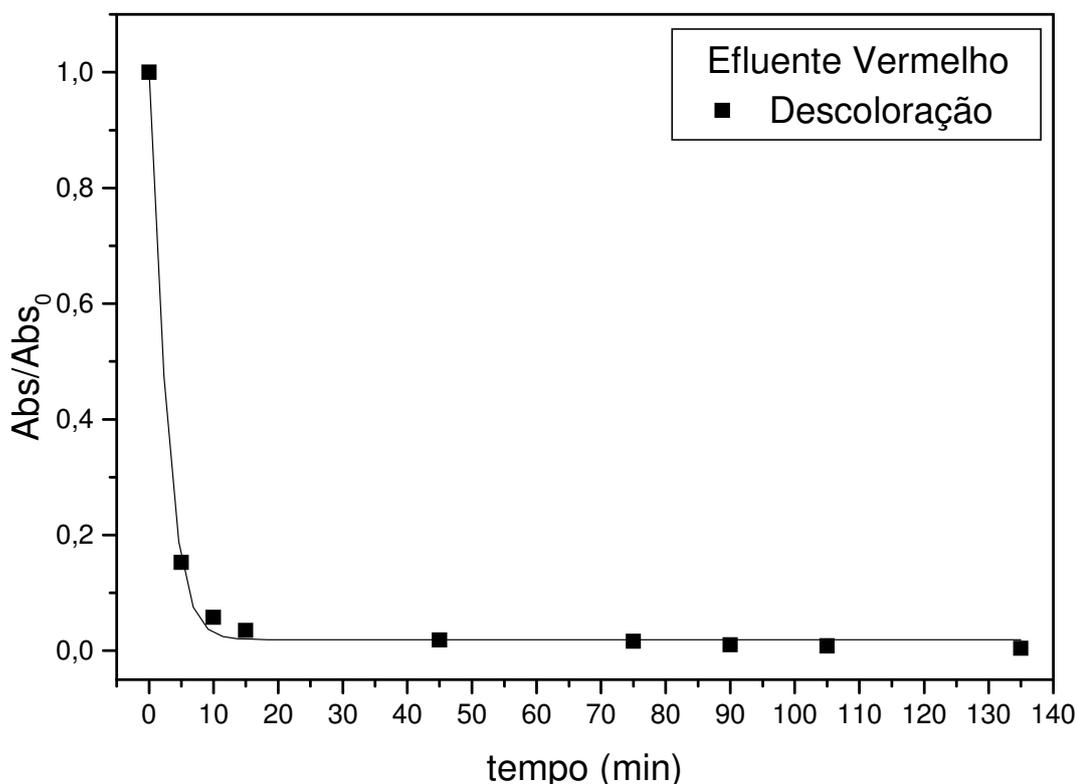
O efluente vermelho foi o mais extensamente estudado devido a sua disponibilidade no momento da coleta das amostras. Além dos testes realizados nos reatores de bancada de 180 e 1000 mL, foi realizado para o efluente vermelho teste em

reator piloto com capacidade de 50 L.

O estudo preliminar indicou que concentrações entre 3330 e 9.990 mg $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ eram indicadas para o tratamento do efluente vermelho. A otimização do processo através de planejamento fatorial apontou as condições ótimas como sendo pH 4 e peróxido em concentração de 3.330 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mas mostrou que valores de pH em torno da neutralidade, aliados a concentrações de peróxido intermediárias, de 6.660 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, atingiram também boas eficiências. As avaliações cinéticas foram conduzidas utilizando estes valores intermediários.

O efluente vermelho apresentou os melhores resultados de descoloração na primeira avaliação cinética, quando a mesma foi medida em função da redução de absorbância no comprimento de onda de 422 nm.

FIGURA 43 – DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE VERMELHO DURANTE TRATAMENTO NO REATOR 2



A redução de cor foi avaliada na segunda cinética, no reator 3, e no tratamento em reator piloto (reator 4) através da redução do DFZ a 436 e 525 nm. Para

o comprimento de onda 620 nm a variação foi insignificante. A Figura 45 mostra os gráficos comparativos entre as reduções de cor no efluente vermelho nos tratamentos em reator de bancada e piloto. Observou-se que para ambos os comprimentos de onda, no reator de bancada o efluente atinge o padrão de lançamento alemão (Tabela 4) depois de cerca de 30 minutos, enquanto que no reator piloto este padrão só é atingido aos 60 minutos de reação.

Este fato é explicado pela diferença entre o tempo de exposição efetiva do efluente à radiação ultravioleta se comparados os reatores de bancada e o piloto. Enquanto no reator de bancada toda a alíquota tratada ficava em permanente exposição à radiação ultravioleta, no reator piloto, por haver recirculação, este tempo é reduzido. A relação entre potência e volume tratado se mantém nos dois casos, portanto o tempo de irradiação é o fator de impacto negativo para o tratamento utilizando o reator piloto.

A remoção de matéria orgânica foi avaliada pelos parâmetros de COT, DQO e DBO₅ para o efluente vermelho. A remoção de COT obtida após 120 minutos em reator piloto (4) foi de 93,1%, enquanto no reator de bancada (3) a eficiência foi de apenas 29,7%. A remoção de DQO alcançada nos três reatores testados é ilustrada na Figura 45.

FIGURA 44 - COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIAS DOS REATORES DE BANCADA (REATOR 3) E PILOTO (REATOR 4) NA REDUÇÃO DE COR DE EFLUENTE VERMELHO

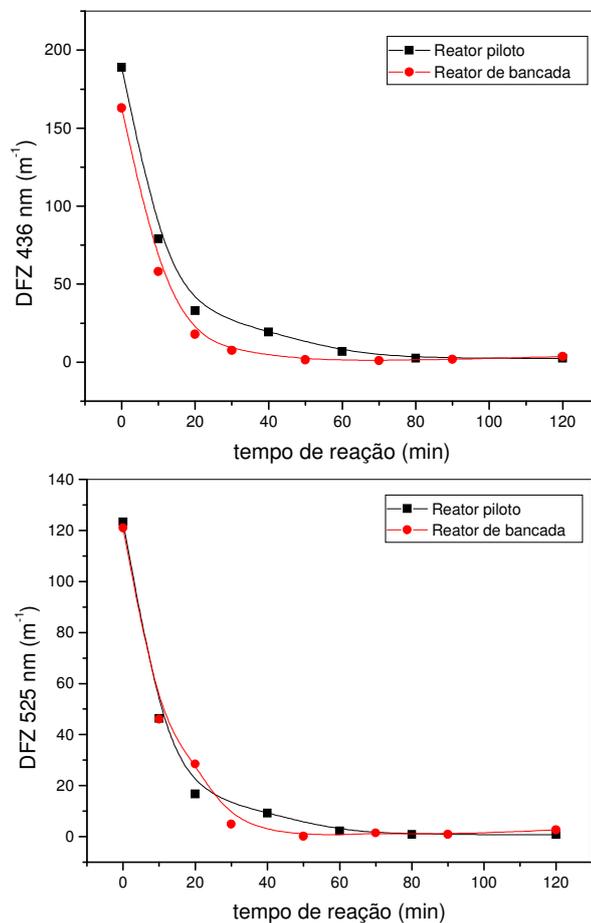
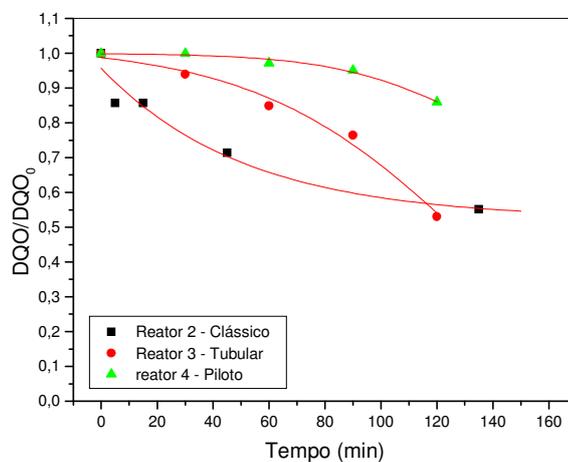


FIGURA 45 – COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIAS DE REATORES DE BANCADA E PILOTO EM FUNÇÃO DA REMOÇÃO DE DQO



6.2.6 Comparação entre os resultados obtidos e os padrões de lançamento e de qualidade de água para reúso

O quadro 5 mostra uma comparação entre os valores obtidos no tratamento e os padrões de lançamento para cor, DBO₅ e DQO segundo a regulamentação alemã para indústria têxtil. Foram comparados os valores finais obtidos nos efluentes após 120 minutos de reação. Observa-se que os efluentes atingiram o padrão de lançamento com relação à cor, entretanto o tratamento não foi eficiente na remoção de DBO e DQO até o limite estabelecido. Estes resultados indicam que o tratamento estudado não poderia ser aplicado como única etapa de tratamento dos efluentes, sendo possível sua utilização como pré-tratamento, em etapa anterior a um processo biológico.

QUADRO 5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS PADRÕES DE LANÇAMENTO

Parâmetro	Unidade	Padrão de lançamento alemão ⁽¹⁾	Reator de bancada			Reator piloto
			Reator 3			Reator 4
			Efluente Vermelho	Efluente Amarelo	Mistura de Efluentes	Efluente Vermelho
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	160	906	840	1058	1.573
DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	25	-	-	-	31
DFZ a 436 nm	m ⁻¹	7	3,6	1,7	5,5	2,4
DFZ a 525 nm	m ⁻¹	5	2,6	0,8	1,6	0,7
DFZ a 620 nm	m ⁻¹	3	1,5	1,1	1,3	0,6

(1) Anhang 38 Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV

Com relação aos parâmetros para reúso listados na Tabela 5, e considerando apenas a cor como parâmetro de qualidade, observou-se que no tempo final de reação o tratamento se obteve redução suficiente para considerar o efluente próprio para reutilização dentro do processo. O mesmo não ocorreu com o parâmetro de DQO, como mostra o quadro 6.

QUADRO 6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA BENEFICIAMENTO TÊXTIL

Parâmetro	Unidade	Parâmetros de qualidade			Reator de bancada Reator 3			Reator piloto Reator 4
		WAHL et al., 1995	WIRTH, 1981	SCHÄEFER, 1992	Efluente vermelho	Efluente amarelo	Mistura de efluentes	Efluente Vermelho
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	20			906	840	1058	1.573
Cor: Impressão visual	-	-	incolor	-	incolor	incolor	Incolor	Incolor
Abs a 436 nm	-	-	<0,1	<0,05	0,036	0,053	0,055	0,024
Abs a 525 nm	-	-	<0,1	<0,05	0,026	0,011	0,016	0,007
Abs a 620 nm	-	-	<0,1	<0,05	0,015	0,013	0,013	0,006

Adaptado de MENZEL & BOCK, 2003

6.2.7 Resumo dos trabalhos

A Tabela 17 mostra o resumo dos resultados obtidos. O reator UMEX ativado por microondas (Reator 1) foi utilizado somente na otimização do processo. A remoção de COT foi acompanhada apenas durante o tratamento com os reatores 3 e 4.

TABELA 17 – RESUMO DOS TRABALHOS

EFLUENTE	CONDIÇÕES APLICADAS	REATOR	DESCOLORAÇÃO > 95%	REMOÇÃO DE COT > 90%
Vermelho	pH 7,5; H ₂ O ₂ 6.660 mg.L ⁻¹	Reator 2	10 minutos	-
		Reator 3	30 minutos	>120 minutos
		Reator 4	60 minutos	120 minutos
Amarelo	pH 7,5; H ₂ O ₂ 10.500 mg.L ⁻¹	Reator 2	20 minutos	-
		Reator 3	70 minutos	>120 minutos
Mistura	pH 7,5; H ₂ O ₂ 6.660 mg.L ⁻¹	Reator 2	20 minutos	-
		Reator 3	70 minutos	>120 minutos

Além dos efluentes reativos, que foram objeto deste estudo, dois outros tipos de efluente são gerados nos processos de tingimento da tinturaria industrial. São eles, efluentes de tingimento com pigmentos e efluentes de tingimento com corantes sulfurosos. Apesar de não ser alvo do interesse específico desta pesquisa, os efluentes citados passaram por uma avaliação prévia, cujos resultados são apresentados a seguir.

a) Os corantes ricos em enxofre são notadamente problemáticos em termos de

tratabilidade. Apesar de ser possível um tratamento físico-químico deste tipo de efluente, constata-se que a eficiência de remoção da é inferior e que o lodo obtido é concentrado em compostos de enxofre. O processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta foi testado em amostras de efluente de tingimento contendo corantes sulfurosos. Dos diversos POAs testados UV/H₂O₂, Fenton e Foto-Fenton os resultados são foram satisfatórios. De fato não houve redução de cor perceptível mesmo a concentrações elevadas de oxidante. Além disso, foi observada a formação de quantidades de gás sulfídrico, o qual em baixas concentrações gera odor desagradável, além de ser extremamente tóxico a altas concentrações, o que inviabiliza a utilização desses processos.

- b) Os pigmentos apresentam-se como sólidos insolúveis em meio aquoso, portanto o efluente contendo pigmentos tem como característica ter a coloração concentrada na fase sólida. Devido a esta característica um tratamento físico-químico simples atinge bons resultados em termos de descoloração do efluente líquido. O pigmento entretanto segue intacto no lodo e os testes envolvendo processos oxidativos avançados tomam um caráter diverso daquele aplicado aos corantes reativos. Para estudos futuros propõe-se realizar a avaliação de tratabilidade do lodo utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton. Os estudos deverão partir do princípio que um efluente tratado físico-quimicamente com sulfato ferroso terá um residual significativo de ferro no lodo. Ao adicionar peróxido de hidrogênio e expor este lodo a luz visível deve-se obter a redução das espécies coloridas.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os processos de tratamento de efluentes têm importância evidente e continuarão sendo necessários enquanto houver geração deste tipo de resíduos. Entretanto deve-se priorizar a redução da geração e quando possível, a eliminação da fonte poluidora. A utilização de corantes menos agressivos e mais facilmente degradáveis é uma possibilidade a ser avaliada no processo industrial. A utilização de corantes adequados, mesmo que com custo superior, poderá evitar investimentos em sistema de tratamento que induzem a significativos custos de operação e manutenção. Os corantes a serem evitados são aqueles do grupo Azo, os que apresentem metais em sua composição e os sulfurosos. Estes corantes são mais tóxicos para o corpo hídrico receptor e de mais difícil degradação no sistema de tratamento.

No contexto dos resultados obtidos por esta pesquisa pode-se sumarizar:

a) Dos efluentes pesquisados, o vermelho foi o que melhor respondeu ao tratamento oxidativo UV/H₂O₂. As condições de reação de pH 7,5 e concentração de peróxido de 6.660 mg.L⁻¹ permitiram a redução de cor superior a 95% após 10 minutos no reator 2, 30 minutos no reator 3 e 60 minutos no reator 4. A concentração de fótons disponível em cada reator é diferente, maior no reator 2, o que explica a diferença de eficiência alcançada.

b) O efluente de tingimento com corante amarelo, tratado nas mesmas condições de pH 7,5 e concentração de peróxido de hidrogênio 10.500 mg.L⁻¹ teve coloração reduzida em 95% após 20 minutos no reator 2 e após 70 minutos no reator 3.

c) A mistura de efluentes foi tratada nas mesmas condições do efluente vermelho, porém os resultados obtidos não foram os mesmos. Obteve-se redução de coloração superior a 95% para a mistura após 20 minutos no reator 2 e após 70 minutos no reator 3.

d) Os resultados obtidos indicam que todos os efluentes tratados pelo processo oxidativo UV/H₂O₂ atingiram o padrão de lançamento alemão, estabelecido através da ANHANG 38 para o parâmetro cor medido em valores de coeficiente DFZ,

entretanto os resultados de DBO e DQO não atingiram os máximos estabelecidos, que são de 25 e 160 mgO₂.L⁻¹, respectivamente.

e) A cor dos efluentes foi reduzida através do POA UV/H₂O₂ a níveis aceitáveis para reúso, conforme literatura pesquisada (MENZEL & BOCK, 2003), porém os valores de DQO permaneceram ainda bastante elevados, acima de 800 mg.L⁻¹ para todos os efluentes, sendo o valor máximo aceitável de 20 mg.L⁻¹.

f) A quantificação do teor de matéria orgânica é de extrema importância para um acompanhamento mais completo do processo oxidativo. A determinação de DQO foi realizada por se tratar de um parâmetro comum e amplamente utilizado no controle de estações de tratamento de efluentes e como parâmetro de lançamento. Para os efluentes pesquisados, as eficiências de remoção de DQO foram de no máximo 60%, mesmo após 120 minutos de reação. Constatou-se, entretanto, que para os efluentes de tingimento pesquisados, a DQO não é o parâmetro mais indicado, devido à alta concentração de cloretos. Sugere-se, para pesquisas futuras, utilizar a análise de COT para a quantificação do material orgânico, visto que este parâmetro não sofre a interferência dos cloretos, como é o caso da DQO. Análises de COT realizadas em amostras tratadas no reator 3 apontaram eficiências de até 55%. No tratamento do efluente vermelho, no reator 4, foi possível realizar o acompanhamento do processo, podendo-se observar que remoções mais altas, de 93,1% após 120 minutos de reação.

O acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio é essencial durante o tratamento fotoquímico UV/H₂O₂. Durante os trabalhos realizados, devido às colorações dos efluentes, bastante próximas da coloração desenvolvida pelo metavanadato de amônio na reação característica do procedimento utilizado, a leitura realizada em espectrofotômetro sofreu interferências. Estas interferências foram eliminadas adotando-se como branco o efluente sem adição de metavanadato de amônio. Portanto, em trabalhos futuros, sugere-se a realização da quantificação de peróxido em todas as fases da pesquisa, levando-se em consideração a questão da interferência da coloração da amostra.

O reator piloto é, entre os reatores utilizados nesta pesquisa, o que melhor

representa as condições de tratamento em escala real. Os resultados apontaram que em termos de redução de cor, o sistema piloto não reproduziu os resultados obtidos no reator clássico, o mesmo tendo ocorrido com relação a DQO. No entanto, a remoção de COT foi expressiva, chegando a 93,1%. A comparação entre potência e volume tratado em cada um dos reatores sugere que as condições utilizadas no reator fotoquímico são inviáveis em grande escala, porém, aspectos relacionados à hidráulica dos reatores devem ser mais explorados, bem como questões relativas aos custos de energia envolvidos nos processos.

Com relação à formação de lodos, grandes volumes não são formados após o tratamento através do processo fotoquímico UV/H₂O₂. Entretanto, uma caracterização do lodo formado mostra-se importante, devido à necessidade de disposição. Um lodo mineralizado com baixas concentrações de contaminantes deverá ter disposição facilitada e o volume reduzido leva à redução dos custos de disposição.

A toxicidade é um aspecto importante quando se discutem processos oxidativos avançados. Nesta pesquisa não foram realizados ensaios específicos de toxicidade, porém a possibilidade de realização do ensaio de DBO indica que a cultura de microrganismos apresentou resistência ao efluente tratado. Ensaios específicos, porém, são recomendados.

Os estudos efetuados permitem concluir que o processo oxidativo UV/H₂O₂ é eficaz na redução de coloração, porém mostram que o processo não deverá ser utilizado isoladamente, como única etapa de tratamento, já que não atinge níveis suficientemente baixos para lançamento ou para reúso.

O processo pode ser utilizado como pré-tratamento para um sistema biológico, visto que a etapa de oxidação melhora a biodegradabilidade do efluente. Para este fim, não será necessário um tempo de reação alto como 120 minutos, assim como não seriam necessárias adições múltiplas de oxidante. No reator piloto, que é o que melhor representa os reatores utilizados comercialmente, atingiu-se redução superior a 98% de cor e 52% COT aos 30 minutos de reação. Ao se considerar esta hipótese deve-se avaliar o efeito de cloretos sobre a tratabilidade biológica do efluente.

Pode-se em estudos posteriores avaliar a resposta do processo a efluentes não segregados, ou seja, avaliar a eficiência do processo no efluente total da empresa, onde se misturam as águas de enxágüe e engomagem, por exemplo. Esta possibilidade não foi considerada neste trabalho devido ao regime descontínuo de geração de efluentes de tingimento. Adicionalmente, verificou-se na tinturaria em questão, que os volumes de outros efluentes, principalmente os de enxágüe, são em tal magnitude maiores que os efluentes de tingimento, que os últimos passam por grande diluição, inviabilizando por vezes a identificação da cor no efluente bruto.

Considerando que a tendência das empresas de todos os setores é de minimizar a utilização de água, possivelmente esta condição de diluição deverá ser reduzida no futuro, tornando o efluente mais concentrado e com cor mais pronunciada.

A possibilidade de se utilizar o tratamento como polimento de um tratamento convencional também deverá ser explorada, porém a questão de diluição deverá ser considerada.

8 REFERÊNCIAS

ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2003.

ANHANG 38, Allgemeinen Rahmen Abwasser VwV. Disponível em <<http://www.gtz.de/uvp/publika/English/vol248.htm#3.%20Notes%20on%20the%20analysis%20and%20evaluation%20of%20environmental%20impacts/>>. Acesso em 03/06/2004.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AWWA,

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3, p.4-6, jul-dez 1998..

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

BURKINSHAW, S.M.; GOTSPOULOS, A. The pre-treatment of cotton to enhance its dyeability – sulphur dyes. **Dyes and Pigments**, v. 32, n. 4, p. 209-228, 1996.

CETESB. Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria têxtil. São Paulo.

DIN EN ISO 7887: 1994. Water Quality – Examination and determination of Colour.

EDWARDS, J.C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater**. Blackburg, 2000. 56 f. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University.

FIGAWA. Comunicado Técnico 19/1997. **Processos de Oxidação por via úmida ativada para eliminação de substâncias persistentes contidas na água e em efluentes**. Disponível em <http://www.umex.de/umex_bra/word%20frame%20bra/Nass_ox/FIGAWA-97-Oxid.pdf>. Acesso em 04/04/2003.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-75, 2000.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, n.5, p. 781-786, 1999.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos da Física**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1991.

KAO, C.M.; CHOU, M.S.; FANG, W.L.; LIU, B.W.; HUANG, B.R. regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. **Chemosphere**, v. 44, p. 1055-1063, 2001.

KANG, S-F.; LIAO, C-H.; HUNG, H-P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B65, p. 317-333, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 01, 78-82, 2002.

KWOK, Y.K.; WONG, H.Y.; LAU, K.W. Pricing algorithms of multivariate path dependent options. **Journal Complexity**, v.17, p.773, 2001.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v.89, p. 175-184, 2001.

MARMAGNE, O; COSTE, C. Color Removal from textile plant effluents. **American Dyestuff Reporter**, p. 15-21, abr. 1996.

MARTINS, G.B.H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. Disponível em < <http://www.eps.ufsc.br/disserta97/geruza/cap3.htm> >. Acesso em 10/11/2003.

MENZEL, U.; BOCK, D. **Tratamento de Efluentes Industriais**. Apostila do curso ministrado pela Universität Stuttgart. Curitiba: 2003.

MORAES, S.G.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.S.P., NETO, J.A.G., JARDIM, W.F. ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processos de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química nova**, v.24, p.188, 2001.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

PAWLOWSKI, U. **Minimização de Resíduos**. Notas de aula da disciplina de Tecnologia Limpa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba: 2003.

QUÍMICA dos corantes. Disponível em: <<http://members.tripod.com/alkimia/corantes.htm>> Acesso em 04 abr. 2003.

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

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v.64, p.217-222, 2005.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Curitiba, 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

TECNOTRATER. Site do grupo de estudos sobre tratamentos oxidativos avançados. Disponível em <<http://www.quimica.ufpr.br/~tecnorat/reatores.htm>>. Acesso em 08/11/04.

TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 9-16, 1996.

VALDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VESTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. V.72, p.289-302, 1998.

WOERNER, D.L. Membrane Technology in textile Operations. **Koch Membrane Systems**, institutional technical paper. Wilmington: 2003.

ZANONI, M.V.B; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v.29, n.174, p.61-64, ago. 2001.