



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PosENQ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**  
**LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa**  
**LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas**  
**Químicos**

**LAB**MASSA  
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

**OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DE ÁGUAS**  
**RESIDUÁRIAS TÊXTEIS VISANDO**  
**O REÚSO NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Márcia Michele Fialho Farias Salim

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza; Dr. Petrick Anderson Soares

Florianópolis, SC

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Salim, Márcia Michele Fialho Farias

Oxidação Fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de Águas Residuárias Têxteis Visando o Reúso no Beneficiamento Têxtil / Márcia Michele Fialho Farias Salim ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientador, Petrick Anderson Soares – Florianópolis, SC, 2017.

190 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Águas Residuárias Têxteis. 3. UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 4. Biodegradabilidade. 5. Remoção de Cor. I. De Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson. II. De Souza, Antônio Augusto Ulson. III. Soares, Petrick Anderson. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

**Oxidação Fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de Águas Residuárias Têxteis  
Visando o Reúso no Beneficiamento Têxtil**

por

**Márcia Michele Fialho Farias Salim**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
**orientadora**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**coorientador**

---

Prof. Dr. Petrick Anderson Soares  
**coorientador**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
**coordenadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Claudia Sayer

---

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

---

Dr. Sérgio Yesid Gómez González

---

Prof. Dr. Joel Dias da Silva

---

Prof. Dr. Erasmo Mancusi

**Florianópolis, 12 de maio de 2017.**

*A Tolstoi e Nelson Mandela, seres humanos  
iluminados que emanavam muito amor em suas  
atitudes sempre em prol da humanidade.  
Inspirações para mim.*

*Aos meus pais, Fernando e Naula, pela vida,  
dedicação contínua, exemplo a ser seguido e amor  
incondicional. A meu marido, Kalil Salim, um  
companheiro para a eternidade.*

*Aos meus amigos Ângela, Vódice e Luís, pela  
força contínua na elaboração deste trabalho e  
carinho genuíno.*

*Ao professor Petrick, um ser humano especial.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PósENQ, pelo suporte físico e acadêmico, assim como, pelos recursos financeiros para a realização deste trabalho.

Aos laboratórios LABSIN/LABMASSA, pertencentes ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, pela infraestrutura laboratorial que propiciou o desenvolvimento desta pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro, concedido através da minha bolsa de doutorado.

À orientadora professora Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e aos Coorientadores: Professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e professor Dr. Petrick Anderson Soares, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e pelo conhecimento/sabedoria compartilhados para o desenvolvimento da mesma.

Às empresas têxteis, que possibilitaram a realização deste trabalho com águas residuárias têxteis reais.

À Banca Examinadora, pelo conhecimento e tempo empregado para contribuir com a melhoria desta pesquisa.

Ao Edevilson Silva, secretário do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo seu profissionalismo exercido com dedicação e simpatia excepcionais. Além disso, agradeço pela assistência na formatação do presente documento.

À colega de trabalho Aline Novack, por todo companheirismo e aprendizados envolvidos na elaboração da primeira parte desta tese.

À Ângela Medeiros, uma profissional admirável, uma amiga encantadora e braço direito no desenvolvimento da segunda parte da tese: o reúso das águas residuárias têxteis no beneficiamento têxtil.

Ao Luís, Vódice e Heloísa Brandão, por todo auxílio técnico e, especialmente, por serem pessoas admiráveis e grandes companheiros de trabalho.

Aos amigos/colegas de trabalho: Raquel, Édipo, Priscila, Cecília, Carlos, Tarcísio, Luís e Vódice, que por muitas vezes fizeram-me companhia até muito tarde para eu não trabalhar sozinha.

Ao Carlos Rafael, pela companhia na semana do natal e na última semana de 2016, passou as férias auxiliando-me na parte final de minha pesquisa. Além disso, agradeço por toda parceria durante todos meus anos de doutorado.

Às amigas Sarah, Ana e Michaela por todos os momentos inesquecíveis.

À Tamires, pela parceria nas análises da água residuária têxtil- C (ART-C), assim como, pela dedicação e boas conversas técnicas.

A TODOS os meus colegas de laboratório, pelo convívio, pelos aprendizados e saibam que todos moram em meu coração. Agradeço pelos bons momentos e os nem tão agradáveis, todavia, todos foram cruciais para o meu crescimento profissional e pessoal. Gratidão.

A todos os meus familiares, em especial aos meus irmãos: Pablo e Fernanda e aos meus sobrinhos: Sabrina e Lucca. Eu os amo profundamente e sou eternamente grata pelo amor incondicional.

*"A maior luta, o grande desafio e o maior obstáculo da vida acontece dentro de nós mesmos. O nosso único inimigo e nosso maior aliado somos nós. Somos nossa maior causa. Somos nosso próprio Everest, com todas as suas dificuldades, perigos, desafios e belezas. Não retribua o mal, não contamine a si mesmo. Faça o melhor por você. O maior por você. Sinta compaixão, dê gargalhadas, chore também. Chorar alivia, leva embora mágoas. Não sinta rancor. Seja grato. E perdoe. Perdoar é o caminho. Aliás, é o único."*

*(Aurilene Damaceno)*



## RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais, dentre elas, as águas residuárias têxteis. Aplicou-se a oxidação fotoquímica (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no tratamento de três águas residuárias têxteis reais, previamente tratadas biologicamente, denominadas de ART-A, ART-B e ART-C. Primeiramente, para a oxidação fotoquímica (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), um estudo cinético foi realizado para determinar as condições operacionais, tais como a dosagem de peróxido de hidrogênio (0 – 100 mM), pH da solução (3,0; 5,0; 9,0 e pH natural das águas residuárias: 8,1 (ART-A), 7,7 (ART-B) e 8,3 (ART-C)) e temperatura da solução (15, 23, 35 e 50 °C). A fotólise do peróxido de hidrogênio sob radiação UVC demonstrou ser uma tecnologia eficiente na remoção de cor das três águas residuárias têxteis reais. O processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado à ART-A e ART-B, respectivamente, resultou em uma remoção de cor de 81% e 68% (método Pt-Co), 83% e 72% (DFZ<sub>436nm</sub>), 88% e 76% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 86% e 69% (DFZ<sub>620nm</sub>), utilizando 25 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,3 e 5,5 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 180 min e 120 min, respectivamente. A água residuária têxtil – C (ART-C) apresentou parâmetros para remoção de cor, tais como, menor tempo/energia para descoloração, temperatura de saída do reator biológico favorável à descoloração e pH da própria água residuária como melhor resultado para a descoloração. Sendo estes de 90 min/4,1 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>; 35 °C e 8,31 respectivamente. O processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado à ART-C resultou em uma remoção de cor de 92% (método Pt-Co), 94% (DFZ<sub>436nm</sub>), 96% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 94% (DFZ<sub>620nm</sub>). Considerando o lançamento das águas residuárias tratadas em corpos receptores, a biodegradabilidade de ART-A e ART-B, foi avaliada a partir do teste Zahn-Wellens, o qual demonstrou um aumento significativo no percentual de carbono biodegradável ao final do foto-tratamento (62% para ART-A e 45% para ART-B). Por outro lado, com o propósito de reúso no beneficiamento têxtil, ART-C foi utilizada como água de banho durante o processo de tingimento do substrato de algodão e as amostras obtidas resultaram em bons indicadores de qualidade quando comparados ao processo padrão. A percentagem máxima de águas residuárias têxteis tratadas por oxidação fotoquímica que podem ser reutilizadas – a fim de cumprir os critérios de aceitação mais restritivos do mercado têxtil – foi de 50%.

**Palavras-chave:** Águas Residuárias Têxteis. UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Biodegradabilidade. Remoção de Cor. Reúso de Água. Tingimento.



## ABSTRACT

The Advanced Oxidation Processes (AOPs) have emerged as an alternative technology to the treatment of many environmental matrices, among them, the textile wastewaters. This work concerns the application of photochemical oxidation (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the treatment of three real textile wastewaters (ART-A, ART-B, and ART-C), which were previously biologically treated. A kinetic study was performed aiming to determine the optimum operating conditions such as, the dosage of hydrogen peroxide (0 - 100 mM), solution pH (3.0, 5.0, 9.0 and natural wastewater pH: 8.1 (ART-A), 7.7 (ART-B), and 8.3 (ART-C)), and solution temperature (15, 23, 35, and 50 °C). The photolysis of hydrogen peroxide under UVC radiation showed to be an efficient decolourization technology. UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction applied to the ART-A and ART-B resulted in a color reduction of 81% and 68% (Pt-Co method), 83% and 72% (DFZ<sub>436nm</sub>), 88% and 76% (DFZ<sub>525nm</sub>) and 86% and 69% (DFZ<sub>620nm</sub>) using 25 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 8.3 and 5.5 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> at 180 min and 120 min of reaction, respectively. The textile wastewater - C (ART-C) presented the parameters for decolourization, such as, less time/energy for decolourization, exit temperature of the biological reactor favorable to the decolourization, and pH of the wastewater itself as the best result for a decolourization. Finally, for the purpose of reuse in textile processing, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction applied to the ART-C resulted in a color reduction of 92% (Pt-Co method), 94% (DFZ<sub>436nm</sub>), 96% (DFZ<sub>525nm</sub>) and 94% (DFZ<sub>620nm</sub>) using 25 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 4.1 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> at 90 min of reaction. The biodegradability of the textile wastewaters was evaluated using the Zahn-Wellens test, and it was observed a significant increase in the percentage of biodegradable carbon along the photo-treatment (62% for TWA and 45% for TWB). ART-C was used in the dyeing of the cotton substrate, and was performed in order to evaluate the reuse capacity of photochemical textile wastewaters treated in textile processing. The maximum percentage of textile waste water treated by photochemical oxidation which can be reused with the purpose of the acceptance criteria and restrictive of the textile market - was 50%.

**Keywords:** Textile Wastewaters. UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Biodegradability Decolourization. Water reuse. Dyeing.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da Cadeia Têxtil.....	40
Figura 2 - Obtenção dos radicais hidroxilas por Processos Oxidativos Avançados.....	53
Figura 3 - Instalação do fotorreator empregado para a oxidação fotoquímica – UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – das águas residuárias têxteis.....	77
Figura 4 – Águas residuárias têxteis em cone imhoff para sedimentação de material particulado.....	79
Figura 5 – Equipamento de laboratório para tingimento em canecos: ALT-B da Mathis. (A) Vista frontal da parte externa do equipamento. (B) Vista interna do equipamento, com locações para 8 canecos.....	81
Figura 6 - Procedimento de tingimento de fibras de algodão com a tricromia de corantes: Vermelho Reativo 195; Amarelo Reativo 145 e Azul Reativo 198.....	82
Figura 7 – Foulard de bancada da Mathis FVH.....	83
Figura 8 – Cilindros de espremedura do equipamento Foulard da Mathis FVH.....	84
Figura 9 – Mini Rama da Mathis LTE-S.....	85
Figura 10 – Espectrofotômetro de reemissão com lâmpada padrão, modelo CM – 3600 A, marca Konica Minolta.....	86
Figura 11 – Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada de 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); (—●—) = (reação UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); (—△—) = (consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> da reação somente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e (—⊕—) = (consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> da reação UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	96
Figura 12 Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B	

e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada de 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—▲—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). .....97

Figura 13 - Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); 6W UVC; T = 23°C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—▲—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). .....98

Figura 14 - Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—▲—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). .....99

Figura 15 – Água residuária têxtil – A (ART-A): em intervalos de tempo de reação distintos. .... 101

Figura 16 – Água residuária têxtil – B (ART-B): em intervalos de tempo de reação distintos. .... 101

Figura 17 - Água residuária têxtil-C (ART-C): em intervalos de tempo de reação distintos..... 101

Figura 18 – A influência da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo de oxidação fotoquímica, UVC/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W;

T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:. 103

Figura 19 - A influência da concentração inicial de  $H_2O_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $H_2O_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:. 104

Figura 20 - A influência da concentração inicial de  $H_2O_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $H_2O_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:. 105

Figura 21 - A influência da concentração inicial de  $H_2O_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/ $H_2O_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. pH = 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:. 106

Figura 22 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (K) para reações de descoloração (indicador Pt-Co) e constantes cinéticas de modelo linear (KH) para reações de consumo de peróxido de hidrogênio usando diferentes dosagens iniciais de peróxido de hidrogênio. Condições operacionais: T = 35 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pHA = 8,31). Símbolos sólidos – constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem: (●) e Símbolos abertos – constantes cinéticas de modelo linear: (⊕)..... 111

Figura 23 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/ $H_2O_2$ , das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co.  $[H_2O_2] = 25$  mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—◆—, —◇—) - pH = 5; (—●—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9. 116

Figura 24 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/ $H_2O_2$ , das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm.  $[H_2O_2] = 25$  mM;

6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—◆—, —◇—) - pH = 5; (—●—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9. .117

Figura 25 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—◆—, —◇—) - pH = 5; (—●—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9. .118

Figura 26 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—◆—, —◇—) - pH = 5; (—●—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9. .119

Figura 27 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —⊗—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —△—) - T = 35 °C. .... 121

Figura 28 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —⊗—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —△—) - T = 35 °C. .... 122

Figura 29 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos =

Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —⊗—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —⊴—) - T = 35 °C..... 123

Figura 30 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —⊗—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —⊴—) - T = 35 °C..... 124

Figura 31 – Resultados do teste Zahn-Wellens para reações de oxidação de fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – em diferentes tempos de reação. Foi coletado uma amostra da água residuária, ART-A e ART-B, no final de cada reação. Condições de operação: T = 23 °C; lâmpada de 6W UVC; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25,0 mM; pHART-A = 8,1 e pHART-B = 7,7. Símbolos: (—■—) Referência; (—★—) (0 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>); (—▲—) (1,4 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>); (—▼—) (4,1 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>); (—●—) (5,5 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>); (—►—) (8,3 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>) e (—◆—) (9,7 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup>)..... 126

Figura 32 – Imagens comparativas entre as amostras com diferentes percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF) como água de banho no processo de tingimento de algodão e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada)..... 135

Figura 33 – Imagens comparativas, do segundo ciclo de reúso, entre as amostras com diferentes diferentes percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF) como água de banho no processo de tingimento de algodão e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada). ..... 138



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Classificação dos corantes conforme a composição química e a nomenclatura têxtil. ....	42
Tabela 2 – Principais parâmetros de avaliação em águas residuárias têxteis. ....	45
Tabela 3 - Parâmetros de emissão de águas residuárias têxteis em corpos hídricos. ....	47
Tabela 4 - Métodos analíticos e limites de cor em águas residuárias têxteis. ....	48
Tabela 5 – Processos mais utilizados para o tratamento de águas residuárias têxteis. ....	51
Tabela 6 – Pesquisas de tratamento de águas residuárias têxteis por oxidação fotoquímica: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	59
Tabela 7 – Parâmetros regulamentares para o reúso de águas residuárias têxteis. ....	62
Tabela 8 – Águas residuárias têxteis tratadas por diferentes tecnologias e aplicadas no beneficiamento têxtil e também em áreas diversas. ....	64
Tabela 9 – Meios de cultura. ....	73
Tabela 10 - Caracterização das águas residuárias reais têxteis após tratamento biológico. ....	93
Tabela 11 – Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de ART-A e ART-B. ....	109
Tabela 12 - Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de ART-C. ....	112
Tabela 13 – Desvio de cor ( $\Delta E$ ) em processos de tingimento com porcentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós-Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF). ....	133
Tabela 14 - Desvio de cor ( $\Delta E$ ) em processos de tingimento com porcentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C/PTF no segundo ciclo de reúso. ....	137



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

<b>a*</b>	Alteração de cor no eixo vermelho/verde;
<b>ABIQUIM</b>	Associação Brasileira da Indústria Química;
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
<b>Abs</b>	Absorbância;
<b>ART</b>	Água Residuária Têxtil;
<b>ART-A</b>	Água Residuária Têxtil A;
<b>ART-B</b>	Água Residuária Têxtil B;
<b>ART-C</b>	Água Residuária Têxtil C;
<b>CASAN</b>	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento;
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;
<b>C.I.</b>	Colour index (Catálogo da <i>Society of Dyers and Colourist</i> );
<b>CI</b>	Carbono Inorgânico;
<b>CIELab</b>	Sistema de coordenadas retangulares de medida de cor;
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente;
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total;
<b>CT</b>	Carbono Total;
<b>Da*</b>	Desvio nos eixos de tonalidade verde/vermelho;
<b>Db*</b>	Desvio no eixo de tonalidade amarelo/azul;
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> );
<b>DE*</b>	Desvio Total (CIELab);
<b>DFZ</b>	<i>DurchsichtFarbZahl</i> - Visual Colour number (m <sup>-1</sup> );
<b>DL*</b>	Desvio no eixo da Luminosidade;
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio;
<b>FD</b>	Fator de Diluição;
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio;
<b>K</b>	Constante de velocidade;
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry;
<b>L*</b>	Luminosidade;
<b>L*a*b*</b>	Eixos L*, a* e b*, utilizados no Sistema CIE. O eixo L* refere-se à Luminosidade (Claro/Escuro) e os eixos a*/b* à tonalidade, sendo o eixo a* para variações entre verde/vermelho e o eixo b*, para variações entre amarelo/azul;
<b>nm</b>	Nanômetro;
<b>OD</b>	Oxigênio Dissolvido;
<b>OH•</b>	Radical Hidroxila;

<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico;
<b>Pt-Co</b>	Platina Cobalto method (mg L <sup>-1</sup> );
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado;
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais;
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titânio;
<b>UV</b>	Ondas ultravioletas;
<b>Vis</b>	Visível;
<b>λ<sub>max</sub></b>	Comprimento máximo de onda;

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>29</b>
1.1	OBJETIVOS	33
1.1.1	Objetivo Geral	33
1.1.2	Objetivos Específicos	33
<b>2</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>37</b>
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	37
2.1.1	Representação Econômica no Mundo e no Brasil	37
2.1.2	Beneficiamento Têxtil	38
2.2	CORANTES	41
2.3	ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS	43
2.3.1	Legislação para emissão de águas residuárias têxteis em corpos hídricos	47
2.4	TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS	49
2.4.1	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	52
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b>	<b>57</b>
3.1	PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57
3.1.1	Princípios do Processo UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57
3.1.2	Tratamento de Águas Residuárias Têxteis por Oxidação Fotoquímica UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58
3.2	O REÚSO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	61
3.2.1	Parâmetros Regulamentares para o Reúso de Águas Residuárias Têxteis no Setor de Beneficiamento	61

3.2.2	Reúso de Águas Residuárias Têxteis no Beneficiamento Têxtil	62
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
4.1	ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS	69
4.2	REAGENTES QUÍMICOS	69
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS	70
4.3.1	Determinação de pH e condutividade elétrica	70
4.3.2	Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	70
4.3.3	Determinação da DBO <sub>5, 20</sub>	71
4.3.4	Avaliação da biodegradabilidade	72
4.3.5	Determinação da DQO	74
4.3.6	Determinação da Alcalinidade	74
4.3.7	Análises de Íons	74
4.3.8	Determinação da Cor	74
4.3.9	Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio	76
4.4	REATOR FOTOQUÍMICO	76
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL para o tratamento das águas residuárias têxteis por oxidação fotoquímica UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	78
4.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TINGIMENTO	80
4.6.1	Substrato de Algodão Utilizado em Tingimento	80
4.6.2	Tingimento	80
4.6.3	Lavagens pós-tingimento	82
4.6.4	Análise de Cor das Amostras de Substrato de Algodão após Tingimento	85

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES – OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COMO POLIMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS</b>	<b>91</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS: ART-A; ART-B E ART-C	91
5.2	OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94
5.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	102
5.4	EFEITO DO pH	113
5.5	EFEITO DA TEMPERATURA	120
5.6	AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS	126
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II: REÚSO NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL</b>	<b>131</b>
6.1	O REÚSO DA ART-C (ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL-C), PÓS PROCESSO FOTOQUÍMICO UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EM PROCESSO DE TINGIMENTO DE SUBSTRATO DE ALGODÃO	131
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>143</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>149</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>153</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>167</b>



---

# **Capítulo 1**

## **Introdução Geral**

---



## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A sociedade científica se defronta com diversos problemas globais, inerentes ao desenvolvimento humano. Neste panorama, as preocupações ambientais são também de grande relevância, em particular, o uso da água e a preservação dos recursos hídricos. Além disso, sabe-se que as demandas estão se tornando cada vez maiores com o crescimento acelerado da população e de seus padrões de conforto e bem-estar que regem a vida moderna.

Por conseguinte, inevitavelmente, todos os setores da sociedade, especialmente o setor industrial, estão cada vez mais interessados em se adequar às legislações ambientais a fim de se atingir um desenvolvimento sustentável e se tornar mais competitivos às exigências dos mercados internacionais. As indústrias para se manterem competitivas, principalmente aos olhos dos mercados internacionais, devem estar livres de pendências judiciais.

Uma redução no consumo de água pelas indústrias ocasiona uma maior consciência ambiental, assim como, na redução dos custos e em marketing ambiental-econômico que pode ser proeminente para abertura de novos mercados. No caso do setor industrial têxtil – reconhecido mundialmente pelo grande consumo de água e pelo desenvolvimento contínuo no tratamento das águas residuárias têxteis (ART) – cumprir com as legislações ambientais, no que concerne à emissão aos corpos hídricos ou em caso de reúso de água, torna-se de grande relevância.

Deste modo, isto gera uma crescente necessidade em pesquisa e desenvolvimento que visam englobar a aplicação de novas tecnologias para minimizar custos e impactos ambientais. Ademais, se for possível não apenas descartar a menor quantidade das águas residuárias têxteis aos corpos hídricos e, neste caso, conseguir aplicá-las em alguma das etapas do processo industrial.

O reúso de água favorece a redução da demanda sobre os mananciais por promover a substituição da água potável por outra de qualidade inferior, todavia, compatível com o uso específico a ser destinado. Além disso, promove a sustentabilidade no beneficiamento têxtil, pois a água residuária tratada pode ser utilizada em tingimentos de substratos, por exemplo. Nesse contexto, a adoção da utilização de águas

residuárias proporciona a redução do consumo de água potável tornando-se uma ferramenta para gestão de recursos hídricos.

As principais fontes de águas residuárias têxteis são provenientes dos processos de lavagem, alveamento de fibras naturais e do tingimento. Esses processos geram águas residuárias de grande complexidade química e diversidade devido a grande variedade/quantidade de fibras, corantes, auxiliares têxteis e produtos de acabamento.

A acumulação de corantes em corpos hídricos pode reduzir a transmissão de luz para a vida aquática, ou seja, impedindo a fotossíntese prejudicando tanto a flora como a fauna aquática. Dentre os parâmetros de qualidade das águas, a cor é um dos fatores mais relevantes para avaliação/análise. Métodos de medida e limites aceitáveis foram estabelecidos, contudo, cada país possui sua própria legislação e emprega metodologia específica.

O tratamento de águas residuárias têxteis é uma questão de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando há uma gestão inadequada. É notório uma tendência crescente em busca de alternativas que visam soluções mais eficazes no âmbito do tratamento dos contaminantes gerados em seus respectivos processos de produção. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas para o tratamento de águas residuárias têxteis e, em sua grande maioria, se concentram na redução da cor.

O tratamento por oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – tem sido amplamente aplicado em pesquisas em escala laboratorial, para a remoção de cor em soluções constituídas de um ou mais corantes (GALINDO; KALT, 1998; ALATON; BALCIOGLU, 2001; GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; GEORGIU et al., 2002; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004, 2006; SCHRANK et al., 2007; ALEBOYEH; KASIRI; ALEBOYEH, 2012; ZUORRO; LAVECCHIA, 2013). Entretanto, pesquisas que envolvem o estudo de corantes em solução não proporcionam resultados tão congruentes à realidade das características físico-químicas das águas residuárias têxteis.

Estudos com água residuária têxtil sintética (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002) possibilitam resultados mais proeminentes frente aos estudos com soluções de corantes. Todavia,

pesquisas que discorrem a respeito do tratamento por oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – em águas residuárias têxteis reais (GEORGIOU et al., 2002; AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004; SCHRANK et al., 2007) ainda são minoria, perante a relevância destas pesquisas.

Ademais, avaliar a potencialidade de reúso das águas residuárias têxteis no beneficiamento têxtil após o tratamento por oxidação fotoquímica (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa.

O presente trabalho foi dividido em capítulos:

No Capítulo 1 tem-se uma introdução geral ao trabalho realizado e a motivação na qual foi a força motriz para o desenvolvimento desta pesquisa.

No Capítulo 2 encontram-se os aspectos teóricos que serviram de base à elaboração deste trabalho. Primeiramente é apresentada a indústria, sua relevância econômica, assim como, os produtos têxteis e os sistemas de produção têxtil (beneficiamento têxtil). Em seguida, são descritas as águas residuárias têxteis, suas principais características e as legislações que concernem para um desenvolvimento industrial sustentável. Na sequência, estão relacionados os principais tipos de tratamentos para as águas residuárias têxteis voltados para a remoção da cor, com uma breve discussão baseada a respeito dos processos mais utilizados no mundo. Finalmente, são discutidos os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

No capítulo 3 é apresentado o estado da arte em relação ao UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, assim como, é apresentado o estado da arte para o reúso de águas residuárias têxteis no beneficiamento têxtil.

No capítulo 4 está descrita a metodologia experimental utilizada neste estudo. São apresentadas as caracterizações físico-químicas das águas residuárias têxteis, sua obtenção e características principais. Além disso, são descritas as metodologias utilizadas para todo o desenvolvimento da pesquisa, tais como, de remoção de cor, de avaliação da biodegradabilidade, de tratamento de oxidação fotoquímica (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e de reúso da água tratada no beneficiamento têxtil.

No capítulo 5 encontram-se os resultados obtidos do processo de oxidação avançada UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizado como etapa de polimento na remoção da cor de três águas residuárias têxteis reais: ART-A, ART-B e ART-C. Neste capítulo encontra-se também os parâmetros (tempo/energia; temperatura e pH) avaliados para a descoloração destas águas residuárias. Encontra-se a avaliação da biodegradabilidade de duas águas residuárias têxteis reais: ART-A e ART-B e a seleção de ART-C como a água de reúso no beneficiamento têxtil.

No capítulo 6 encontram-se os resultados obtidos do processo de oxidação avançada UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> referente ao reúso de águas residuárias têxteis reais (ART-C), tratadas por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no beneficiamento têxtil, mais precisamente na etapa de tingimento.

Finalmente, no capítulo 7 encontram-se as conclusões.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizado como uma etapa de polimento, na remoção de cor de águas residuárias têxteis reais, assim como, na possibilidade de reúso das águas residuárias têxteis tratadas por processo fotoquímico em etapa de tingimento do beneficiamento têxtil.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar o tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – em águas residuárias têxteis reais como etapa de polimento após a oxidação biológica;
- Avaliar a eficiência na remoção da cor pelo tratamento de oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Investigar o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], do pH e da temperatura na eficiência da oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Determinar a biodegradabilidade das águas residuárias têxteis foto-tratadas;
- Avaliar a capacidade de reúso de águas residuárias têxteis, previamente tratadas por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no beneficiamento têxtil.



---

**Capítulo 2**  
**Aspectos Teóricos**

---



## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste Capítulo estão apresentados os aspectos teóricos que serviram de embasamento ao trabalho desenvolvido. Estes aspectos foram divididos em unidades ou sub-tópicos: indústria têxtil, corantes, beneficiamentos têxteis, águas residuárias têxteis e processos de tratamento de águas residuárias têxteis.

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

#### 2.1.1 Representação Econômica no Mundo e no Brasil

O Brasil está entre os dez principais mercados da indústria têxtil no mundo, sendo o setor têxtil e de confecção o segundo maior empregador do país no setor industrial e apesar de ser o quinto maior pólo industrial têxtil do mundo - e o quarto de confecção - participa com menos de 24% desse mercado. O mundo têxtil é mais de 50% asiático, com destaque para a China. Os asiáticos lideram todas as estatísticas do setor: maiores exportadores, maiores produtores, maiores empregadores, maiores produtores de algodão, maiores investimentos e maiores empresas. (ABIT, 2015).

No Brasil, a cadeia têxtil produziu em 2014 cerca de R\$ 126 bilhões, o que é equivalente a 5,6% do valor total da produção da indústria brasileira de transformação, aí excluídas as atividades de extração mineral e a construção civil, que complementam o setor secundário da economia. Os empregos gerados pela cadeia de produção têxtil somaram 1,6 milhão de postos de trabalho em 2014, ou o equivalente a 17% do total de trabalhadores alocados na produção industrial nesse ano, o que demonstra que, além da sua grande relevância econômica, esse é um segmento de forte impacto social (SINTEX, 2015).

O Sudeste é a principal região produtora de têxteis no país, concentrando os maiores mercados consumidores, além de sediar os principais centros de distribuição de atacado e varejo. Porém, entre 2010 e 2014, o Sudeste perdeu parcelas de sua participação para as regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sul do país (ABIT, 2015). Os investimentos totais realizados na cadeia têxtil em 2014, em modernização e/ou ampliação da capacidade produtiva (máquinas, instalações, treinamento,

etc.), estimados pela ABIT (2015), chegaram a R\$ 4,3 bilhões.

Nos últimos anos, o Brasil vem se consolidando como um país importador de produtos têxteis e confeccionados. As importações brasileiras de 2014, incluindo as fibras e os filamentos têxteis, cresceram 9,4% em volume de toneladas e 5,2% em valores em dólares em relação ao ano de 2013. Entre 2010 e 2014, cresceram 15% em volume e 43% em valores (ABIT, 2015).

No estado de Santa Catarina estão localizadas mais de 15% dos produtores da cadeia têxtil brasileira, ou 4.937 unidades de produção, sendo 798 produtoras ou beneficiadoras de manufaturas têxteis e 4.139 fabricantes de artigos confeccionados. A maior participação de Santa Catarina está no segmento têxtil, com 27% do total nacional. Os maiores destaques do estado são os setores produtores de malharia e beneficiamento, nos quais participa com 37% da produção nacional de tecidos de malha e 30% da produção de artigos beneficiados (SINTEX, 2015).

### **2.1.2 Beneficiamento Têxtil**

Os produtos têxteis são derivados da manufatura de fibras que podem ser naturais ou sintéticas. As duas principais fibras naturais (animais ou vegetais) são a lã e o algodão, e as principais fibras sintéticas (polímeros naturais ou sintéticos) incluem o poliéster, o rayon, o nylon, o poliacrílico e as poliamidas. A diversificação da matéria-prima tem como consequência a geração de uma variedade grande de produtos finais, os quais exigem também muitos produtos auxiliares, além de constantes alterações de ordem operacional (tempo e produtos) no processo têxtil (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Existem diferentes sistemas de produção têxtil. Essa diversidade de sistemas decorre do tipo de produto final que se deseja fabricar. Apesar dessa diversificação, é possível caracterizar o processo têxtil como um conjunto de operações, o qual pode ser dividido em quatro etapas distintas: fiação (produção de fios), tecelagem e malharia (produção de tecidos), beneficiamento/acabamento (tingimento, estamparia, amaciamento, etc.) e confecção (produção de roupas) (ABIT, 2015).

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los a partir do estado cru, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados. O beneficiamento pode ser dividido em: beneficiamento primário, beneficiamento secundário e beneficiamento terciário ou final. O beneficiamento primário é toda operação que consiste em preparar o substrato para receber coloração, ou seja, prepara o tecido para que seja possível efetuar o tingimento, a estamparia ou o acabamento.

O beneficiamento secundário é a coloração que pode ser total (tingimento) ou parcial (estamparia). Finalmente, o beneficiamento terciário ou final é a operação que transforma as características físico-químicas do substrato após o tingimento e/ou estamparia a fim de propiciar um acabamento de qualidade. Encontra-se a seguir um fluxograma da cadeia têxtil (Figura 1) com o propósito de uma melhor compreensão dos processos envolvidos no beneficiamento têxtil.

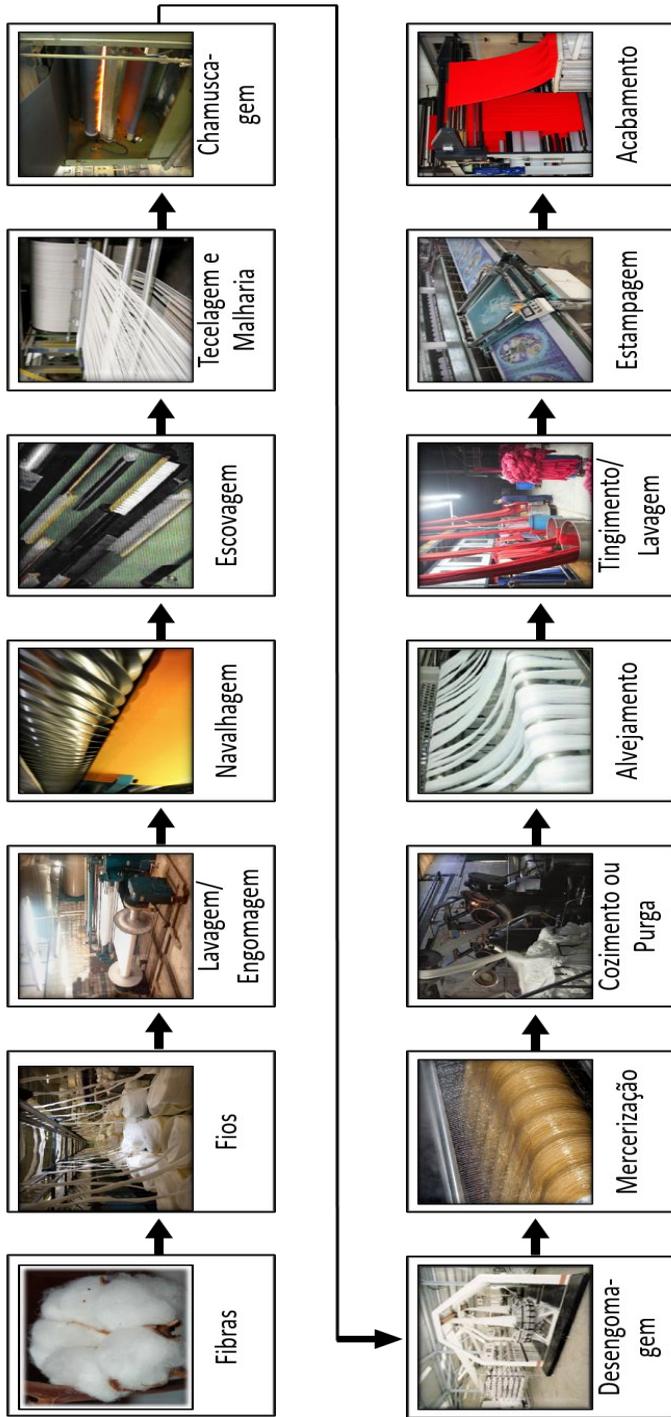


Figura 1 – Fluxograma da Cadeia Têxtil.

Fonte: Adaptado de BROADBENT (2001).

Os processos do beneficiamento têxtil mais relevantes para a presente pesquisa, são: a lavagem, o alveijamento e o tingimento. A lavagem é o processo realizado para remover as impurezas naturais do substrato para uma maior absorção, já o processo de alveijamento é para ocasionar alvura dos pigmentos naturais presentes no substrato. A eficiência de lavagem pode ser medida através da determinação da perda de massa. A perda de massa é comercialmente aceitável para o substrato de algodão no intervalo de 4 – 8% (KARMAKAR, 1999). Para o alveijamento, em geral, as amostras alvejadas que contém índices de alvura entre 75 e 85% estão comercialmente aceitáveis (BHUIYAN et al., 2015).

No processo de tingimento do substrato, apenas uma certa quantidade de corante é retida pelo tecido e, como resultado, uma quantidade considerável (10 – 40%) de corantes hidrolisados não-fixados ao substrato permanecem nas águas residuárias têxteis, resultando em um efluente altamente carregado (ROSA et al., 2015). De todos os substratos têxteis tingidos, o algodão é o mais utilizado e mais de 50% de algodão tingido é produzido com corantes reativos. Estima-se que cerca de 10 – 60% de corantes reativos são perdidos durante a tinturaria têxtil, produzindo grandes quantidades de águas residuárias coloridas (ALLÈGRE et al., 2006).

## 2.2 CORANTES

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução para fixação em um substrato. As principais características que são desejáveis nos corantes são: serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, a maioria dos corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (GUPTA; SUHAS, 2009; NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013), (SCHRANK et al., 2007).

A molécula de corante utilizada para tingimento do substrato de fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e que fixam os corantes para dentro dos substratos).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, e são classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes atualmente empregados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de substratos têxteis (LUCAS; PERES, 2006; TICHONOVAS et al., 2013).

O *Colour Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) registra atualmente mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Para atender um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes com propriedades específicas, para obter boa fixação da coloração nos tecidos, oferecendo alta resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (ZANONI; CARNEIRO, 2001). Na Tabela 1 encontram-se as classificações dos corantes: conforme a composição química e a nomenclatura têxtil.

Tabela 1 – Classificação dos corantes conforme a composição química e a nomenclatura têxtil.

<b>Classificação conforme a composição química</b>	<b>Classificação conforme a nomenclatura têxtil</b>
Corantes azo	Corantes ácidos
Corantes de antraquinona	Corantes azoicos
Corantes heterocíclicos*	Corantes básicos
Corantes indigoide	Corantes diretos
Corantes nitro	Corantes dispersos
Corantes ftalocianina	Corantes mordentes
Corantes polimetina	Pigmentos
Corantes estilbeno	Corantes reativos
Corantes de enxofre	Corantes de enxofre
Corantes de trifenilmetano	Corantes de cuba

\* Inclui diferentes subgrupos contendo sistemas heterocíclicos

Fonte: (BROADBENT, 2001).

### 2.3 ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

Águas residuárias têxteis normalmente contêm contaminantes secundários, tais como agentes de dispersão, sais, emulsionantes, agentes de nivelamento, e em alguns casos, os metais pesados. Dependendo das suas respectivas concentrações, eles têm um efeito pronunciado sobre os parâmetros de qualidade legalmente impostos, como o pH, a DQO, TOC e condutividade (ARSLAN-ALATON, 2003).

A indústria têxtil encontra-se entre as indústrias de maior potencial poluidor devido ao alto consumo de água e, portanto, produção de altos volumes de águas residuárias. Atualmente no setor têxtil, um quilograma de malha tingida consome mais de 150 litros de água (VAJNHANDL; VALH, 2014). O que resulta, por exemplo, em um consumo anual de cerca de 20 bilhões de litros por ano somente no estado de São Paulo (SABESP, 2014). Segundo a SABESP (2014), se todas as indústrias brasileiras reutilizassem a água, deixariam de consumir cerca de 1,65 bilhão de litros por dia, suficientes para abastecer regularmente 8,2 milhões de pessoas, contudo, apenas 1% das indústrias faz o reaproveitamento.

A acumulação de corantes em corpos hídricos pode reduzir a transmissão de luz para a vida aquática, ou seja, impedindo a fotossíntese prejudicando tanto a flora como a fauna aquática. Por conseguinte, as águas residuárias têxteis causam grande preocupação devido a possibilidade de causarem alterações das propriedades da água em corpos receptores, tais como, diferenças de temperatura, carga orgânica, pH, cor e turbidez (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2015).

Esta preocupação aliada ao grande consumo de água pela indústria têxtil (ZHENG; WANG; WANG, 2015), faz com que as águas residuárias têxteis sejam reconhecidamente um dos efluentes mais poluentes e, por conseguinte, um dos mais pesquisados nas últimas décadas (SCHRANK et al., 2007; KALRA et al., 2011; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

As águas residuárias têxteis são resultantes de várias etapas do beneficiamento, tais como o tingimento, lavagem, neutralização, saponificação e de amolecimento. Uma enorme quantidade de aditivos e sal são geralmente usados, no entanto, mais de 40% dos corantes são geralmente encontrados nas águas residuárias (ALLÈGRE et al., 2006).

O processo de fabricação têxtil é complexo e dinâmico, à medida que sofre grandes alterações, sendo estas, dependentes das fibras utilizadas no processo, assim como, à ampla variedade de substratos utilizados, produtos químicos, equipamentos e etapas de acabamentos empreendidas. Dessa maneira, as águas residuárias do processo da indústria têxtil podem variar amplamente, entretanto, elas são geralmente caracterizadas por um teor de matéria orgânica moderado, baixa biodegradabilidade, valores de pH variáveis, geralmente na gama alcalina, e cor intensa (Tabela 2) (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Além disso, Delée (1998) relata que as águas residuárias têxteis geralmente são constituídas de óleos minerais, eletrólitos, sólidos em suspensão, matéria orgânica não-recalcitrante, etc.





### 2.3.1 Legislação para emissão de águas residuárias têxteis em corpos hídricos

Muitas nações, tais como os Estados Unidos, Canadá e Austrália possuem uma legislação ambiental nacional onde são estabelecidos os valores-limite para emissão de águas residuárias têxteis em corpos hídricos. Em outros países, por exemplo a Índia, Paquistão e na Malásia, os limites de emissão são apenas recomendados, ou seja, não é obrigatório, não existem valores-limite (HESSEL et al., 2007).

A legislação ambiental brasileira apresenta um conjunto de leis, decretos e resoluções que definem o lançamento de águas residuárias aos corpos hídricos. Em nível federal existe a Resolução nº 357 (17/03/2005) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de águas residuárias.

Já a resolução nº430 da CONAMA (13/045/2011), dispõe sobre condições e padrões de lançamento das águas residuárias, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Em Santa Catarina, o Decreto nº14250 (05/06/1981) regulamenta os padrões estaduais de emissão de águas residuárias. Além do decreto, Santa Catarina possui a Lei Estadual nº14675 (13/04/2009) que instituiu o “Código Estadual do Meio Ambiente” e apresenta novos limites para lançamento de águas residuárias domésticas e industriais em corpos hídricos. Um quadro comparativo com os valores limites para o lançamento de águas residuárias segundo a legislação atual é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de emissão de águas residuárias têxteis em corpos hídricos.

Parâmetros	Resolução CONAMA nº 357	Resolução CONAMA nº 430	Decreto nº 14250	Lei Estadual SC nº 14675
pH	5,0 - 9,0	5,0 - 9,0	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0
Temperatura (°C)	<40	<40	<40	n.e. <sup>a</sup>
Cor (Pt-Co)	n.e. <sup>a</sup>	n.e. <sup>a</sup>	n.e. <sup>a</sup>	n.e. <sup>a</sup>
DBO <sub>5,20°C</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	n.e. <sup>a</sup>	60	60	80

<sup>a</sup>n.e. – Não especificado.

Os agentes colorantes, contidos nas águas residuárias têxteis, estão entre os maiores poluentes com potencial para modificar a qualidade das águas. Apesar disso, não existe um consenso com relação ao método analítico de detecção da cor em corpos d'água, nem dos limites legais aceitáveis.

A Tabela 4 apresenta de forma resumida os métodos analíticos e os padrões de cor em diversos países.

Tabela 4 - Métodos analíticos e limites de cor em águas residuárias têxteis.

<b>País ou área</b>	<b>Método analítico</b>	<b>Limites</b>
França <sup>a</sup>	<i>Taxa de diluição</i>	<i>30 diluições</i>
Alabama (EUA) <sup>b</sup>	<i>ADMI</i>	<i>≤50 unidades (a jusante)</i>
Itália <sup>b</sup>	<i>Taxa de diluição</i>	<i>20 diluições</i>
China Continental <sup>b</sup>	<i>Taxa de diluição</i>	<i>50 a 100 diluições</i>
Alemanha <sup>c</sup>	<i>Absorbância em 435, 525 e 620 nm</i>	<i>7, 5 e 3 m<sup>-1</sup></i>
Virginia (EUA) <sup>b</sup>	<i>ADMI</i>	<i>200 unidades para descargas em plantas municipais de tratamento</i>
Wisconsin (EUA) <sup>b</sup>	<i>ADMI</i>	<i>225 – 600 unidades</i>
Tailândia <sup>b</sup>	<i>ADMI</i>	<i>400 unidades</i>
Coreia <sup>b</sup>	<i>ADMI</i>	<i>200 – 400 unidades</i>
Filipinas <sup>b</sup>	<i>Platina-cobalto</i>	<i>100 – 200 unidades</i>
Reino Unido <sup>b</sup>	<i>Absorbância em 400, 450, 500, 550, 600 e 700 nm</i>	<i>Depende do corpo d'água receptor</i>
Brasil <sup>d</sup>	<i>Não há padrão específico: utiliza-se o padrão da classe do corpo d'água receptor (Platina-cobalto).</i>	<i>75 mg Pt-Co L<sup>-1</sup></i>

Fontes: <sup>a</sup>(HESSEL et al., 2007); <sup>b</sup>(ROZZI et al., 1998); <sup>c</sup>DIN ISO: 7887/2012.<sup>d</sup> Resolução CONAMA n. 430 (Brasil, 2011).

Apesar do elevado impacto que efluentes coloridos podem causar em corpos receptores, no Brasil não há especificação de limites aceitáveis de cor para emissão de águas residuárias aos corpos hídricos. A partir desta premissa, observa-se a necessidade de reformulação da atual legislação, de forma a especificar limites de cor aceitáveis para emissão de águas residuárias em corpos hídricos. Entretanto, compreende-se pelas resoluções/normas que na ausência de padrões normativos, utiliza-se padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado. Por conseguinte, para corpos receptores de classe 2 e 3 (águas doces), o padrão de cor é de 75 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>.

## 2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

As águas residuárias têxteis são consideradas de difícil tratamento, pois apresentam grande variabilidade na concentração de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, reduzido potencial de biodegradabilidade, presença de metais pesados, alta toxicidade, elevadas vazões e forte coloração (KALRA et al., 2011; SCHRANK et al., 2007).

É notório uma tendência crescente em busca de alternativas que visam soluções mais eficazes no âmbito do tratamento dos contaminantes gerados em seus respectivos processos de produção. Contudo, a maior dificuldade está na remoção da cor proveniente do processo de tingimento.

Pesquisadores descreveram que a oxidação biológica apresenta bons resultados para a mineralização da fração não-recalcitrante das águas residuárias (MANENTI et al., 2015b), entretanto, os processos biológicos convencionais nem sempre proporcionam resultados satisfatórios na remoção de cor (LUCAS; PERES, 2006; ARSLAN-ALATON; ALATON, 2007).

O tratamento biológico seguido de floculação/decantação é um processo de tratamento viável e, indubitavelmente, de baixo custo, sendo este, o tratamento mais utilizado em Brasil. Em contrapartida, sabe-se que o processo físico-químico não promove a eliminação dos compostos poluidores mas sim, somente os transfere de fase (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2015).

Nos países desenvolvidos, especialmente nos EUA e na Europa, por exemplo, outras tecnologias são também empregadas na remoção de cor das águas residuárias têxteis, tais como processos oxidativos avançados. Diversas tecnologias têm sido propostas para o tratamento de águas residuárias têxteis, tais como adsorção, coagulação e a oxidação por hipocloreto (Tabela 5). Estes métodos podem ser caros e, em alguns casos, eles também podem não eliminar completamente a cor (ZAHARIA; ŞUTEU; MUREŞAN, 2012).

Tabela 5 – Processos mais utilizados para o tratamento de águas residuárias têxteis.

<b>PROCESSOS</b>	<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>
Biodegradação	Baixo custo	Baixa biodegradabilidade de corantes reativos (tóxicos aos micro-organismos)	(SCHRANK et al., 2007)
Coagulação-floculação	Eliminação de corantes insolúveis	Produção de lamas, Regeneração dos adsorventes	(VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; HAN et al., 2016)
Adsorção	Redução de sólidos em suspensão e substâncias orgânicas	Bloqueamento de filtros	(OLUWAKEMI; ABDUL, 2015)
Ozonização	Ótima descoloração	Altos custos	(WU et al., 2016)
Processos eletroquímicos	Capacidade de adaptação a diferentes volumes e cargas de poluição	Altos custos e pode necessitar de grande tempo de retenção	(GHANBARI; MORADI, 2015)
Osmose reversa	A remoção de todos os sais minerais, corantes reativos hidrolisados e auxiliares químicos	Altos custos	(HAN et al., 2016)
Nanofiltração	A separação de compostos orgânicos de baixa massa molecular	Entupimento de filtros	(CHENG et al., 2012)

### 2.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A combinação de processos biológicos e de polimento, com o objetivo de reduzir custos e otimizar o tratamento, é atualmente a abordagem mais comum aplicada ao tratamento de águas residuárias têxteis. Tecnologias físicas e químicas, tais como filtração por membrana (CHENG et al., 2012), de coagulação (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; HAN et al., 2016) e a adsorção (OLUWAKEMI; ABDUL, 2015), provaram ser capazes de remover ou degradar os corantes têxteis em águas residuárias pré-tratadas biologicamente, mesmo com algumas desvantagens, como altos investimentos, entupimento da membrana, formação de intermediários tóxicos, lamas e geração de poluentes secundários (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; ZAHRIM; HILAL, 2013).

Nos últimos anos, pesquisas nesta área têm sido desenvolvidas com foco na aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) para o tratamento de águas residuárias que possuem em sua composição compostos com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (MALATO et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de águas para a remoção de contaminantes orgânicos com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, portanto, o contaminante não é simplesmente transferido de fase e sim degradado através de uma série de reações químicas (OLIVEIRA et al., 2001; ESPLUGAS et al., 2002; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; HAN; KIM; BAE, 2013). São processos de degradação de contaminantes via geração de radicais oxidantes à base de oxigênio, como radical hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ).

O potencial de oxidação do radical hidroxila (2,80 V) é superior aos demais oxidantes comumente utilizados, tais como, cloro, hipoclorito e ozônio, apenas o flúor apresenta maior capacidade de oxidação (3,03 V). Dessa maneira, os processos oxidativos avançados possuem uma elevada eficiência, podendo alcançar a mineralização dos contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono e água.

A versatilidade dos POAs reside no fato de os radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes processos. Os radicais hidroxila podem ser produzidos utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como  $O_3/H_2O_2$  (ozônio/peróxido de hidrogênio),  $O_3/UV$  (ozônio/radiação ultravioleta),  $H_2O_2/UV$  (peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta),  $O_3/H_2O_2/UV$  (ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta) e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, sendo este processo denominado de reagente de Fenton (ARSLAN-ALATON, 2003). A Figura 2 ilustra os meios atualmente conhecidos para obtenção dos radicais hidroxila (Marcelino et al., 2013).

Figura 2 - Obtenção dos radicais hidroxilas por Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: MARCELINO et al., 2013.

Estes processos são capazes de decompor corantes à temperatura e pressão ambiente, além disso, podem ter uma vantagem sobre o tratamento biológico para fluxos de resíduos que contêm contaminantes tóxicos (GUPTA; SUHAS, 2009). Os POAs são muito usados para degradar compostos não biodegradáveis, pois possuem a capacidade de transformar compostos recalcitrantes em produtos biodegradáveis. Outro aspecto relevante surge da possibilidade dos POAs serem usados

utilizados com outros processos , sendo muito utilizados pré ou pós-tratamento biológico (ARSLAN-ALATON, 2003; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Combinando-se como um tratamento prévio, pretende-se, em geral, a transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial.

---

# **Capítulo 3**

## **Estado da Arte**

---



### 3 ESTADO DA ARTE

O presente capítulo está dividido em duas partes, as quais foram estruturadas com o propósito de apresentar a fronteira do conhecimento atual referente à aplicação de UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de águas residuárias têxteis reais, bem como, do reúso de águas residuárias têxteis. Primeiramente, encontra-se o estado da arte referente à aplicação da fotólise de peróxido de hidrogênio sob radiação UVC para o tratamento de águas residuárias têxteis reais, corantes e/ou águas residuárias têxteis sintéticas. Na sequência, são apresentadas pesquisas recentes sobre o tratamento e reúso de águas residuárias têxteis.

#### 3.1 PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS: UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### 3.1.1 Princípios do Processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A clivagem de peróxido de hidrogênio por irradiação UVC é um método direto de geração de radicais hidroxila (HO•). Neste processo, as moléculas de peróxido de hidrogênio são ativadas por irradiação UVC para formar os radicais (Equação 1)(GEORGIOU et al., 2002; ARSLAN-ALATON, 2003).



Os radicais hidroxila atacam as moléculas orgânicas para abstrair um átomo de hidrogênio ou ocasionar a adição de um átomo de hidrogênio nas ligações duplas (ARSLAN-ALATON, 2003). Através da oxidação são gerados novos intermediários com uma massa molecular inferior ou, em caso de completa mineralização, ocorre a oxidação de todos os compostos até a formação somente de moléculas de dióxido de carbono e água (ARSLAN-ALATON, 2003).

O peróxido de hidrogênio é um produto químico muito utilizado em virtude ao baixo custo em sua comercialização. Devido à sua natureza de aceitador eletrônico, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reage com os elétrons da banda de condução para gerar radicais hidroxila, que são necessários para a fotomineralização dos poluentes orgânicos. É necessário discutir alguns

aspectos relacionados com o efeito desse receptor de elétrons. A adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) no meio reacional pode aumentar a taxa de degradação até certo ponto, em geral, têm-se um intervalo ótimo de concentração (ZUORRO; LAVECCHIA, 2013).

Neste contexto, deve também ser considerado que as águas residuárias reais podem conter substâncias que podem competir com o poluente alvo pelo radical hidroxila, tais como outros compostos orgânicos e inorgânicos e matéria orgânica natural (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014).

### **3.1.2 Tratamento de Águas Residuárias Têxteis por Oxidação Fotoquímica UVC/ $H_2O_2$**

A oxidação fotoquímica – UVC/ $H_2O_2$  – tem sido amplamente aplicada em pesquisas em escala laboratorial, para a remoção de cor em soluções constituídas de um ou mais corantes (GALINDO; KALT, 1998; ALATON; BALCIOGLU, 2001; GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; GEORGIU et al., 2002; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004, 2006; SCHRANK et al., 2007; ALEBOYEH; KASIRI; ALEBOYEH, 2012; ZUORRO; LAVECCHIA, 2013).

As pesquisas mais relevantes acerca do tratamento de águas residuárias têxteis por oxidação fotoquímica – UVC/ $H_2O_2$  – encontram-se na Tabela 6. Zuorro e Lavecchia (2013) estudaram a remoção de cor do corante *reativo diazo Green 19* (RG19) em solução aquosa, alcançando uma remoção de 95%. Alaton e Balcioglu (2001) estudaram a remoção de cor do corante *Reactive Black 5* (RB5) e obtiveram uma remoção de cor de 100%. Aleboye et al., (2012) a remoção de cor do corante *Acid Blue 74* (AB74), onde foi obtido uma remoção de 100%. Galindo, Jacques e Kalt (2001) avaliaram o mecanismo de degradação e remoção de cor do corante *Acid Blue 74* (AB74) e alcançaram uma remoção de 100% do corante. Schrank et al., (2007) e Gerorgiou et al., (2002) estudaram corantes (Corante Vat Green e corantes monoazo/diazocorantes, respectivamente) em águas residuárias têxteis, onde obtendo remoção de cor entre 70-90%. As condições operacionais das pesquisas mencionadas acima encontram-se na Tabela 6.





### 3.2 O REÚSO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

A escassez mundial de água doce tem garantido uma crescente demanda para o tratamento, a reciclagem e reutilização de águas residuárias para fins industriais (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). O uso de águas residuárias têxteis tratadas, para fins de irrigação de culturas, já vem ocorrendo (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016), todavia, verifica-se um interesse eminente na reutilização das águas residuárias no próprio processamento têxtil.

Ao longo das últimas quatro décadas, as pesquisas a respeito do tratamento de águas residuárias têxteis e seu respectivo reúso em beneficiamento têxtil interessam a comunidade científica, sendo esta, constituída de pesquisadores com expertise em diferentes tipos de processos de tratamento (RIERA-TORRES et al., 2011; ROSA; TAMBOURGI; SANTANA, 2012; TAHRI et al., 2012; SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014; RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). Portanto, os problemas associados com a descarga de águas residuárias têxteis têm preocupado tanto o setor industrial têxtil quanto aos pesquisadores, preocupação esta em prol de um desenvolvimento sustentável industrial.

#### **3.2.1 Parâmetros Regulamentares para o Reúso de Águas Residuárias Têxteis no Setor de Beneficiamento**

Os parâmetros reguladores para reúso de águas residuárias têxteis são estabelecidos a fim de possibilitar a redução da demanda sobre os mananciais por promover a substituição da água potável por outra de qualidade inferior, todavia, compatível com o uso específico a ser destinado (LI; ZHAO, 1999; VAJNHANDL; VALH, 2014). Os parâmetros regulamentares estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros regulamentares para o reúso de águas residuárias têxteis.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>UNIDADE</i>	<i>CRITÉRIOS PARA O REÚSO EM TINGIMENTO</i>	<i>CRITÉRIOS PARA O REÚSO TÊXTIL GERAL</i>
DQO	<i>mg C L<sup>-1</sup></i>	0 – 160	20 – 50
DBO <sub>5</sub>	<i>mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	0 – 20	-----
<i>Alcalinidade</i>	<i>mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup></i>	50 – 200	-----
Sólidos suspensos totais	<i>mg SST L<sup>-1</sup></i>	0 – 50	-----
Sólidos suspensos voláteis	<i>mg SSV L<sup>-1</sup></i>	0 – 10	-----
Cloretos	<i>mg Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup></i>	100 – 3000	500
Condutividade	<i>mS cm<sup>-1</sup></i>	<i>800 – 2200 µmho cm<sup>-1</sup></i>	-----
pH	<i>Sorënsen scale</i>	6,5 – 8,0	6,5 – 7,5
Cor	<i>Escala Pt-Co</i>	-----	Não-visível <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Especificação sugerida para a água, sem absorção de cor visível, em célula de 10 mm: 450 nm 0,02 – 0,04; 500 nm 0,02 – 0,05; 550 nm 0,01 – 0,03; 600 nm 0,01 – 0,02. Fonte: Adaptado de (LI; ZHAO, 1999) e (VAJNHANDL; VALH, 2014).

### 3.2.2 Reúso de Águas Residuárias Têxteis no Beneficiamento Têxtil

Muitos pesquisadores têm investigado o tratamento de águas residuárias têxteis e as possibilidades de reúso desta água tratada em tingimento (HESSEL et al., 2007; AMAR et al., 2009; LU et al., 2009; DEBIK et al., 2010; BLANCO et al., 2012; HAN et al., 2016), entretanto, é comum que as experiências de reutilização da água tratada não sejam incluídas nas publicações, ou seja, apenas é mencionado que o resultado final do tratamento das águas residuárias as tornam com potencial de reutilização no processo de beneficiamento têxtil.

Na Tabela 8 encontram-se trabalhos onde o reúso das águas residuárias têxteis foi efetuado e adicionalmente, foram avaliados

parâmetros de qualidade do alvejamento/tingimento.(RIERA-TORRES et al., 2011; ROSA; TAMBOURGI; SANTANA, 2012; TAHRI et al., 2012; SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014; RAHMAN BHUIYAN et al., 2016).

O tratamento das águas residuárias têxteis para promover o seu reúso no beneficiamento têxtil é normalmente empregado através de processos eletroquímicos (RIERA-TORRES et al., 2011; SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014). Estes pesquisadores trataram as águas residuárias têxteis através do tratamento eletroquímico assistido por irradiação UV e a reutilizaram em tingimento de substrato de algodão com corantes reativos. Já pesquisas com irradiação gama, cobalto 60, resultaram em um reúso de 100% da água residuária tratada, pois os resultados experimentais demonstraram que as águas residuárias tratadas com irradiação gama podem ser utilizadas de forma satisfatória como uma alternativa para lavagem, alvejamento e tingimento de substrato de algodão (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). Neste sentido, estudos recentes estão demonstrando a possibilidade de reutilizar águas residuárias têxteis tratadas em processos de beneficiamento têxtil.

Na perspectiva de se utilizar o tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – em águas residuárias têxteis reais e, em seguida, fazer o reúso desta água tratada, foi encontrado apenas um trabalho a respeito desta tecnologia, onde a água residuária tratada foi utilizada no processo de tingimento (ROSA et al., 2015). Nesta pesquisa, utiliza-se 100% da água residuária tratada por UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo de tingimento, todavia, antes do tratamento de oxidação fotoquímica, a água residuária a ser tratada é diluída quatro vezes.

Tabela 8 – Águas residuárias têxteis tratadas por diferentes tecnologias e aplicadas no beneficiamento têxtil e também em áreas diversas.

<b>MATRIZ</b>	<b>TECNOLOGIA EMPREGADA</b>	<b>PERCENTUAL DE REÚSO</b>	<b>OBSERVAÇÕES</b>	<b>PESQUISAS</b>
<b>Água Residuária Têxtil</b>	UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100% de água residuária têxtil tratada	Rosa et al., faz diluição de 4 vezes da água residuária antes de tratar por UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	(ROSA; TAMBOURGI; SANTANA, 2012)
<b>Água Residuária Têxtil</b>	Raios gama (Cobalto 60)	100% de água residuária têxtil tratada	A lavagem e alvejamento das amostras de tecido foram realizadas pelo método de exaustão a 98 °C durante 40 min.	(RAHMAN BHUIYAN et al., 2016)
<b>Água Residuária Têxtil</b>	Tratamento eletroquímico	100% de água residuária têxtil tratada	Para as águas residuárias e a preparação do banho de tingimento, foram utilizados os reagentes: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Merck) e NaCl (Fluka).	(SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014)
<b>Água Residuária Têxtil</b>	Microfiltração e nanofiltração	50% de água residuária tratada	Ainda reutiliza 30% de sal após o tratamento microfiltração/nanofiltração de corante reativo contidos nas águas residuárias.	(TAHRI et al., 2012)

<i><b>MATRIZ</b></i>	<i><b>TECNOLOGIA EMPREGADA</b></i>	<i><b>PERCENTUAL DE REÚSO</b></i>	<i><b>OBSERVAÇÕES</b></i>	<i><b>PESQUISAS</b></i>
<b>CORANTES</b> RB5 (Remazol Black), PC (Procion carmesim), PN (Procion Navy), PY (Procion Yellow) e PB (Procion blue).	Tratamento eletroquímico assistido por irradiação UV	70% de água residuária tratada	Segundo Torres, a principal vantagem do tratamento eletroquímico é a possibilidade de uma reutilização de maiores quantidades de água e sal, sem a geração de resíduos.	(RIERA-TORRES et al., 2011)



---

## **Capítulo 4**

# **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---



## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os materiais e métodos utilizados neste estudo. Apresenta-se também a caracterização das águas residuárias têxteis utilizadas, o procedimento experimental utilizado nas reações fotoquímicas e no processo de tingimento. Adicionalmente, é apresentada a metodologia que foi utilizada na avaliação da qualidade do reúso das águas residuárias têxteis tratadas pelo processo de oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – no processo de tingimento.

As análises foram realizadas no laboratório LABMASSA, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFSC. O laboratório possui uma infraestrutura que propicia o desenvolvimento de pesquisas na área têxtil.

### 4.1 ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

As águas residuárias têxteis utilizadas nesta pesquisa foram fornecidas gentilmente por três indústrias de beneficiamento têxtil situadas no Sul do Brasil, mais precisamente, no Estado de Santa Catarina. A indústria têxtil A (ART-A) tem como principal característica o tingimento de substratos sintéticos, a indústria têxtil B (ART-B), assim como a indústria têxtil C (ART-C) tem como principal característica o tingimento de substratos de algodão.

As estações de tratamento de águas residuárias – das três indústrias têxteis – consistiam das seguintes etapas no processo de tratamento das águas residuárias: tanque de equalização; reatores de lodo ativado; tanque de sedimentação e filtração por colunas de areia. As amostras foram coletadas logo após o tratamento biológico, sendo este, realizado pelas respectivas empresas, ou seja, as águas residuárias têxteis utilizadas neste trabalho já passaram por um tratamento biológico e os processos de oxidação avançada foram utilizados como uma etapa de polimento.

### 4.2 REAGENTES QUÍMICOS

Todos os reagentes químicos utilizados nesta pesquisa tinham grau P.A. (grau de pureza analítica). O ácido sulfúrico – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – tal como, o hidróxido de sódio – NaOH – são procedentes do laboratório LAFAN Química Fina Ltda. O peróxido de hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % v/v,

1,11 g cm<sup>-3</sup>) – é procedente da Merck. Os corantes diretos (Vermelho Direto 80 e Azul Direto 71) foram cedidos gentilmente pela empresa Malwee.

### 4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os parâmetros físico-químicos das águas residuárias foram determinados a partir de metodologias desenvolvidas pelo Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2012). As análises necessárias para o desenvolvimento da presente pesquisa e, por conseguinte, viabilizar resultados para este desenvolvimento, encontram-se descritas detalhadamente a seguir:

#### 4.3.1 Determinação de pH e condutividade elétrica

As medidas de pH e condutividade foram realizadas a partir do aparelho digital portátil marca AZ®, modelo 86505. Para ambas análises foram utilizadas soluções padrões para calibração do equipamento. Estas soluções possuem valores para calibração que abrangem a gama de interesse a ser analisada. Para calibrar o equipamento para leituras de pH foram utilizados padrões de pH = 4 e pH = 9. Para calibrar o equipamento para leituras de condutividade, foram utilizados padrões de condutividade nos valores de 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e 12880  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.3.2 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

As análises a fim de determinar a quantidade de carbono orgânico total (COT) nas águas residuárias têxteis foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC-V<sub>CPH</sub>. As amostras foram preparadas com um fator de diluição (FD) igual a 10 (uma alíquota de 2,5 mL de água residuária era inserida em um balão de 25 mL) e, em seguida, perfazia-se o volume do balão com água ultrapura milli-Q®.

Neste equipamento da Shimadzu, coloca-se apenas uma mangueira imersa na solução a ser analisada e o próprio equipamento recolhe automaticamente a alíquota de amostra para ser analisada. É preciso se assegurar que a mangueira está completamente imersa para o equipamento não recolher bolhas de ar ao invés de solução. O equipamento possui duas câmaras distintas, uma específica para a

determinação de carbono total (CT) e outra para determinação de carbono inorgânico (CI). O detector, para ambas as análises, é de infravermelho não-dispersivo. A quantidade de carbono orgânico total (COT) na amostra será obtida através da subtração do valor obtido de carbono inorgânico (CI) no valor de carbono total (CT).

$$COT = CT - CI \quad (2)$$

### 4.3.3 Determinação da DBO<sub>5, 20</sub>

A determinação da DBO<sub>5, 20</sub> – demanda bioquímica de oxigênio – foi realizada a partir de um OxiTop®, sendo este, um equipamento de medir a pressão em um sistema fechado onde micro-organismos encontrados na amostra consomem oxigênio (O<sub>2</sub>) e produzem dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O CO<sub>2</sub> é absorvido com hidróxido de sódio (NaOH), ocasionando uma pressão negativa, sendo esta, lida diretamente. Este valor medido é o resultado da DBO<sub>5, 20</sub> em mg L<sup>-1</sup>.

Os micro-organismos utilizados para a utilização do OxiTop foram cedidos gentilmente pela CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento). A partir da autorização da CASAN foi possível ir à estação de tratamento de esgoto (ETE) coletar 1 L de material biológico logo após o setor de gradeamento, mais precisamente, no tanque de aeração.

Após a coleta, o material biológico é centrifugado diversas vezes até ser obtido um concentrado de material biológico de aproximadamente 1 mL é utilizado em cada garrafa do OxiTop®. O volume de amostra de água residuária têxtil utilizada depende da faixa de DBO em que a mesma se enquadra. Foram utilizados volumes de 250 e 400 mL. Ou seja, foram estimados duas faixas de ação para avaliar a DBO. As soluções que serviram de meio de cultura para os micro-organismos foram produzidas a partir do procedimento de CLESCERI, GREENBERG e EATON (2005a). Em seguida, as garrafas foram fechadas, colocam-se os cabeçotes de leitura e, por fim, incubadas por cinco dias à temperatura ambiente. Após os cinco dias foi lida a quantidade de oxigênio consumida em mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4 Avaliação da biodegradabilidade

A determinação da biodegradabilidade foi realizada segundo o teste Zahn-Wellens, sendo este, descrito pela OECD 302B. O teste de Zahn-Wellens indica consumo pelos micro-organismos de matéria orgânica (carbono) contida nas águas residuárias. Este consumo de carbono (COT) foi avaliado a partir de análises realizadas no analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC- $V_{CPH}$ . O teste Zahn-Wellens foi desenvolvido por 28 dias. O material biológico utilizado no teste foi também procedente da CASAN e, portanto, realizado o mesmo procedimento de centrifugação descrito em 4.3.3 (Determinação da  $DBO_5$ ). A determinação da massa de inóculo utilizada em cada amostra foi determinada a partir da seguinte correlação:

$$M_{inóculo} (mg) = \frac{3,00}{0,09} \times V_{amostra} (L) \times COT_{amostra} (mg L^{-1}) \quad (3)$$

O teste engloba uma amostra de referência para avaliar a atividade do inóculo – contém somente a glicose, inóculo e o meio de cultura em água destilada e outra amostra, descrita como branco, que contém somente água destilada, inóculo e meio de cultura. As demais amostras contém águas residuárias têxteis sem tratamento e amostras após o tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/ $H_2O_2$  – em diferentes tempos de reação fotoquímica.

A amostra contendo água residuária têxtil sem tratamento fotoquímico, portanto, em seu estado bruto contém inóculo e meio mineral, assim como todas as demais amostras de água residuárias têxteis a serem avaliadas. O meio mineral é constituído de 2,4 mL do meio de cultura A e 240  $\mu$ L dos meios de cultura B, C e D. Suas respectivas preparações encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Meios de cultura.

	REAGENTES	QUANTIDADES
	Água destilada	1 L
	Fosfato de potássio dibásico anidro	8,5 g
<b>Solução A</b>	Fosfato de potássio monobásico anidro	21,75 g
	Hidróxido de sódio	33,4 g
	Cloreto de amônio	0,5 g
	Água destilada	1 L
<b>Solução B</b>	Cloreto de cálcio anidro	27,5 g
	Água destilada	1 L
<b>Solução C</b>	Sulfato de magnésio	22,5 g
	Água destilada	1 L
<b>Solução D</b>	Cloreto férrico	0,25 g

A porcentagem de biodegradação ( $D_t$ ) foi determinada pela equação(4).

$$D_t = \left[ 1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde,

$C_A$  = Carbono orgânico total da Amostra, COT, ( $\text{mg L}^{-1}$ ), determinado 3 h após o início do teste Zahn-Wellens;

$C_{BA}$  = Carbono orgânico total do Branco, COT, ( $\text{mg L}^{-1}$ ), determinado 3 h após o início do teste Zahn-Wellens;

$C_t$  = Carbono orgânico dissolvido da Amostra, COD, ( $\text{mg L}^{-1}$ ), determinado a cada instante de leitura no decurso dos 28 dias de teste Zahn-Wellens;

$C_B$  = Carbono orgânico dissolvido do Branco ( $\text{mg L}^{-1}$ ), determinado a cada instante de leitura no decurso dos 28 dias de teste Zahn-Wellens.

### 4.3.5 Determinação da DQO

As análises de DQO foram realizadas, por um laboratório de análises, empregando o método colorimétrico do refluxo fechado em conformidade com o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2012) segundo a metodologia 5220 D.

### 4.3.6 Determinação da Alcalinidade

Foi utilizado o método 2320 D (CLESCERI, GREENBERG, EATON, 2005) para determinação da alcalinidade. Este método consiste na titulação da amostra a ser analisada com o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) até a amostra alcançar o valor de  $pH = 4,0$ . Foi adicionado ácido sulfúrico  $0,02\text{ N}$  – previamente padronizado – na solução a ser titulada através do auxílio de uma bureta. O valor do volume gasto de ácido sulfúrico é utilizado na equação (5) a fim de se determinar a alcalinidade total.

$$\text{Alcalinidade (mg}_{CaCO_3}\text{L}^{-1}) = \frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} \times 50000}{V_{amostra}} \quad (5)$$

Onde,

$M_{H_2SO_4}$  = Molaridade do ácido sulfúrico;

$V_{H_2SO_4}$  = Volume gasto de ácido sulfúrico durante a titulação.

### 4.3.7 Análises de Íons

As análises foram realizadas por um laboratório de análises. Os íons descritos foram determinados por FIA – Flow injection analysis, análise por injeção de fluxo, em conformidade com as metodologias propostas pelo Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 22<sup>a</sup> edição (APHA, 2012) e pelo ISO (International Organization for Standardization) (ISO, 1998).

### 4.3.8 Determinação da Cor

A determinação da cor das águas residuárias têxteis foi realizada, durante todo o desenvolvimento da pesquisa, a partir da aplicação dos seguintes indicadores de cor: o indicador platina-cobalto (Pt-Co) –

método mais utilizado no Brasil – e os coeficientes DFZs, pertencentes à Norma Alemã (DIN EN ISO 7887:2012).

#### 4.3.8.1 Indicador platina-cobalto (Pt-Co)

A partir da curva de calibração de platina-cobalto (Pt-Co) foi possível investigar a remoção de cor das águas residuárias têxteis durante o processo de oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois alíquotas de águas residuárias eram retiradas do reator e as absorvâncias lidas no comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 400 nm. A metodologia padrão empregada segue o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005). Foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis modelo V-1200.

A porcentagem de remoção de cor foi determinada a partir da equação a seguir:

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{|Abs^0 - Abs^M|}{Abs^0} \times 100 \quad (6)$$

Onde,

Abs<sup>0</sup> = Valor da absorvância inicial da água residuária, portanto, sem o tratamento de oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

Abs<sup>M</sup> = Valor da absorvância medida em cada alíquota retirada do reator no decorrer do tratamento de oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em diferentes tempos de reação.

#### 4.3.8.2 Coeficientes de cor (DFZ)

Na Alemanha, os padrões de cor das águas residuárias têxteis estão baseados em medidas de absorvância a 435 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul) (DIN ISO: 7887/2012). O coeficiente de absorção (DFZ) é determinado por:

$$DFZ = \frac{A}{m} \quad (7)$$

Onde,

A = Absorvância;

m = Comprimento de célula (caminho ótico) em metros (DIN ISO: 7887/2012).

As leituras de absorvância foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UVmini 1240.

### **4.3.9 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio**

A concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi determinada por intermédio da reação do  $H_2O_2$  com metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$ ) em meio ácido, através da formação dos cátions de provanádio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). A análise da absorvância foi pelo método colorimétrico mediante o espectrofotômetro UV-Vis modelo V-1200. A solução de metavanadato de amônio apresenta coloração amarelada e os cátions de provanádio – produto da reação de metavanadato de amônio com peróxido de hidrogênio em meio ácido – provocam uma coloração avermelhada e sua absorção está em 450 nm.

A leitura do branco antecedia a leitura da amostra. O branco consistia em uma solução de 1 mL de metavanadato em água destilada em um balão de 10 mL. A amostra consistia em uma solução de 1 mL de metavanadato, adicionava-se 1 mL da amostra de interesse e água destilada em um balão de 10 mL. A partir da curva de calibração foi possível obter a concentração de  $H_2O_2$  nas amostras através da interpolação dos dados.

## **4.4 REATOR FOTOQUÍMICO**

As experiências de oxidação fotoquímica – UVC/ $H_2O_2$  – foram realizadas em um protótipo em escala laboratorial, como mostrado na Figura 3. A instalação engloba um fotorreator contendo um tubo de borossilicato, sendo este, associado a um tubo de quartzo concêntrico interno. No interior do tubo de quartzo é localizada a lâmpada de UVC marca Philips com potência de 6 W, sendo esta, a fonte de radiação da instalação do fotorreator. O tubo de borossilicato fica localizado no foco de dois refletores de aço inoxidável, formando uma estrutura de coletores parabólicos, denominada de duplo CPC.

Figura 3 - Instalação do fotorreator empregado para a oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – das águas residuárias têxteis.



Notas: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

A caixa de aço inoxidável está aberta exclusivamente por motivos de ilustração, pois todas as reações são realizadas com a caixa fechada.

As amostras de águas residuárias têxteis, ART-A, ART-B e ART-C, a serem tratadas por oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – foram colocadas dentro do reservatório de vidro encamisado com capacidade de aproximadamente 1,5 L. Este reservatório de vidro está acoplado a um banho termostático refrigerado Julabo modelo F12-ED e a uma bomba peristáltica Ismatec modelo BVP-Z, sendo esta, responsável pela recirculação da água entre o CPC e o reservatório. O reservatório de vidro está sobre um agitador magnético CAT modelo M5 com o propósito de manter a homogeneidade da solução durante o processo de oxidação fotoquímica. Medidas de pH e condutividade foram realizadas a partir do aparelho digital portátil marca AZ®, modelo 86505. O fluxo fotônico da

lâmpada UVC foi determinado por actinometria com peróxido de hidrogênio (NICOLE et al., 1990). O fluxo de luz incidente foi de  $0,88 \text{ J}_{UV} \text{ s}^{-1}$  para a lâmpada UVC. A (8) foi utilizada para determinar a quantidade acumulada de energia UV ( $Q_{UV,n}$  em  $\text{kJ L}^{-1}$ ) no interior do reator em um intervalo de tempo  $\Delta t$  por unidade de volume de solução.

$$Q_{UV,n} = pf \frac{t_n}{V_s \times 1000} \quad (8)$$

Onde  $pf$  é dado pelo fluxo fotônico pelo qual o sistema está submetido, medido em  $\text{J}_{UV} \text{ s}^{-1}$ ,  $t_n$  representa o tempo que corresponde à amostra  $n$ , em segundos,  $V_s$  equivale ao volume de solução em litros, e 1000 é utilizado como um fator de conversão em  $\text{J kJ}^{-1}$ .

#### 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

As águas residuárias têxteis foram colocadas em cone imhoff a fim de propiciar a sedimentação de materiais particulados (Figura 4). Em seguida, para cada ensaio em batelada, 1,2 L de amostra das águas residuárias têxteis contidas no cone imhoff foi adicionada ao reservatório de vidro e homogeneizada por recirculação. Após a homogeneização, o pH foi ajustado se necessário, pois foram realizados ensaios experimentais com diferentes valores de pH (3,0; 5,0; 9,0 e pH natural das águas residuárias: 8,1 (ART-A), 7,7 (ART-B), e 8,31 (ART-C) e, para esta finalidade, soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH foram utilizadas.

A temperatura foi controlada a partir da programação automática do banho termostático, apesar disso, em intervalos de tempo, a temperatura foi conferida com um termômetro manual a fim de verificação. Foram realizados ensaios com temperaturas de 15, 23 e 35 °C. A cada ensaio experimental foram adicionados volumes de peróxido de hidrogênio conforme a concentração inicial desejada a ser analisada (3,8; 9,0; 12,5; 19,0; 25,0 e 39,0 mM).

Figura 4 – Águas residuárias têxteis em cone imhoff para sedimentação de material particulado.



Nota: Vidraria disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

O tempo de irradiação estabelecido foi aproximadamente 180 minutos para ART-A, 210 minutos para ART-B e 90 min para ART-C. Em cada um dos experimentos foram retiradas alíquotas em tempos pré-estabelecidos. Após cada retirada de alíquotas parâmetros físico-químicos foram analisados, tais como:

- Varredura para verificação da redução da absorbância nos comprimentos de onda: 436 nm, 525 nm e 620 nm;
- Análise de carbono orgânico total (COT);
- Análise da concentração de peróxido de hidrogênio;
- Análise da cor no comprimento de onda 400 nm (método Pt-Co).

## 4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TINGIMENTO

### 4.6.1 Substrato de Algodão Utilizado em Tingimento

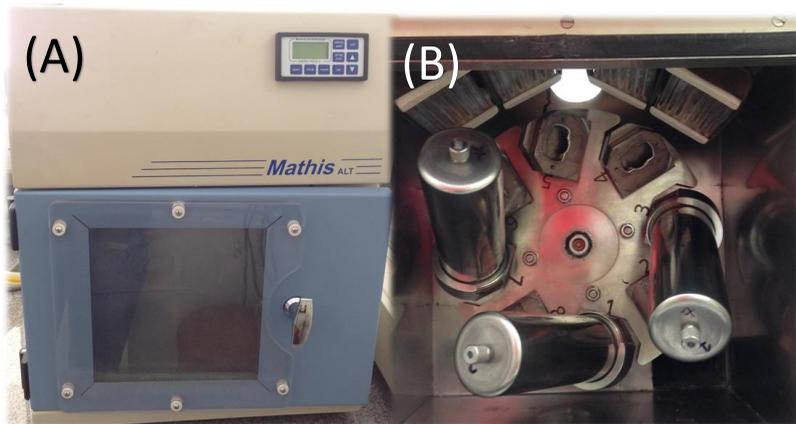
O substrato de algodão necessita ser preparado para o tingimento, ou seja, se o substrato estiver em seu estado pré-alvejado, não é necessário a purga, todavia, se estiver em seu estado “cru” é necessário submetê-lo a um tratamento de purga para remoção de impurezas, tais como: parafinas, resinas, etc. As amostras de substratos de algodão utilizadas nesta pesquisa foram utilizadas pré-alvejadas.

### 4.6.2 Tingimento

O tingimento é o processo de colorir os substratos têxteis por imersão em uma solução aquosa que contém o corante. O tingimento do substrato de algodão é geralmente efetuado após as etapas de lavagem e alvejamento. A eficiência do tingimento pode ser avaliada em termos de equivalência de sombra/ desvio de cor com a amostra tingida padrão (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). Os tingimentos foram realizados em máquina para tingimento em canecos: modelo ALT-B da marca Mathis (Figura 5).

O ALT-B é um equipamento de laboratório para tingimentos, usado para tecidos planos, malhas, flocos e fios em uma temperatura de até 135 °C. O aquecimento é feito através de radiação infravermelha e o resfriamento por ar forçado. As canecas de tingimento são encaixadas em discos – suportes – com rotação programável, em um único sentido, ou com auto-reversão. O ALT-B é constituído de 8 canecos de 300 mL.

Figura 5 – Equipamento de laboratório para tingimento em canecos: ALT-B da Mathis. (A) Vista frontal da parte externa do equipamento. (B) Vista interna do equipamento, com locações para 8 canecos.

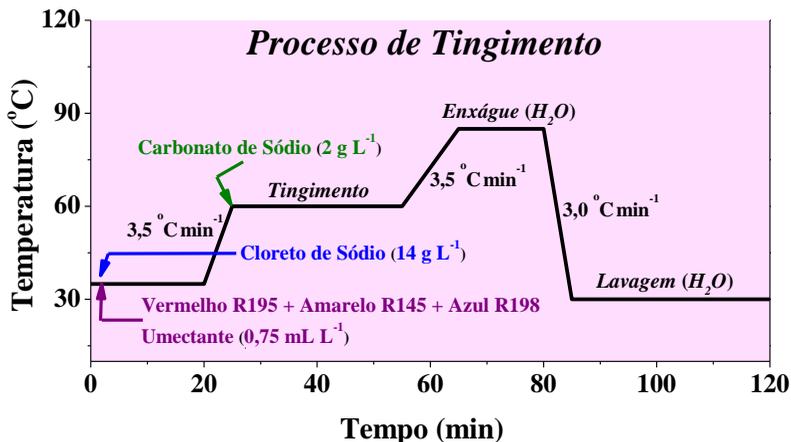


Nota: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

Um microprocessador *DATEX PICO* controla todo o processo de tingimento automaticamente, com capacidade de memorizar até 10 programas – de tingimento e/ou teste de lavagem, 10 passos cada. Através deste microprocessador podem ser definidos os seguintes parâmetros para o processo: Gradiente de aquecimento, gradiente de resfriamento, gradiente de temperatura, tempo de residência (patamar), alarmes e a rotação dos discos em um intervalo de 40 – 70 rpm, com reversão automática, conforme programação.

Os ensaios experimentais de tingimento do substrato de algodão foram realizados a partir da formulação de tingimento descrita na Figura 6. Posteriormente à elaboração da formulação de tingimento, a mistura foi homogeneizada com o auxílio do banho ultrassônico da Unique – modelo USC 2800 – por volta de 20 min. Em seguida ao banho ultrassônico, a solução foi inserida nos canecos, propícios para tingimento, concomitantemente com o substrato de algodão. Por conseguinte, os canecos foram inseridos na máquina de tingimento (Figura 6) e o processo de tingimento foi iniciado conforme programação descrita na Figura 6.

Figura 6 - Procedimento de tingimento de fibras de algodão com a tricromia de corantes: Vermelho Reativo 195; Amarelo Reativo 145 e Azul Reativo 198.



#### 4.6.3 Lavagens pós-tingimento

Enxágues pós-tingimento foram realizados em temperatura de 30 °C durante 30 min, com relação de banho 1:10 (m,v). A cada enxágue foi verificada a cor do banho a fim de observar o número máximo de enxágues que seriam necessários para remover todo o corante não fixado ao substrato de algodão. Desta maneira, foi observado que eram necessários seis enxágues para remover todo o corante não fixado ao substrato de algodão, pois a água residuária formada já não tinha mais cor após os seis enxágues.

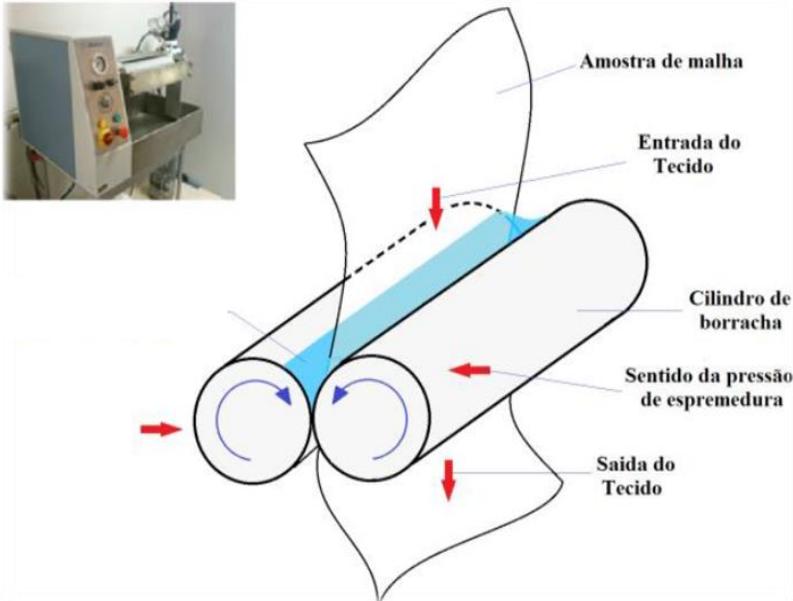
Posteriormente às lavagens, as amostras foram submetidas a um processo de uniformização – *Pick-Up* em cilindros de espremedura – em equipamento Foulard de bancada da Mathis FVH (Figura 7) com pressão de “espremedura” de 1 bar. A Figura 8, ilustra o funcionamento do Foulard de bancada da Mathis FVH.

Figura 7 – Foulard de bancada da Mathis FVH.



Nota: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

Figura 8 – Cilindros de espremedura do equipamento Foulard da Mathis FVH.



Fonte: (OLIVEIRA, 2015).

Nota: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

Após a etapa de uniformização no equipamento Foulard, as amostras foram secas e termofixadas, ambos processos ocorrem em simultâneo, no equipamento mini Rama da Mathis LTE-S (Figura 9). O processo ocorreu à temperatura de 180 °C por 3 min, com ventilação em nível 2.

Figura 9 – Mini Rama da Mathis LTE-S.



Nota: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

#### 4.6.4 Análise de Cor das Amostras de Substrato de Algodão após Tingimento

O método CIELAB viabiliza a avaliação da cor obtida após o tingimento do substrato. Para este fim, foi utilizado um espectrofotômetro de reemissão com lâmpada padrão, modelo CM – 3600 A, marca Konica Minolta (Figura 10). Cada amostra foi dobrada duas vezes para dar uma visão opaca e a reflectância da cor – relação entre a luminosidade refletida por uma superfície e o fluxo luminoso que incide sobre ela – foi medido quatro vezes em diferentes partes da superfície do substrato tingido (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016).

Figura 10 – Espectrofotômetro de reemissão com lâmpada padrão, modelo CM – 3600 A, marca Konica Minolta.



Nota: Equipamento disponível no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC.

O desvio de cor ( $\Delta E^*$ ) é um termo onde é expressado a proximidade da sombra (cor) de uma amostra tingida contra a sua dada cor padrão. É normal que a cor criada não seja completamente igual ao seu padrão, ou seja, encontram-se variações. A variação de tom é expressa em termos de desvio da cor. A conformidade de diferenças de cor, ou seja, o CIELAB é calculado usando a (9).

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (9)$$

Os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para uma dada cor, localizam a sua posição no espaço de cor tridimensional CIELAB, onde  $\Delta L^*$  = desvio de luminância, assumindo valores de 0 (preto) a 100 (branco);  $\Delta a^*$  = desvio de cor no eixo verde-vermelho, onde  $a^*$  negativo aponta uma tendência para o verde e  $a^*$  positivo para o vermelho; e  $\Delta b^*$  = desvio de cor no eixo azul amarelo, onde  $b^*$  negativo apresenta uma tendência para o azul e o  $b^*$  positivo para o amarelo. O desvio de cor ( $\Delta E^*$ ) corresponde à

distância entre uma amostra e a referência (padrão) neste espaço tridimensional. O valor máximo aceitável para  $\Delta E^*$  é 1,00 (BROADBENT, 2001; LÓPEZ-GRIMAU; GUTIÉRREZ, 2006), no entanto, no mercado interno brasileiro o valor máximo aceitável para  $\Delta E^*$  pode chegar a 2. Quando o valor de  $\Delta E^*$  é ligeiramente superior a 1, só pode ser reconhecido e aprovado em alguns casos especiais, ou seja, para zíperes ou cadarço, onde o limite de aceitação está no intervalo de 1,5 – 2 (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014).



---

## **Capítulo 5**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE I:**

**OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) COMO POLIMENTO  
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS**

---



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COMO POLIMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

O tratamento de águas residuárias têxteis é uma questão de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando há uma gestão inadequada. É notório uma tendência crescente em busca de alternativas que visam soluções mais eficazes no âmbito do tratamento dos contaminantes gerados em seus respectivos processos de produção. Portanto, nesta parte do trabalho, o tratamento fotoquímico (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de águas residuárias reais têxteis (ART-A, ART-B e ART-C) foi desenvolvido com o propósito de polimento, ou seja, remoção da cor.

Além disso, a água residuária têxtil com melhores resultados de remoção de cor, sob tratamento fotoquímico (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foi utilizada para a avaliação de reúso no próprio beneficiamento têxtil. Nesta etapa, foi investigado o reúso em processo de tingimento de substrato de algodão. O reúso das águas residuárias têxteis pode representar uma economia de custos para a indústria têxtil, assim como, uma grande contribuição para a gestão sustentável dos recursos hídricos e proteção do ecossistema (VAJNHANDL; VALH, 2014; RAHMAN BHUIYAN et al., 2016).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS: ART-A; ART-B E ART-C

A caracterização das águas residuárias têxteis – coletadas após o tratamento biológico – está descrita na Tabela 10. A água residuária têxtil-A (ART-A) apresenta uma coloração esverdeada intensa, o equivalente a 420 mg Pt-Co L<sup>-1</sup> e, em relação aos indicadores da norma alemã, ART-A apresenta uma coloração equivalente à 32,5 m<sup>-1</sup> (DFZ<sub>436nm</sub>), 27,8 m<sup>-1</sup> DFZ<sub>525nm</sub> e 31,6 m<sup>-1</sup> DFZ<sub>620nm</sub>, por conseguinte, estes valores indicam que ART-A não está em conformidade com à legislação vigente em Brasil (BRASIL, 2011) – assim como, à legislação alemã (GERMANY, 2009) no aspecto limite de cor para emissão em corpos hídricos. O pH de ART-A é levemente alcalino, pois seu valor é de 8,1. A sua condutividade é de 10,4 mS cm<sup>-1</sup>, ocasionada principalmente pela grande quantidade de eletrólitos, tais como, os ânions cloretos (2122 mg Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>) e sulfatos (123 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>).

A água residuária têxtil B (ART-B) apresenta uma coloração marrom-arroxeadada, resultante da mistura de diferentes corantes, o equivalente a  $140 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$  e, em relação aos indicadores da norma alemã, apresenta uma coloração equivalente à  $13,2 \text{ m}^{-1}$  (DFZ<sub>436nm</sub>),  $10,7 \text{ m}^{-1}$  DFZ<sub>525nm</sub> e  $6,3 \text{ m}^{-1}$  DFZ<sub>620nm</sub>. Estes valores indicam que ART-B também não está em conformidade com a legislação vigente em Brasil e alemã no aspecto coloração.

O pH de ART-B é próximo ao pH neutro, ou seja, 7,7. A sua condutividade é de  $6,4 \text{ mS cm}^{-1}$ , sendo esta, ocasionada principalmente pelos ânions cloretos ( $1416 \text{ mg Cl}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ) e sulfatos ( $459 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ ). Ambas, ART-A e ART-B apresentaram valores baixos de carga orgânica,  $79 \text{ mg C L}^{-1}$  e  $83 \text{ mg C L}^{-1}$ , e baixa biodegradabilidade. A biodegradabilidade foi avaliada através do teste Zanh-Wellens – 18,3% e 15,5% para ART-A e ART-B respectivamente, portanto, ainda havia uma pequena porcentagem de matéria orgânica biodegradável em ambas águas residuárias. Estes valores obtidos, a partir do teste Zanh-Wellens, estão em conformidade com a razão DBO<sub>5</sub>/DQO, sendo esta, de 0,16 para ART-A e 0,20 para ART-B.

A água residuária têxtil - C apresenta uma coloração lilás intensa, o equivalente a  $800 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$  e, em relação aos indicadores da norma alemã, ART-C apresenta uma coloração equivalente à  $62,9 \text{ m}^{-1}$  (DFZ<sub>436nm</sub>),  $64,1 \text{ m}^{-1}$  (DFZ<sub>525nm</sub>) e  $35,5 \text{ m}^{-1}$  (DFZ<sub>620nm</sub>). É relevante constatar que a coloração intensa que a ART-C apresenta é um impedimento ao lançamento deste em corpos receptores. Adicionalmente, a elevada coloração inviabiliza o reúso, sem prévio tratamento, de ART-C no beneficiamento têxtil.

Os altos valores de indicadores de cor observados na caracterização de ART-C indicam baixa eficiência do tratamento biológico para a remoção de cor. Esta ineficiência do processo de oxidação biológica, para degradar os corantes têxteis, corrobora com resultados obtidos por outros pesquisadores (KANDELBAUER; GUEBITZ, 2005; ARAÑA et al., 2013). A elevada carga de cloretos pode ser relacionada com as altas doses de cloreto de sódio que são adicionadas durante o processo de tingimento industrial do substrato de algodão (ROSA; TAMBOURGI; SANTANA, 2012).

As águas residuárias têxteis tratadas pelo processo de oxidação biológica, sendo este, realizado nas respectivas indústrias de beneficiamento têxteis, apresentaram parâmetros de caracterização em conformidade aos limites de descarga recomendados pelas já citadas legislações brasileiras (Tabela 3). O único parâmetro em desacordo com as leis vigentes foi o parâmetro da cor, todavia, as legislações brasileiras não designam limites/valores para cor em caso de emissão de águas residuárias em corpos hídricos. É regulamentado apenas que as águas residuárias não podem adulterar as características dos corpos hídricos receptores (classes I, II e III), ou seja, a cor não deve ultrapassar o limite de 75 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>.

Os valores de cor obtidos, em todos os casos, foram muito superiores aos permitidos pelas legislações ambientais brasileiras, assim como, pela legislação alemã. Em virtude das águas residuárias estudadas apresentarem apenas o parâmetro de cor em desacordo com as legislações ambientais, neste estudo, a oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi utilizada como uma etapa de polimento com a finalidade da remoção de cor de ART-A, ART-B e ART-C.

Tabela 10 - Caracterização das águas residuárias reais têxteis após tratamento biológico.

PARÂMETROS	UNIDADES	ART-A	ART-B	ART-C
<i>pH</i>	<i>Sorënsen scale</i>	8,1	7,7	8,3
<i>Condutividade</i>	<i>mS cm<sup>-1</sup></i>	10,4	6,4	10,4
<i>Alcalinidade</i>	<i>mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup></i>	814	589	477
<i>DQO</i>	<i>mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	217	240	274
<i>DBO<sub>5</sub></i>	<i>mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	35	48	47
<i>Razão DBO<sub>5</sub>/DQO</i>	-	0,16	0,20	0,17
<i>Biodegradabilidade (teste de Zahn-Wellens)</i>	%	18,3	15,5	---
<i>TOC</i>	<i>mg C L<sup>-1</sup></i>	79	83	47

PARÂMETROS	UNIDADES	ART-A	ART-B	ART-C	
<b>Cor</b>	<i>DFZ<sub>436nm</sub></i>	$m^{-1}$	32,5	13,2	62,9
	<i>DFZ<sub>525nm</sub></i>	$m^{-1}$	27,8	10,7	64,1
	<i>DFZ<sub>620nm</sub></i>	$m^{-1}$	31,6	6,3	35,5
<i>Escala Pt-Co</i>	$mg\ Pt-Co\ L^{-1}$	420	150	800	
<i>Cloreto</i>	$mg\ Cl\ L^{-1}$	2122	1416	3560	
<i>Sulfato</i>	$mg\ SO_4^{2-}\ L^{-1}$	123	459	171	
<b>Nitrogênio dissolvido total</b>	$mg\ N\ L^{-1}$	6,5	120,0	32,4	
<i>Nitrato</i>	$mg\ N-NO_3^{-}\ L^{-1}$	0,17	19,10	3,42	
<i>Nitrito</i>	$mg\ N-NO_2^{-}\ L^{-1}$	<0,02	0,20	0,12	
<i>Amônia</i>	$mg\ N-NH_4^{+}$	2,0	0,8	1,7	
<i>Fosfato</i>	$mg\ P-PO_4^{3-}$	0,4	6,0	6,5	
<b>Fósforo dissolvido total</b>	$mg\ P\ L^{-1}$	2,6	10,6	8,7	
<b>Sólidos suspensos totais</b>	$mg\ SST\ L^{-1}$	0,02	0,05	0,017	
<b>Sólidos suspensos voláteis</b>	$mg\ SSV\ L^{-1}$	0,01	0,04	0,009	

## 5.2 OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA: UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi aplicado às águas residuárias: ART-A, ART-B e ART-C, posteriormente ao processo de oxidação biológica. A oxidação fotoquímica foi utilizada como uma etapa de polimento na remoção de cor. As reações ocorreram nas seguintes condições: temperatura de 23 °C, pH natural das águas residuárias (ART-A = 8,1, ART-B = 7,7 e ART-C = 8,31), lâmpada UVC de 6 W e uma concentração de 25,0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além disso, foram realizadas duas reações: Uma reação somente com a lâmpada UVC de 6 W e outra somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em uma concentração de 25,0 mM. Ambas foram realizadas nas mesmas condições de temperatura e pH mencionadas acima. Estas reações foram realizadas a fim de avaliar se esses processos isoladamente são eficientes.

Os dados experimentais apresentados na Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14, indicam que as reações realizadas para avaliar o efeito isolado da radiação UVC, assim como, o da presença de  $H_2O_2$ , não apresentaram efeitos apreciáveis na remoção de cor das águas residuárias têxteis. Em contrapartida, foi observada uma remoção de cor significativa quando foi promovida a fotólise do peróxido sob radiação UVC.

Figura 11 – Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada de 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—△—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

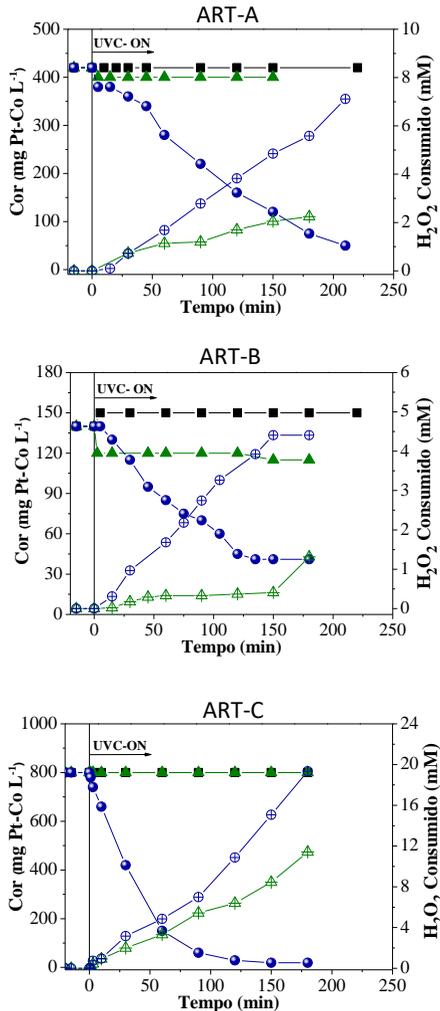


Figura 12 Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada de 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—△—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

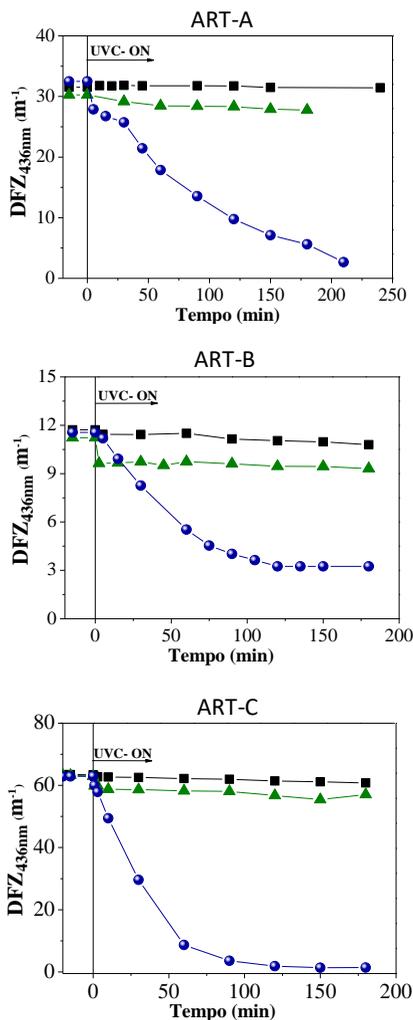


Figura 13 - Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—△—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

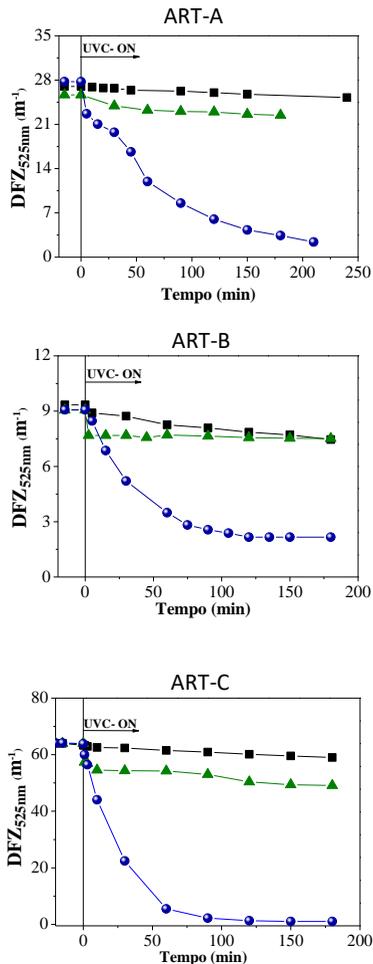
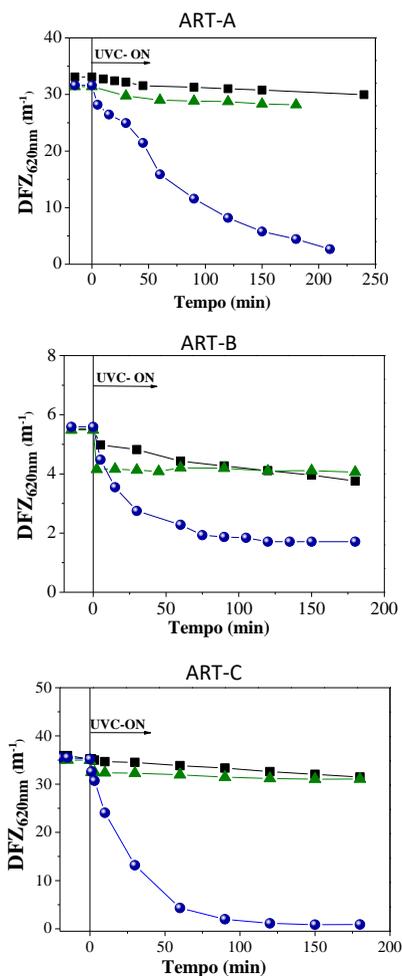


Figura 14 - Avaliação da capacidade do processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para a remoção da cor das águas residuárias ART-A, ART-B e ART-C, assim como, avaliação da capacidade da lâmpada UVC isoladamente e da concentração de peróxido de hidrogênio isoladamente. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos: (—■—) = (reação somente com UVC); (—▲—) = (reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—●—) = (reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); (—△—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação somente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (—⊕—) = (consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Alaton e Balcioglu (2001); Zuorro e Lavecchia, (2014) encontraram resultados similares, ou seja, ao analisarem os processos de UVC e  $H_2O_2$  isoladamente, para a remoção de cor em corante Reactive Black 5 (RB5) e Corante reativo diazo Green 19 (RG19) em solução aquosa, respectivamente, e não encontraram resultados apreciáveis para estes processos isoladamente. Todavia, ao analisar ambos processos simultaneamente observaram uma remoção de cor expressiva. A reação somente com  $H_2O_2$ , na concentração avaliada, não remove a cor das águas residuárias, pois o  $H_2O_2$  tem baixo poder de oxidação quando aplicado isoladamente (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002).

O processo UVC/ $H_2O_2$  aplicado à ART-A resultou em uma redução de cor de 81% (método Pt-Co), 83% (DFZ<sub>436nm</sub>), 88% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 86% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 7,1 mM de  $H_2O_2$  e 8,3 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 180 min de reação. E o processo UVC/ $H_2O_2$  aplicado à ART-B resultou em uma redução de cor de 68% (método Pt-Co), 72% (DFZ<sub>436nm</sub>), 76% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 69% (DFZ<sub>620nm</sub>) consumindo 4,4 mM de  $H_2O_2$  e 5,5 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> de energia em 120 min de reação. Por fim, o processo aplicado à ART-C resultou em uma redução de cor de 92% (método Pt-Co), 94% (DFZ<sub>436nm</sub>), 96% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 94% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 6,98 mM de  $H_2O_2$  e 4,1 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 90 min de reação.

Portanto, a partir destes resultados, conclui-se que o processo de oxidação fotoquímica UVC/ $H_2O_2$  foi aplicado eficazmente para a remoção da cor das águas residuárias têxteis. A radiação UVC ocasiona a clivagem das moléculas de  $H_2O_2$  e, desta forma, há a formação de radicais hidroxilas, sendo estes, ânions com elevado poder oxidante. Ou seja, há a decomposição dos corantes e, por conseguinte, remoção da cor das águas residuárias têxteis. Na sequência, reações de UVC/ $H_2O_2$  foram realizadas, nas três águas residuárias têxteis reais, a fim de avaliar a influência de alguns parâmetros na reação, tais como, concentração de peróxido de hidrogênio, pH e temperatura.

Na Figura 15, Figura 16 e Figura 17, encontram-se imagens ilustrativas da remoção de cor em ART-A, ART-B e ART-C respectivamente:

Figura 15 – Água residuária têxtil – A (ART-A): em intervalos de tempo de reação distintos.

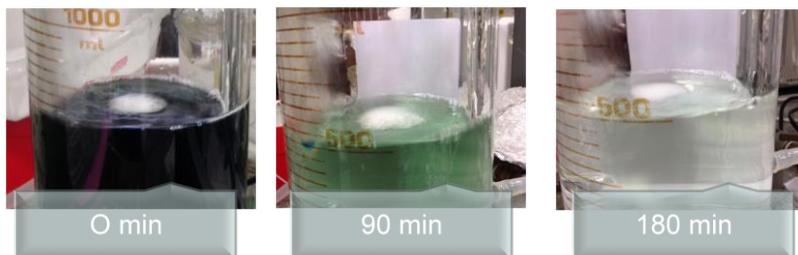


Figura 16 – Água residuária têxtil – B (ART-B): em intervalos de tempo de reação distintos.

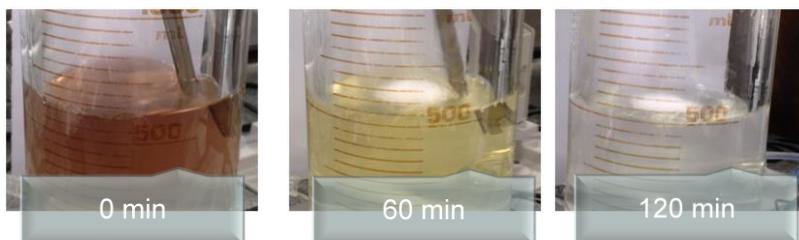
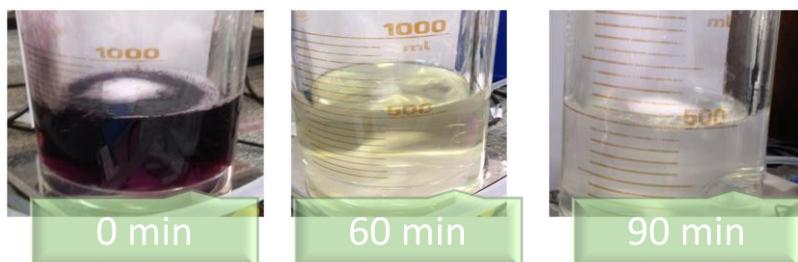


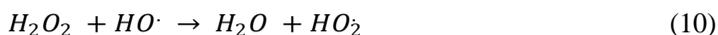
Figura 17 - Água residuária têxtil-C (ART-C): em intervalos de tempo de reação distintos.



Desse modo, conforme o decorrer do tempo de reação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi possível observar visualmente a mudança na coloração das águas residuárias têxteis até a completa remoção da cor.

### 5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Avaliar a concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é de relevância para a presente pesquisa, pois a concentração inicial influencia diretamente na remoção de cor (ALATON; BALCIOGLU, 2001). Em caso de uma concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muito pequena, ocasionará uma baixa disponibilidade de radicais hidroxilas para o meio reacional, o que resultará em uma baixa remoção da cor. Entretanto, em caso de uma concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muito elevada, ocasionará uma grande disponibilidade de radicais hidroxilas para o meio reacional, isto implica no próprio peróxido de hidrogênio agir como um agente sequestrante de hidroxilas e, por consequência, formar o ânion peroxônio como pode ser observado na Equação (10): (ALATON; BALCIOGLU, 2001; ZHOU et al., 2012; SOARES et al., 2016).



A influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis foi avaliada. Os ensaios de oxidação fotoquímica foram realizados com concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando no intervalo de 3,8 mM – 39,0 mM para ART-A e ART-B e variando no intervalo de concentração de 10,0 – 100 mM para ART-C como pode ser observado na Figura 18. A remoção de cor aumentou à medida que a concentração de peróxido de hidrogênio inicial era maior. Desse modo, não foi possível constatar, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na qual o aumento da concentração começa a inibir a remoção da cor, a partir da formação do peroxônio para ART-A e ART-B.

Na Figura 18, Figura 19, Figura 20 e Figura 21 as taxas de remoção de cor elevam-se quando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio é aumentada – de 3,8 mM para 39,0 mM – tanto para ART-A quanto para ART-B. Foi constatado um aumento de cinco vezes na taxa de remoção de cor para ART-A e de treze vezes para ART-B (Tabela 11). Para ART-C, as taxas de remoção de cor aumentaram com a disponibilidade de peróxido de hidrogênio, sendo 2,4 mais elevadas para a dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 mM quando comparada com 10,0 mM.

Figura 18 – A influência da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. pH 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:

Para ART-A e ART-B:

(—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,8 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,0 \text{ mM}$ ; (—▲—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,0 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,0 \text{ mM}$ .

Para ART-C:

(—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$ ; (—▲—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ .

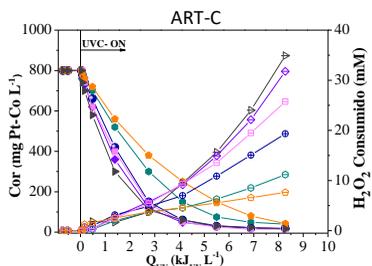
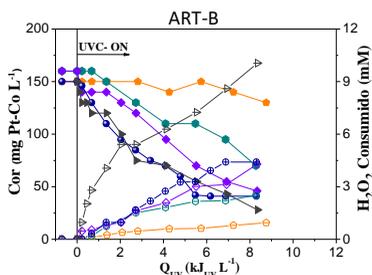
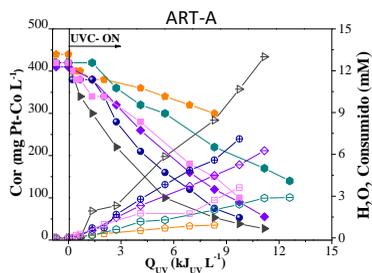


Figura 19 - A influência da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:

Para ART-A e ART-B:

(—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,8 \text{ mM}$ ; (—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,0 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,0 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,0 \text{ mM}$ .

Para ART-C:

(—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ ; (—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ .

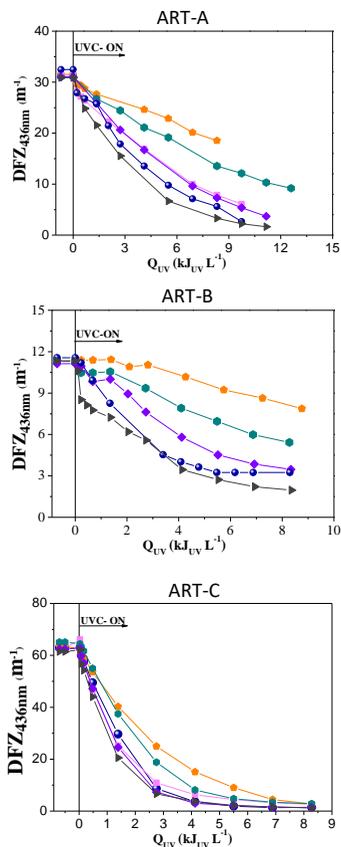


Figura 20 - A influência da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:

Para ART-A e ART-B:

(—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,8 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,0 \text{ mM}$ ; (—▲—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,0 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,0 \text{ mM}$ .

Para ART-C:

(—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ ; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$ ; (—▲—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25 \text{ mM}$ ; (—◆—, —◇—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$ ; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mM}$ ; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ .

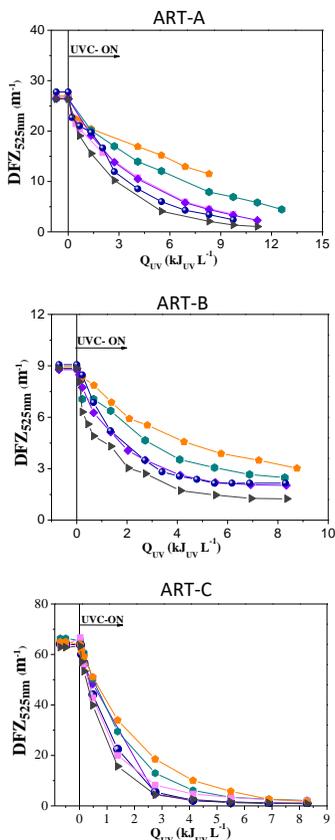


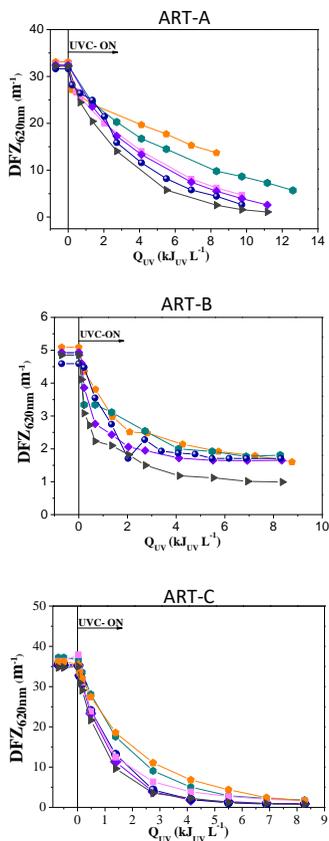
Figura 21 - A influência da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo de oxidação fotoquímica, UVC/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das águas residuárias têxteis: ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. pH 8,1/7,7/8,31 (ART-A/ART-B/ART-C); lâmpada UVC de 6W; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. Símbolos:

Para ART-A e ART-B:

(—●—, —○—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,8$  mM; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,0$  mM; (—◇—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5$  mM; (—▲—, —◆—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,0$  mM; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0$  mM; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,0$  mM.

Para ART-C:

(—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10$  mM; (—■—, —□—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20$  mM; (—◇—, —△—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25$  mM; (—▲—, —◆—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$  mM; (—●—, —⊕—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75$  mM; (—▶—, —▷—) -  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$  mM.



A partir dos perfis cinéticos de ART-A, obtiveram-se os seguintes resultados: a concentração de 39,0 mM apresenta uma maior remoção de cor perante a concentração de 25,0 mM, pois observou-se uma redução de cor de 90,5% (método Pt-Co), 92,8% (DFZ<sub>436nm</sub>), 94,8% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 95,1% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 10,7 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 9,74 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 210 min de reação para ART-A com uma concentração de 39,0 mM. Todavia, na concentração de 25,0 mM, observou-se uma redução de cor de 87,4% (método Pt-Co), 91,8% (DFZ<sub>436nm</sub>), 91,3% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 91,6% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 7,11 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 9,73 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 210 min de reação.

Estes valores demonstram que para ART-A, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio – de 25,0 mM para 39,0 mM – não tem efeitos significativos na remoção da cor. Fato este observado também a partir das constantes de velocidades de reação, onde foi constatado que o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 25,0 mM para 39,0 mM, as velocidades de reação permanecem quase inalteradas.

Isto é devido ao fato que ocorreu um equilíbrio químico entre os radicais hidroxila e as moléculas de peróxido de hidrogênio, ou seja, um aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio não ocasionará um aumento de radicais hidroxila no meio reacional (ALATON; BALCIOGLU, 2001).

Em constraste, seria possível, caso tivesse sido adicionado concentrações ainda mais elevadas, o peróxido de hidrogênio atuar como sequestrante de radicais hidroxila como já foi mencionado acima.

Avaliando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio para ART-B, observou-se na concentração de 25,0 mM uma remoção na cor de 70% (método Pt-Co), 71,8% (DFZ<sub>436nm</sub>), 76,2% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 62,8% (DFZ<sub>620nm</sub>) consumindo 4,41 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5,5 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> de energia em 180 min de reação. Na concentração de 39,0 mM observou-se uma redução de cor de 81,3% (método Pt-Co), 82,6% (DFZ<sub>436nm</sub>), 85,9% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 79,6% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 10,1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 8,35 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 180 min de reação para ART-B.

O consumo de peróxido de hidrogênio é muito maior para ART-A caso seja utilizado a concentração inicial de 39,0 Mm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (uma taxa de consumo 2,3 vezes mais quando comparada com a reação de 25,0 mM), assim como, para ART-B caso seja utilizado uma concentração inicial de 39,0 Mm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em comparação aos resultados obtidos ao utilizarmos uma concentração inicial de 25,0 Mm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Portanto, ocasionará um aumento no custo operacional, o que não favorece utilizarmos uma maior concentração de peróxido de hidrogênio no processo de oxidação fotoquímica. Além do mais, a eliminação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  das águas residuárias requer gastos adicionais com a adição de enzima catalase ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) para sua decomposição ou gastos com qualquer outro tratamento que seja utilizado para este fim, assim sendo, uma concentração inicial de 39,0 Mm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , implica em uma maior quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

Tabela 11 – Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de ART-A e ART-B

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>(a)</sup>		T <sup>(b)</sup>		pH		Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
						Água Residual Têxtil A (ART-A)			Água Residual Têxtil B (ART-B)		
						Remoção de cor		Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Remoção de cor	
k <sup>(c)</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>H</sub> <sup>(d)</sup>	R <sup>2</sup>	k <sup>(c)</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>H</sub> <sup>(d)</sup>	R <sup>2</sup>				
25.0	23	3.0	0.105±0.004	0.987	0.42±0.01	0.994	0.39±0.03	0.975	0.64±0.02	0.988	
		5.0	0.112±0.003	0.993	0.44±0.02	0.978	0.58±0.05	0.962	0.69±0.01	0.994	
		pH natural <sup>(e)</sup>	0.16±0.01	0.964	0.69±0.01	0.992	0.218±0.005	0.991	0.57±0.01	0.979	
25.0	15	9.0	0.141±0.004	0.993	0.85±0.03	0.974	0.46±0.03	0.976	1.01±0.06	0.973	
		23	0.087±0.003	0.989	0.29±0.01	0.985	0.200±0.006	0.993	0.40±0.02	0.940	
		35	0.16±0.01	0.964	0.69±0.01	0.992	0.218±0.005	0.991	0.57±0.01	0.979	
3.8	23	9.0	0.34±0.02	0.990	1.9±0.1	0.945	0.69±0.07	0.960	1.54±0.05	0.983	
		9.0	0.045±0.003	0.852	0.12±0.01	0.982	0.017±0.004	0.772	0.11±0.01	0.904	
9.0	23	9.0	0.073±0.004	0.972	0.24±0.01	0.989	0.076±0.007	0.925	0.33±0.02	0.890	

12.5			0.126±0.006	0.985	0.34±0.02	0.932	-	-	-
19.0			0.14±0.01	0.966	0.55±0.01	0.998	0.139±0.008	0.966	0.50±0.02
25.0			0.16±0.01	0.965	0.69±0.01	0.984	0.218±0.005	0.991	0.57±0.01
39.0			0.245±0.006	0.998	1.01±0.03	0.988	0.23±0.02	0.953	1.30±0.01

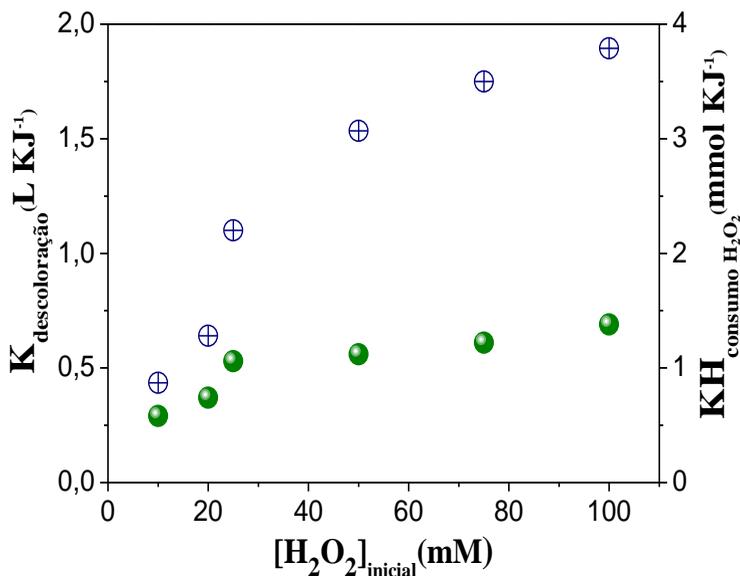
<sup>(a)</sup>Concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM); <sup>(b)</sup>Temperatura (°C); <sup>(c)</sup>(Indicador Pt-Co indicator) Constante Cinética Pseudo-primeira ordem (L kJ<sup>-1</sup>);

<sup>(d)</sup>Taxa de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol kJ<sup>-1</sup>); <sup>(e)</sup>pH<sub>ART-A</sub> = 8.1 e pH<sub>ART-B</sub> = 7.7.

Nota: As reações de remoção de cor seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e as reações de consumo de peróxido um modelo linear.

Como pode ser visto na Figura 22, considerando as reações cinéticas de remoção de cor de ART-C, foi observado que para as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  superiores a 25,0 mM as taxas de reação permaneceram praticamente inalteradas, indicando que foi alcançado um equilíbrio entre os radicais hidroxilas e as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Portanto, um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio não aumenta a concentração de radicais livres no meio reacional.

Figura 22 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (K) para reações de descoloração (indicador Pt-Co) e constantes cinéticas de modelo linear (KH) para reações de consumo de peróxido de hidrogênio usando diferentes dosagens iniciais de peróxido de hidrogênio. Condições operacionais: T = 35 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH = 8,31). Símbolos sólidos – constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem: (●) e Símbolos abertos – constantes cinéticas de modelo linear: (⊕)



Apesar da concentração de 50,0 mM apresentar uma maior remoção de cor perante a concentração de 25,0 mM, esta remoção não é relevante, pois para a oxidação fotoquímica UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  da ART-C, na concentração de 25,0 mM, foi observado uma redução de cor de 92,5% (método Pt-Co), 94,5% (DFZ<sub>436nm</sub>), 96,5% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 94,4% (DFZ<sub>620nm</sub>), consumindo 6,98 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 4,1 kJ<sub>UVC</sub> L<sup>-1</sup> em 90 min de

reação – apresentando um  $k$  de  $0,53 \pm 0,03 \text{ L kJ}^{-1}$ . Já a oxidação fotoquímica de ART-C na concentração de  $50,0 \text{ mM}$  resultou em um  $k$  de  $0,56 \pm 0,03$  e um consumo de peróxido de hidrogenio 1,5 vezes maior. Ou seja, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio – de  $25,0 \text{ mM}$  para  $50,0 \text{ mM}$  – não tem efeitos apreciáveis na remoção da cor, apesar de aumentar o consumo de reagentes.

Tabela 12 - Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de ART-C.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>(a)</sup>	T <sup>(b)</sup>	pH	Parâmetros Cinéticos das Reações de Oxidação Fotoquímica: UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
			Água Residuária Têxtil C (ART-C)			
			Remoção de cor		Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
			k <sup>(c)</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>H</sub> <sup>(d)</sup>	R <sup>2</sup>
50,0	35	3,0	0,36±0,03	0,975	2,92±0,11	0,987
		5,0	0,41±0,03	0,984	2,66±0,08	0,991
		pH natural <sup>(e)</sup>	0,54±0,03	0,992	3,27±0,07	0,995
		10,0	0,40±0,02	0,987	4,10±0,13	0,991
25,0	15	pH natural <sup>(e)</sup>	0,24±0,01	0,995	0,98±0,05	0,974
	35		0,53±0,03	0,995	2,20±0,10	0,979
	50		0,61±0,02	0,998	2,83±0,11	0,986
10,0	35	pH natural <sup>(e)</sup>	0,29±0,01	0,996	0,87±0,06	0,958
20,0			0,37±0,01	0,995	1,28±0,04	0,987
25,0			0,53±0,03	0,995	2,20±0,06	0,979
50,0			0,56±0,03	0,996	3,07±0,17	0,971
75,0			0,61±0,02	0,997	3,50±0,27	0,946
100			0,69±0,02	0,998	3,79±0,37	0,918

<sup>(a)</sup>Concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM); <sup>(b)</sup>Temperatura (°C); <sup>(c)</sup>(Indicador Pt-Co) Constante Cinética Pseudo-primeira ordem (L kJ<sup>-1</sup>); <sup>(d)</sup>Taxa de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol kJ<sup>-1</sup>) e <sup>(e)</sup>pH<sub>ART-C</sub> = 8,31. Nota: As reações de remoção de cor seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e as reações de consumo de peróxido um modelo linear.

Adicionalmente, considerando o interesse em reúso das águas residuárias pós-tratamento fotoquímico UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, portanto, utilizá-las em alguma das etapas do beneficiamento têxtil, mais precisamente, na etapa de tingimento, é necessário eliminar o peróxido de hidrogênio residual do processo de oxidação fotoquímica. Este foi mais um fator preponderante para que nas condições operacionais do presente trabalho, a concentração de 25,0 mM seja considerada a concentração para dar continuidade à pesquisa, pois já foi possível a remoção da cor e a concentração de peróxido residual está em menor quantidade.

#### 5.4 EFEITO DO pH

A influência do pH das águas residuárias têxteis, no processo de oxidação fotoquímica (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi avaliada como pode ser observado na Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26. As três águas residuárias têxteis reais, ART-A, ART-B e ART-C, foram analisadas em diferentes valores de pH inicial – 3,0; 5,0 e 9,0 – e, além destes valores, foi avaliado também o próprio pH natural das águas residuárias (ART-A = 8,1; ART-B = 7,7 e ART-C = 8,3). As reações foram realizadas considerando as seguintes condições operatórias: T = 23 °C; lâmpada de 6W UVC e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25,0 mM.

Primeiramente, avaliando somente o efeito da adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a fim de se obter o pH desejado, ou seja, a lâmpada ainda não havia sido ligada e a reação ainda não havia sucedido; foi constatado que em relação à adição de NaOH – a fim de se obter o pH = 9,0 – não houve alteração nos valores dos indicadores de cor em ART-A, ART-B e ART-C. Pois, praticamente todos se mantêm igualmente inalterados, todavia, somente DFZ<sub>620nm</sub>, em ART-A e ART-B, apresenta um decaimento em seu comprimento de onda.

Em contrapartida, em relação a acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – a fim de alcançar o pH = 3,0 ou pH = 5,0 – para ART-A foi constatado um aumento na absorvância de DFZ<sub>436nm</sub> e, para os demais, em comprimentos de onda maiores, foi constatado uma apreciável redução, principalmente nos indicadores de cor: DFZ<sub>525nm</sub> e DFZ<sub>620nm</sub>. Para ART-B, após o processo de acidificação, houve redução em todo o espectro, o que pode ser observado pelos indicadores de cor. Este comportamento sugere que pode ter ocorrido a precipitação de alguns corantes, por exemplo, enxofre e

corantes de cuba, o que significa que as moléculas dos corantes precipitam em meio ácido (AKSU, 2005; TEHRANI-BAGHA; HOLMBERG, 2013). Para ART-C, a acidificação resultou em um pequeno aumento da absorção em todos comprimentos de ondas analisados: 400 nm (indicador Pt-Co); 436 nm (indicador DFZ<sub>436nm</sub>); 525 nm (indicador DFZ<sub>525nm</sub>) e 620 nm (indicador DFZ<sub>620nm</sub>). Esse efeito pode estar relacionado à dissociação de alguns corantes presentes nas águas residuárias têxteis, ocasionando diferenças na absorção da cor em função do pH. (EBEAD, 2010; GOMES; FERNANDES; SIMÕES, 2012).

Além disso, alterações nos indicadores de cor, após alcalinizar a água residuária ou acidificá-la, se deve também ao fato da ocorrência de ressonância molecular dos corantes conforme o meio reacional em que está dissolvido. Se o meio for ácido o corante terá uma determinada conformação e se o meio for alcalino, devido à ressonância, o corante terá outra conformação, isto promove diferenças nas absorvâncias dos comprimentos de onda analisados (GALINDO; KALT, 1998).

A remoção da cor das águas residuárias têxteis reais, ocasionadas em diferentes pHs, apresentou resultados diferentes para ART-A, ART-B e ART-C. Deste modo, foi verificado nas águas residuárias têxteis reais ART-A e ART-C uma maior remoção de cor, durante o tratamento fotoquímico, quando a reação foi ocorrida no próprio pH natural destas águas residuárias têxteis, ou seja, pH = 8,1 (ART-A) e pH = 8,3 (ART-C). Por conseguinte, isto implica em um resultado muito satisfatório tendo em vista à redução de custos, pois não será necessário alcalinizar ou acidificar ART-A ou ART-C para se obter êxito na remoção de cor. Foi obtida uma taxa de remoção de cor de  $0,53 \pm 0,03 \text{ L kJ}^{-1}$  em condições naturais de ART-C.

Porém, para ART-B, os resultados mais satisfatórios de remoção de cor ocorreram em meio ácido, pois os perfis cinéticos (Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26), assim como, as constantes de velocidade de reação (reações ocorridas em meio ácido quando comparadas às reações realizadas no próprio pH da água residuária ou em pH alcalino) corroboram com esta constatação (Tabela 12).

Os resultados obtidos para ART-B, onde a melhor remoção de cor foi obtida em pH ácido, está em acordo com resultados obtidos por

pesquisadores analisando a oxidação fotoquímica de corantes monoazo em soluções aquosas (C. I. Acid Orange 5, 6, 7, 20 e 52), em pH igualmente ácido, e pelo processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GALINDO; KALT, 1998); com pesquisadores que estudaram a oxidação fotoquímica de azo-corantes reativos por meio do processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004) e com pesquisadores que estudaram a remoção de cor de solução com o corante Vat Green 01 e a remoção de cor de água residuária têxtil pós tratamento físico-químico (SCHRANK et al., 2007).

As águas residuárias têxteis apresentaram resultados satisfatórios para remoção de cor em diferentes pHs, ou seja, ART-A e ART-B em pH levemente alcalino e ART-B em pH ácido. Por outro lado, ambas apresentaram resultados insatisfatórios para remoção de cor em pH muito alcalino (pH > 9,0). A respeito dessa baixa remoção de cor em pHs muito alcalinos, pesquisadores documentaram, analisando a remoção de cor em água residuária, pelo processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que esta baixa remoção de cor é atribuída ao fato do peróxido de hidrogênio sofrer decomposição em pHs muito alcalinos, ou seja, se decompõe em moléculas de água e oxigênio, ao invés de produzir radicais hidroxilas sob radiação UV (SCHRANK et al., 2007). Em meio alcalino, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> torna-se altamente instável, isto implica nas moléculas de peróxido de hidrogênio se decomponem em moléculas de água e oxigênio, por conseguinte, perdendo suas características oxidantes e, mais relevante ainda, como fonte de radicais hidroxilas Equação ((11)) (ALATON; BALCIOGLU, 2001; ZHOU et al., 2012; SOARES et al., 2016).



Portanto, a concentração de radicais hidroxila é menor do que o esperado (GALINDO; KALT, 1998). Ademais, a decomposição do peróxido de hidrogênio, em pH muito alcalinos, é aproximadamente cem vezes mais rápida que a formação dos radicais hidroxila (CHAN et al., 2004; ALEBOYEH; KASIRI; ALEBOYEH, 2012). Em meio reacional altamente alcalino, ocorre também um maior consumo de peróxido de hidrogênio, pois a taxa de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ART-B praticamente dobrou (pH = 9,0) em relação aos resultados obtidos para o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH natural da própria água residuária têxtil (pH = 7,7) (Tabela 12).

Figura 23 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—●—, —○—) - pH = 5; (—⊙—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9.

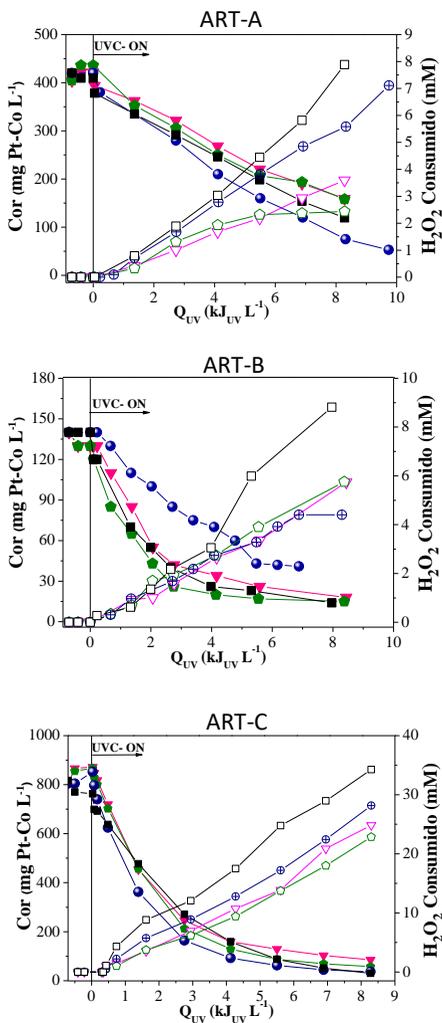


Figura 24 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—●—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9.

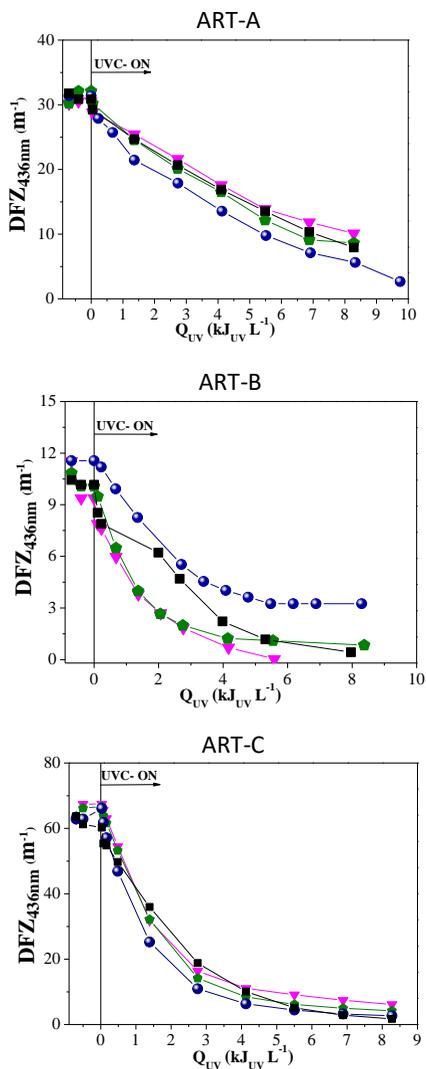


Figura 25 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—◆—, —◇—) - pH = 3; (—●—, —○—) - pH = 5; (—⊙—, —⊕—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—■—, —□—) - pH = 9.

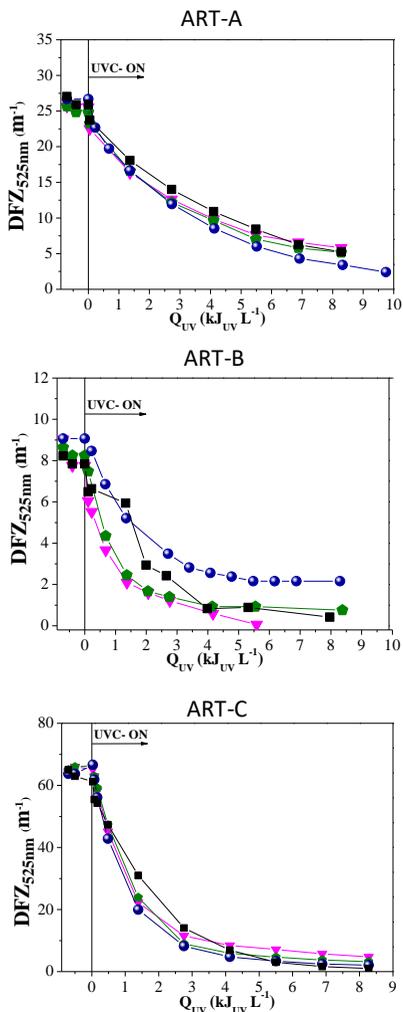
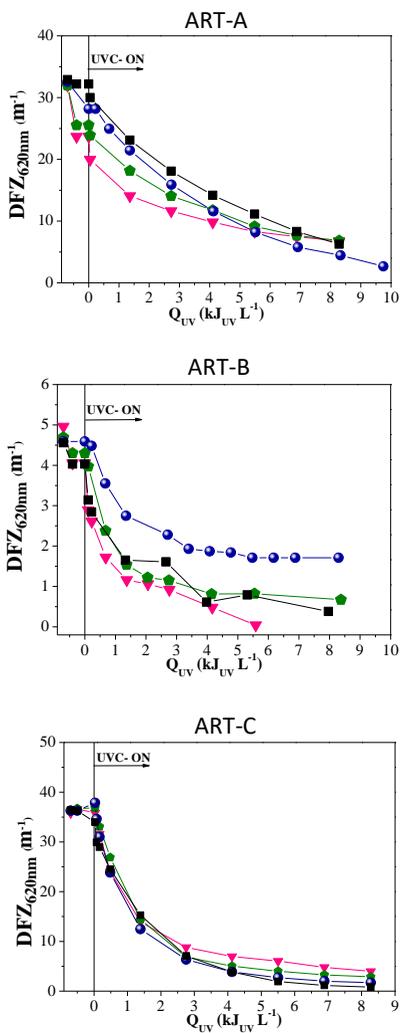


Figura 26 - A influência do pH no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; T = 23 °C. Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—▼—, —▽—) - pH = 3; (—●—, —⊕—) - pH = 5; (—■—, —□—) - pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C) e (—●—, —⊕—) - pH = 9.



## 5.5 EFEITO DA TEMPERATURA

O aumento da temperatura favorece a cinética de reação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que a geração de radicais hidroxilas através da fotólise do peróxido de hidrogênio é beneficiada. Contudo, esta atuação da temperatura também pode ser condicionada pela natureza do contaminante, como já observado por Camarero et al., (2003).

A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis foi investigada como pode ser observado na Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30. Duas das águas residuárias têxteis avaliadas, ART-A e ART-B, foram analisadas nos seguintes valores de temperatura: 15 °C; 23 °C e 35 °C. Sendo valor de 23 °C referente ao valor da temperatura de saída destas águas residuárias têxteis do reator biológico em suas respectivas indústrias. Os valores de 15 °C e 35 °C foram valores escolhidos aleatoriamente para observar os perfis cinéticos de remoção de cor em caso de uma diminuição e/ou aumento da temperatura de saída destas águas residuárias de seus respectivos reatores biológicos.

A água residuária têxtil – C (ART-C) foi analisada nos seguintes valores de temperatura: 15 °C; 35 °C e 50 °C. Pois, o valor de 35 °C foi o valor da temperatura de saída desta água residuária têxtil em seu respectivo reator biológico. Os valores de 15 °C e 50 °C foram escolhidos aleatoriamente para observar os perfis cinéticos de remoção de cor em caso de uma diminuição e/ou aumento da temperatura de saída destas águas residuárias de seus respectivos reatores biológicos.

As reações foram realizadas considerando as seguintes condições operatórias: pH natural das águas residuárias, sendo estes, 8,1 para ART-A; 7,7 para ART-B e 8,3 para ART-C; lâmpada de 6W UVC e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25,0 mM. Para todas as águas residuárias têxteis, taxas de remoção de cor são mais favorecidas em temperaturas mais elevadas (Tabela 12) e igualmente constatado pelos perfis cinéticos da Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30.

Figura 27 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: Pt-Co. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (-■-, -□-) - T = 15 °C; (-●-, -⊕-) - T = 23 °C e (-▲-, -△-) - T = 35 °C.

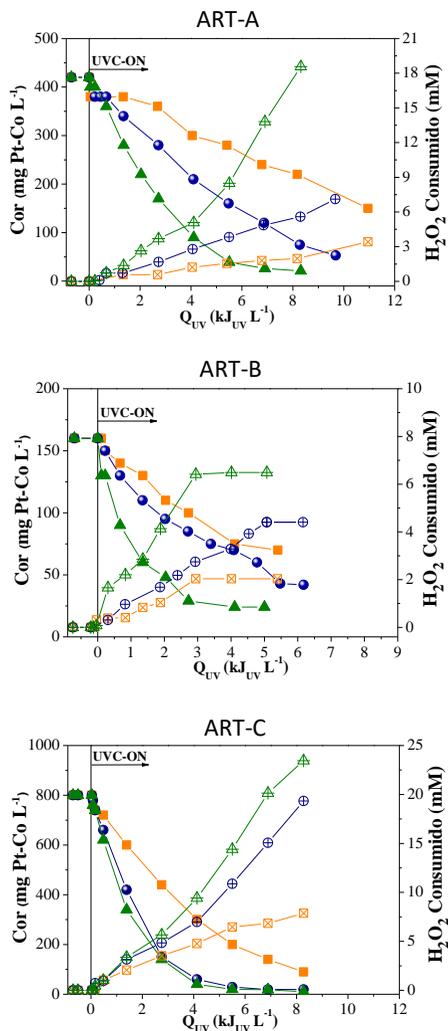


Figura 28 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 436 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —□—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —△—) - T = 35 °C.

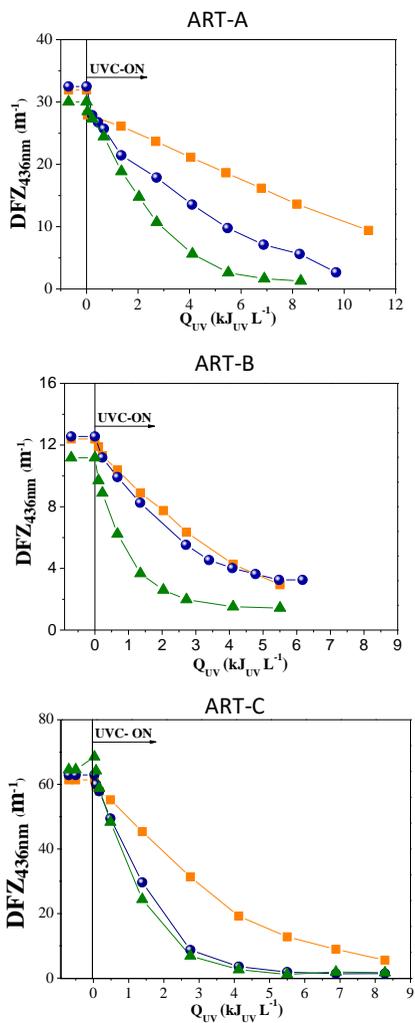


Figura 29 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 525 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (-■-, -□-) - T = 15 °C; (-●-, -⊕-) - T = 23 °C e (-▲-, -△-) - T = 35 °C.

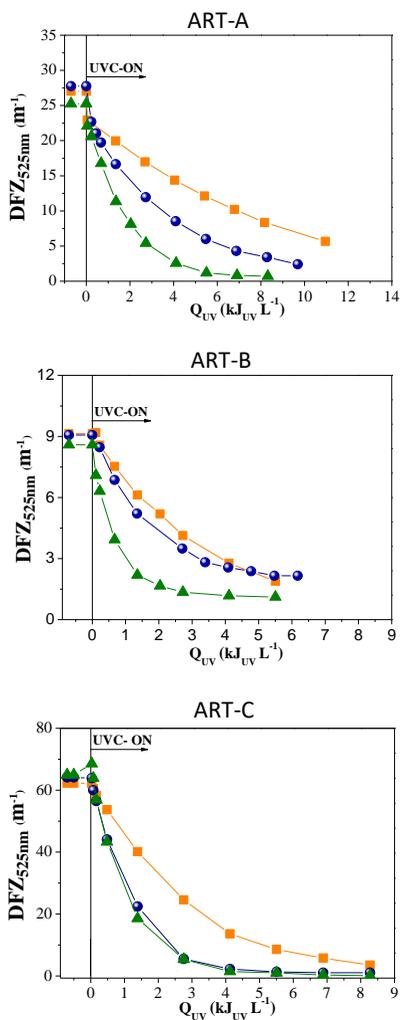
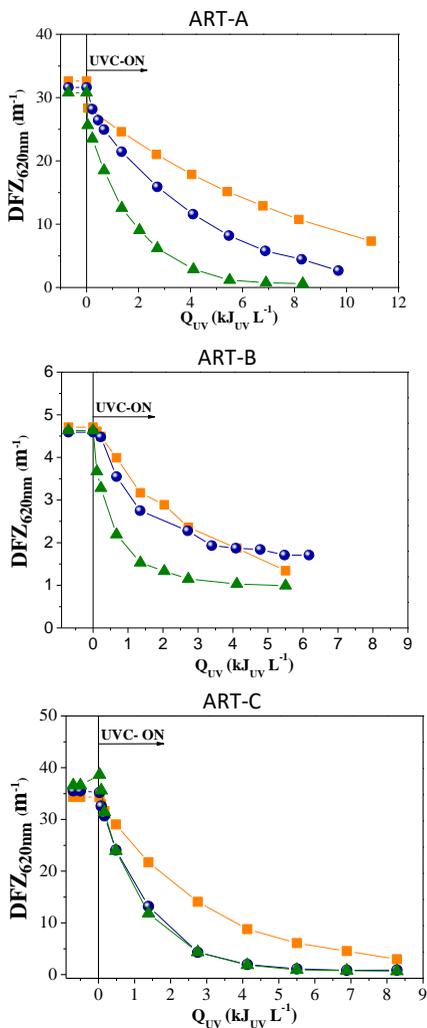


Figura 30 - A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das águas residuárias têxteis ART-A, ART-B e ART-C. Condições operacionais: Indicador de cor: 620 nm. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25 mM; 6W UVC; pH = 8,1/7,7/8,3 (ART-A/ART-B/ART-C). Símbolos sólidos = perfis cinéticos de remoção de cor. Símbolos abertos = Consumo de peróxido de hidrogênio. (—■—, —□—) - T = 15 °C; (—●—, —⊕—) - T = 23 °C e (—▲—, —△—) - T = 35 °C.



O aumento da temperatura foi apreciável para todos os parâmetros de cor analisados (Pt-Co; DFZ<sub>436nm</sub>; DFZ<sub>525nm</sub> e DFZ<sub>620nm</sub>) nas três águas residuárias têxteis reais analisadas. Portanto, o aumento da temperatura favorece a geração dos radicais hidroxilas e também aumenta a fotólise do peróxido de hidrogênio em (<sup>•</sup>OH) (SANZ; LOMBRAÑA; DE LUIS, 2013; STAPLETON et al., 2009).

Na água residuária têxtil – A (ART-A), considerando todos os indicadores de cores monitorados durante seu tratamento fotoquímico, observou-se que as taxas de descoloração foram sempre favoráveis a temperaturas mais elevadas, de acordo com a lei de Arrhenius, resultando em uma energia de ativação de 50 kJ mol<sup>-1</sup>.

Apesar do aumento da temperatura ter resultado em maiores taxas de descoloração, é possível observar que o efeito da temperatura nas reações de ART-B e ART-C não estão de acordo com a lei de Arrhenius. Para ART-B não está de acordo uma vez que a energia de ativação observada quando a temperatura aumenta de 15 para 23 °C foi de 8 kJ mol<sup>-1</sup> e quando a temperatura aumenta de 23 a 35 °C foi de 73 kJ mol<sup>-1</sup>. Para ART-C não está de acordo uma vez que a energia de ativação observada quando a temperatura aumenta de 15 para 35 °C foi de 29 kJ mol<sup>-1</sup> e quando a temperatura aumenta de 35 a 50 °C foi de 8 kJ mol<sup>-1</sup>, o que indica que a temperatura produziu efeitos diferentes para cada gama de temperatura testada.

Infelizmente, a decomposição térmica de peróxido e, em consequência, a formação de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> (espécies inativas), foi também favorecida com a temperatura, o que resultou em um aumento substancial do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os dados obtidos a partir de Pt-Co estão em conformidade com os dados obtidos pelos DFZs (Figura 28; Figura 29 e Figura 30).

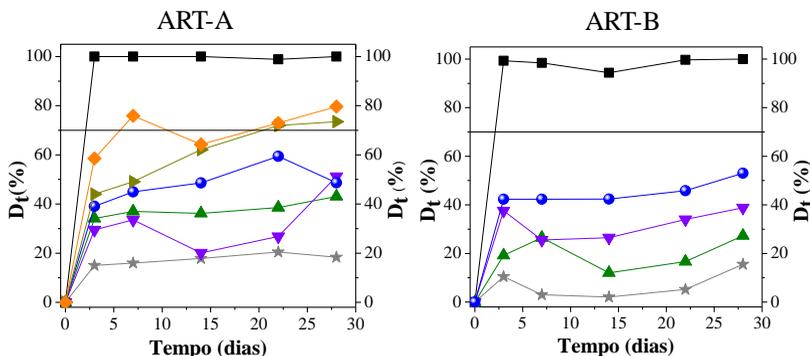
Foi possível conferir um efeito maior do aumento da temperatura nos perfis cinéticos de ART-A e ART-C, pois para ART-B não foram ocasionadas mudanças apreciáveis entre os processos fotoquímicos realizados nas temperaturas de 15 e 23 °C em relação à remoção de cor. Este comportamento pode ser atribuída a diferentes naturezas de contaminantes presentes em águas residuárias, que também podem restringir a influência da temperatura (CAMARERO et al., 2003). Infelizmente, a decomposição térmica de peróxido e, em consequência, a

formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (espécies inativas), é favorecida também com a temperatura, o que resultou em um aumento substancial do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5.6 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

As águas residuárias têxteis (ART-A e ART-B) após o tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  – foram avaliadas com o teste Zahn-Wellens a fim de se observar como o efeito da oxidação fotoquímica afeta a biodegradabilidade das águas residuárias. Para este fim, foram realizadas reações de oxidação de fotoquímica – UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  – em diferentes tempos de reação, onde foi coletado uma amostra da água residuária no final de cada reação. Este procedimento foi efetuado para ART-A e ART-B. Na Figura 31 encontra-se os resultados obtidos com o teste Zahn-Wellens para ambas águas residuárias têxteis.

Figura 31 – Resultados do teste Zahn-Wellens para reações de oxidação de fotoquímica – UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  – em diferentes tempos de reação. Foi coletado uma amostra da água residuária, ART-A e ART-B, no final de cada reação. Condições de operação:  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ; lâmpada de 6W UVC;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0\text{ mM}$ ;  $\text{pH}_{\text{ART-A}} = 8,1$  e  $\text{pH}_{\text{ART-B}} = 7,7$ . Símbolos: (—■—) Referência; (—★—) ( $0\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ); (—▲—) ( $1,4\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ); (—▼—) ( $4,1\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ); (—●—) ( $5,5\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ); (—►—) ( $8,3\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ) e (—◆—) ( $9,7\text{ kJ}_{\text{UVC}}\text{ L}^{-1}$ ).



Antes de ART-A e ART-B sofrerem oxidação fotoquímica, a biodegradabilidade de ambas águas residuárias foi de 18% e 15% respectivamente. Estes valores estão em conformidade com os valores obtidos pela relação  $BDO_5/DQO$ , sendo estes, 0,16 para ART-A e 0,20 para ART-B.

A biodegradabilidade para ambas águas residuárias aumentou expressivamente conforme o tempo de reação de tratamento por oxidação fotoquímica (UVC/ $H_2O_2$ ). ART-A, por exemplo, aumentou sua biodegradabilidade de 18% para 80%, ou seja, teve um aumento de 62% de carbono biodegradável dissolvido. Da mesma maneira, ART-B após o tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/ $H_2O_2$  – aumentou sua biodegradabilidade de 15% para 60%, indicando um aumento de 45% de carbono biodegradável dissolvido. Por conseguinte, foi ocasionado um aumento relevante na fração orgânica biodegradável para ambas águas residuárias têxteis, independentemente da matéria orgânica dissolvida ter se mantido constante frente ao tratamento de oxidação fotoquímica com UVC/ $H_2O_2$ .

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho comprovaram a eficiência do processo de oxidação UVC/ $H_2O_2$ , no tratamento de ART-A e ART-B, sendo estas, duas águas residuárias têxteis reais. Portanto, ambas águas residuárias atingiram os limites legais estabelecidos pela legislação brasileira para a liberação de águas residuárias aos corpos hídricos.



---

## **Capítulo 6**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II:**

**REÚSO NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL**

---



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II: REÚSO NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL

O reúso das águas residuárias têxteis pode representar uma economia de custos para a indústria têxtil, assim como, uma grande contribuição para a gestão sustentável dos recursos hídricos e proteção do ecossistema (VAJNHANDL; VALH, 2014; RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). Portanto, nesta parte do trabalho, o reúso de ART-C no beneficiamento foi investigado para o processo de tingimento de substrato de algodão.

O processo de oxidação fotoquímica, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi aplicado às águas residuárias têxteis provenientes da Indústria Têxtil C, sendo este processo, realizado posteriormente ao processo de oxidação biológica executado pela própria indústria têxtil. A oxidação fotoquímica foi aplicada com o objetivo de possibilitar o reúso de ART-C na indústria.

### 6.1 O REÚSO DA ART-C (ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL-C), PÓS PROCESSO FOTOQUÍMICO UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EM PROCESSO DE TINGIMENTO DE SUBSTRATO DE ALGODÃO

O tingimento é o processo de coloração de substratos têxteis por imersão em uma solução aquosa que contém corante (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). O tingimento de substrato de algodão é usualmente efetuado após o alvejamento do próprio substrato. Os processos de tingimento foram realizados de acordo com o programa de tingimento apresentado na Figura 6, onde a tricromia de corantes – Vermelho Reativo 195; Amarelo Reativo 145 e Azul Reativo 198 – foi utilizada.

A Água Residuária Têxtil-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF) foi utilizada como água de banho no processo de tingimento do substrato de algodão. Foram analisadas diferentes percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF), sendo estas, misturadas com água destilada, com exceção para 100% de ART-C/PTF. O desempenho de tingimento foi avaliado em termos de desvio de cor ( $\Delta E^*$ ) com o padrão (processo

de tingimento com água destilada).

A Tabela 13 apresenta os testes realizados com diferentes concentrações de ART-C/PTF como água de banho de tingimento. Os resultados observados não foram proeminentes para a utilização de 100% de ART-C/PTF, uma vez que em todas as amostras os valores de desvio de cor foram significativamente altos. Observou-se que nas três amostras tingidas com ART-C/PTF como água de banho de tingimento, a coloração final das amostras era visualmente superior ao padrão (amostra tingida com água destilada como água de banho de tingimento).



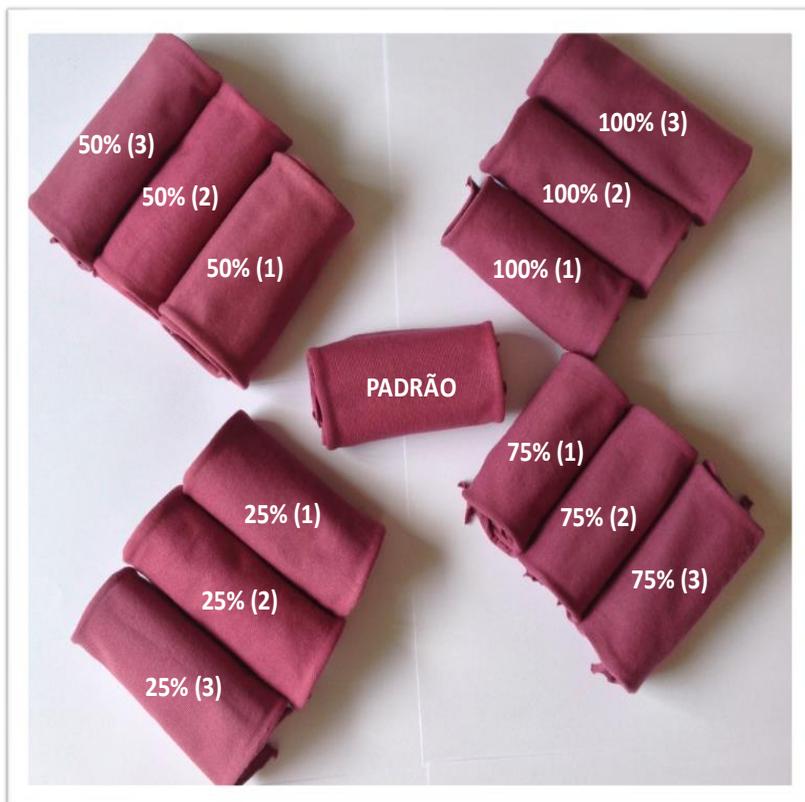
Assim como a utilização de 100% de ART-C/PTF como água de banho ( $\Delta E_{\text{médio}} = 4,68$ ), quando se utilizou 75% de água residuária têxtil fotoquimicamente tratada, as amostras observadas apresentaram desvio de cor elevado ( $\Delta E_{\text{médio}} = 4,59$ ), quando comparado ao processo de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada). Em ambas as condições, as amostras apresentaram coloração mais intensa do que o padrão, contudo não apresentaram manchas ou problemas com coloração não uniforme.

Entretanto, observou-se que, ao diminuir a presença de ART-C/PTF na água de banho de tingimento, os valores de desvio de cor foram diminuindo significativamente. As amostras de tingimento obtidas com 50% de ART-C/PTF e 50% de água destilada resultaram em baixos valores de desvio de cor (0,96; 0,77 e 0,57, para amostras 1, 2 e 3, respectivamente).

O desvio de cor entre a amostra tingida e o padrão pode ter uma variação (RAHMAN BHUIYAN et al., 2016). Em concordância com a norma DIN EN ISO 11664, o desvio de cor ( $\Delta E$ ) abaixo de 1,0 corresponde a tingimentos de amostras aceitáveis para o mercado internacional. Quando o valor de  $\Delta E$  é ligeiramente superior a 1, só pode ser reconhecido e aprovado em alguns casos especiais, ou seja, para zíperes ou cadaço, onde o limite de aceitação está no intervalo de 1,5 – 2 (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014). Portanto, a percentagem máxima de ART-C/PTF que pode ser utilizada – a fim de cumprir os critérios de aceitação mais restritivos do mercado têxtil para os valores de desvio de cor ( $\Delta E^*$ ) – foi de 50% (BROADBENT, 2001; LÓPEZ-GRIMAU; GUTIÉRREZ, 2006).

Nos Apêndices A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e L estão todos os relatórios completos referentes ao processo de tingimento realizado com a ART-C/PTF como água de banho de tingimento. Imagens comparativas entre as amostras de tingimento com percentagens distintas de ART-C/PTF e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada) encontram-se na Figura 32.

Figura 32 – Imagens comparativas entre as amostras com diferentes percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF) como água de banho no processo de tingimento de algodão e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada).



A fim de analisar se a ART-C/PTF seria capaz de promover um reúso contínuo desses efluentes no tingimento de algodão, fez-se um novo ciclo de tratamento fotoquímico seguido de um novo tingimento. As águas residuárias do tingimento realizado com 50% de ART-C/PTF e 50% de água destilada foram novamente tratadas por oxidação fotoquímica nas mesmas condições operacionais já empregadas anteriormente: temperatura de 35 °C, pH natural de ART-C (pH = 8,31), lâmpada UVC de 6 W e uma concentração de 25,0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

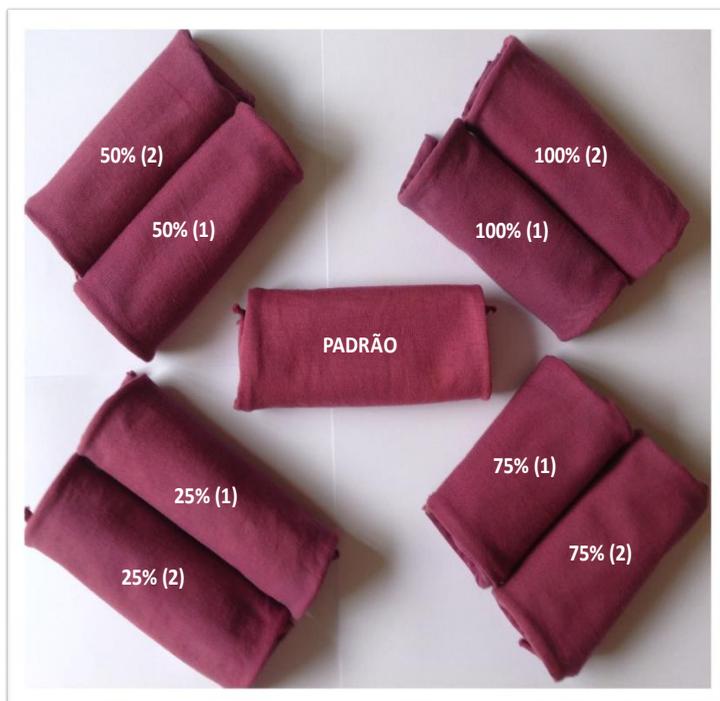
O processo de tingimento utilizado foi exatamente o mesmo utilizado na etapa anterior, apresentado na Figura 6. Mais uma vez, foram testadas diferentes percentagens de ART-C/PTF (100%, 75%, 50% e 25%) como água de banho no processo de tingimento de algodão. A eficácia do processo de tingimento foi avaliada em termos de desvio de cor das amostras tingidas com a utilização de ART-C/PTF como água de banho de tingimento em comparação ao processo padrão de tingimento com água destilada. Na Tabela 14 e nos Apêndices M, N, O, P, Q, R, S e T estão todos os resultados referentes ao processo de tingimento realizado.

Tabela 14 - Desvio de cor ( $\Delta E$ ) em processos de tingimento com percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C/PTF no segundo ciclo de reúso.

Tingimento com ART-C/PTF (100% de água de reúso)						
Parâmetros	Padrão		Amostra 1		Amostra 2	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
L	39,25	0,48	37,01	0,07	36,85	0,40
a	27,19	0,11	24,41	0,19	25,90	0,83
b	-3,46	0,18	-6,52	0,12	-5,17	0,52
$\Delta E$	---	---	4,70	---	3,21	---
Tingimento com ART-C/PTF (75% de água de reúso)						
Parâmetros	Padrão		Amostra 1		Amostra 2	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
L	39,25	0,48	36,71	0,50	36,85	0,75
a	27,19	0,11	26,40	0,30	26,42	0,26
b	-3,46	0,18	-2,35	0,25	-2,50	0,04
$\Delta E$	---	---	2,88	---	2,70	---
Tingimento com ART-C/PTF (50% de água de reúso)						
Parâmetros	Padrão		Amostra 1		Amostra 2	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
L	39,25	0,48	36,81	0,31	36,36	0,35
a	27,19	0,11	27,01	0,07	26,56	0,49
b	-3,46	0,18	-4,52	0,06	-4,77	0,34
$\Delta E$	---	---	2,66	---	3,24	---
Tingimento com ART-C/PTF (25% de água de reúso)						
Parâmetros	Padrão		Amostra 1		Amostra 2	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
L	39,25	0,48	38,03	0,32	38,06	0,51
a	27,19	0,11	26,52	0,26	26,48	0,21
b	-3,46	0,18	-5,06	0,22	-5,10	0,15
$\Delta E$	---	---	2,12	---	2,15	---

Como pode ser observado na Figura 33, em todas as condições testadas, os tingimentos com ART-C/PTF como água de banho, resultaram em desvios de cor elevados quando comparado ao processo de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada), demonstrando a incapacidade de se reutilizar, por mais de uma vez, o ART-C/PTF no processo de tingimento testado. Imagens comparativas entre as amostras de tingimento com percentagens distintas de ART-C/PTF e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada) encontram-se na Figura 33. Assim como no primeiro ciclo de reúso, as amostras originadas do tingimento com a ART-C/PTF como água de banho apresentaram coloração mais intensa, sem manchas ou problemas de coloração não uniforme.

Figura 33 – Imagens comparativas, do segundo ciclo de reúso, entre as amostras com diferentes diferentes percentagens (100%, 75%, 50% e 25%) de ART-C Pós Tratamento Fotoquímico (ART-C/PTF) como água de banho no processo de tingimento de algodão e da amostra de tingimento padrão (tingimento somente com água destilada).



Apesar do segundo ciclo de reúso não apresentar resultados satisfatórios, o reúso que se iniciou com o tratamento fotoquímico, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de águas residuárias têxteis reais – previamente tratadas biologicamente – obteve êxito em seu primeiro ciclo reúso, onde a análise do tingimento das amostras de substrato de algodão obteve valores de desvio de cor ( $\Delta E$ ) com níveis aceitáveis para exportação deste tecido, portanto, foram alcançados os critérios de aceitação mais restritivos do mercado têxtil. Além disso, foi possível reduzir pela metade o consumo de água limpa ao se utilizar 50% de ART-C/PTF e 50% de água destilada.



---

**Capítulo 7**  
**CONCLUSÃO**

---



## 7 CONCLUSÃO

O tratamento das águas residuárias têxteis, ART-A, ART-B e ART-C, com oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – sendo esta, utilizada como etapa de polimento após o tratamento com oxidação biológica, mostrou-se uma tecnologia bem sucedida. Todas as águas residuárias têxteis apresentaram uma coloração intensa após a oxidação biológica, portanto, a oxidação fotoquímica com UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desempenhou com êxito a remoção de cor para ART-A, ART-B e ART-C. Estes resultados foram obtidos a partir de um estudo de perfis cinéticos do processo de oxidação fotoquímica nas águas residuárias, onde foi avaliada a remoção de cor conforme o tempo de reação e/ou energia.

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio favorável à descoloração foi determinada, sendo esta de 25,0 mM para todas as águas residuárias têxteis reais avaliasas. Esta dosagem foi alcançada a partir de diferentes experiências, onde a dosagem de peróxido de hidrogênio variou em um intervalo de 3,8 mM – 39,0 mM e as demais condições operacionais (temperatura, pH e intensidade da lâmpada) permaneceram constantes para todas as experiências. Correlacionando concentração inicial de peróxido de hidrogênio e consumo de peróxido de hidrogênio no meio reacional através do estudo dos perfis cinéticos de remoção de cor, foi concluído que a concentração inicial de 25,0 mM resultou na concentração a ser utilizada no tratamento de oxidação fotoquímica – UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para ART-A, ART-B e ART-C.

A influência da temperatura no processo de oxidação fotoquímica, (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), das águas residuárias têxteis, foi avaliada. Foram analisadas em diferentes valores de temperatura: 15 °C (ART-A, ART-B e ART-C); 23 °C (ART-A e ART-B), 35 °C (ART-A, ART-B e ART-C) e 50 °C (ART-C). As reações foram realizadas considerando as seguintes condições operatórias: pH natural das águas residuárias, sendo 8,1 para ART-A ; 7,7 para ART-B e 8,3 para ART-C; lâmpada de 6W UVC e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25,0 mM.

Foi constatado que as taxas de remoção de cor são mais favorecidas em temperaturas mais elevadas, pois o aumento da temperatura favorece a geração dos radicais hidroxilas e também aumenta a fotólise do peróxido de hidrogênio em (<sup>•</sup>OH). A decomposição térmica de peróxido

e, em consequência, a formação de  $H_2O$  e  $O_2$  (espécies inativas), é favorecida também com a temperatura, o que resultou em um aumento substancial do consumo de  $H_2O_2$ .

Em seguida, foi avaliada a influência do pH sobre a remoção de cor de ART-A, ART-B e ART-C. O estudo da influência do pH resultou na constatação que o pH tem expressiva interferência perante a remoção de cor. A remoção da cor das águas residuárias têxteis, ocasionada em diferentes pHs, apresentou resultados diferentes para ART-A, ART-B e ART-C.

Deste modo, foi verificado que ART-A obteve maior remoção de cor, durante o tratamento fotoquímico, quando a reação foi ocorrida no próprio pH natural desta água residuária têxtil, ou seja,  $pH = 8,1$ . Por conseguinte, isto implica em um resultado muito satisfatório tendo em vista à redução de custos, pois não foi necessário alcalinizar ou acidificar ART-A para se obter êxito na remoção de cor. Todavia, para ART-B, os resultados mais satisfatórios de remoção de cor ocorreram em meio ácido, pois os perfis cinéticos, assim como, as constantes de velocidade de reação, corroboram com este fato. Para ART-C, o sistema fotoquímico UVC/ $H_2O_2$  resultou em maiores taxas de descoloração a pH natural do efluente (8,31), o que implica em um resultado interessante tendo em vista à redução de custos, pois não é necessário alcalinizar ou acidificar ART-C para se obter maiores taxas de remoção de cor.

A água residuária têxtil – C (ART-C) apresentou parâmetros para remoção de cor, tais como, menor tempo/energia para descoloração, temperatura de saída do reator biológico favorável à descoloração e pH da própria água residuária como melhor resultado para a descoloração. Sendo estes de 90 min/4,1  $kJ_{UVC} L^{-1}$ ; 35 °C e 8,31 respectivamente. O processo aplicado à ART-C resultou em uma redução de cor de 92% (método Pt-Co), 94% (DFZ<sub>436nm</sub>), 96% (DFZ<sub>525nm</sub>) e 94% (DFZ<sub>620nm</sub>).

As demais águas residuárias têxteis reais: ART-A e ART-B, foram avaliadas a partir do teste Zahn-Wellens resultando em um aumento significativo conforme aumentou o tempo de reação de tratamento por oxidação fotoquímica (UVC/ $H_2O_2$ ). E, desta maneira, foi observado um aumento relevante na fração orgânica biodegradável para ambas águas residuárias têxteis.

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho comprovaram a eficiência do processo de oxidação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no tratamento de ART-A, ART-B e ART-C, sendo estas, três águas residuárias têxteis reais. Portanto, ART-A e ART-B atingiram os limites legais estabelecidos pela legislação brasileira para a liberação de águas residuárias aos corpos hídricos.

ART-C foi utilizada como água de banho durante o processo de tingimento do substrato de algodão e as amostras obtidas resultaram em bons indicadores de qualidade quando comparados ao processo padrão (com água destilada). Neste sentido, a percentagem máxima de águas residuárias têxteis tratadas por oxidação fotoquímica que podem ser reutilizadas – a fim de cumprir os critérios de aceitação mais restritivos do mercado têxtil – foi de 50%. Em contrapartida, quando testou-se um segundo ciclo de reúso, os desvios de cor observados nas amostras foram elevados, indicando a impossibilidade de utilização contínua da ART-C/PTF no tingimento testado.



---

**Capítulo 8**

**SUGESTÕES PARA**

**TRABALHOS FUTUROS**

---



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o reúso das águas residuárias têxteis no beneficiamento têxtil, em ciclos de tratamento: tingimento → oxidação biológica → oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → tingimento.

Avaliar o tingimento em diferentes tipos de substratos: poliéster e poliamida.

Elaborar outras tricromias de corantes a fim de se obter cores mais escuras e cores mais claras do que as avaliadas nesta pesquisa.



---

## **Capítulo 9**

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AATCC - American Association of Textile Chemists and Colorists, Technical Manual CMC: Calculation of Small Color Differences for Acceptability - Test Method 173-2009. Research Triangle Park - USA, 2010.

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Agenda de Prioridades Têxtil e Confecções – 2015/2018. 2015.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997–1026, 2005.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 2-3, p. 247–254, 2001.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143–1154, 2002.

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H. Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 426–431, 2012.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. Treatment of Textile Wastewater By Advanced Oxidation Processes – a Review. **Global Nest: the International Journal**, v. 6, n. 3, p. 222–230, 2004.

ALLÈGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1-2, p. 15–34, 2006.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, a. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 233–244, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019100000241>>.

AMAR, N. Ben; KECHAOU, N.; PALMERI, J.; DERATANI, A.; SGHAIER, A. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 111–117, 2009.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2012.

ARAÑA, J.; ZERBANI, D.; HERRERA MELIÁN, J. a.; GARZÓN SOUSA, D.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M. Effect of additives in photocatalytic degradation of commercial azo dye Lanaset Sun Yellow 180. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 12, p. 703–708, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C2PP25191D>>.

ARSLAN-ALATON, I. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. **Coloration Technology**, v. 119, n. 6, p. 345–353, 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1478-4408.2003.tb00196.x>>.

ARSLAN-ALATON, I.; ALATON, I. Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, n. 1, p. 98–107, 2007.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35–43, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653503010609>>.

BHUIYAN, M. a R.; RAHMAN, M. M.; SHAID, A.; KHAN, M. a. Decolorization of textile wastewater by gamma irradiation and its reuse in dyeing process. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 10, p. 2848–2855, 2014.

BHUIYAN, M. A. R.; RAHMAN, M. M.; SHAID, A.; BASHAR, M. M.; KHAN, M. a. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3063–3071, 2016. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615014134>>.

BISSCHOPS, I.; SPANJERS, A. H. Literature Review on Textile Wastewater Characterisation. **Environmental Technology**, v. 24, n. February 2013, p. 37–41, 2003.

BLANCO, J.; TORRADES, F.; DE LA VARGA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394–399, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055>>.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Lei N° 6.938/1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências, 1981.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

BROADBENT, A. D. Basic principles of textile coloration. **Textile coloration**, p. 395–396, 2001. Disponível em: <<http://www2.lib.ncsu.edu/catalog/record/NCSU1525499>>.

CAMARERO, L.; PECHE, R.; MERINO, J. M.; RODRIGUEZ, E. Photo-assisted oxidation of indigocarmine in an acid medium. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 4, p. 281–287, 2003. Disponível em: <<Go to ISI>://000184198800002>.

CHAN, C. Y.; TAO, S.; DAWSON, R.; WONG, P. K. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 1, p. 45–54, 2004.

CHENG, S.; OATLEY, D. L.; WILLIAMS, P. M.; WRIGHT, C. J. Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters.

**Water Research**, v. 46, n. 1, p. 33–42, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.011>>.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. 21. ed, 2005.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 15, n. 10, p. 917–929, 1994.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. a.; MOHAMMADI, M. K. A.; DORRAJI, M. S. S. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 16–26, 2008.

DEBIK, E.; KAYKIOGLU, G.; COBAN, A.; KOYUNCU, I. Reuse of anaerobically and aerobically pre-treated textile wastewater by UF and NF membranes. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 174–180, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.013>>.

DELÉE, W., et al., Anaerobic treatment of textile effluents: A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1998. 73(4): p. 323-335

DIN EN ISO 11664-4:2012-06, D.-G.I.f. Standardization CIE 1976 L\*a\*b\* Farbenraum, DIN - German Institute for Standardization, 2012.

DIN EN ISO 7887:2012-04, Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung. Deutsches Institut für Normung - DIN 2012.

ENGINEERING, P.; AUTHORS, T.; BY-NC-ND, C. C.; CASSANO, D.; ZAPATA, a.; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C.; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 250–257, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.098>>.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. ref 4: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401003013>>

>.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 47–56, 2001.

GALINDO, C.; KALT, a. UV-H 202 oxidation of monoazo dyes in aqueous media : a kinetic study. v. 40, p. 27–35, 1998.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, a.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, n. 2, p. 69–78, 2002.

GERMANY, F.R.O, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) in: B. I (Ed.), Federal Ministry of Justice 2009.

GHANBARI, F.; MORADI, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 499–506, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018>>.

GOMES, A. C.; FERNANDES, L. R.; SIMÕES, R. M. S. Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 175–181, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.051>>.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479708003290>>.

HAN, D.; KIM, M.; BAE, W. Advanced treatment of recalcitrant textile wastewater and goal-oriented process design. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 00, p. 1–7, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12205-013-0027-4>>.

HAN, G.; LIANG, C.-Z.; CHUNG, T.-S.; WEBER, M.; STAUDT, C.; MALETZKO, C. Combination of forward osmosis (FO) process with

coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 91, p. 361–370, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416300306>>.

HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 83, n. 2, p. 171–180, 2007.

International Standard ISO 14911, Water quality – **Determination of dissolved Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> using ion chromatography** – Method for water and wastewater. 1. ed, 1998.

KALRA, S. S.; MOHAN, S.; SINHA, A.; SINGH, G. Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. **Department of Environmental Science and Engineering**, v. 4, p. 271–275, 2011.

KANDELBAUER, a.; GUEBITZ, G. M. Bioremediation for the decolorization of textile dyes-A review. **Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems**, p. 269–288, 2005.

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textile**, 1999.

LI, X. Z.; ZHAO, Y. G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 249–255, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00285-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00285-1)>.

LÓPEZ-GRIMAU, V.; GUTIÉRREZ, M. C. Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 106–112, 2006.

LÓPEZ-LÓPEZ, C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; LEYVA-DÍAZ, J. C.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V.; MUÑO, M. M.; POYATOS, J. M. Combined treatment of textile wastewater by coagulation–flocculation and advanced oxidation processes. **Desalination and Water Treatment**, n. August, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1063013>>.

LU, X.; LIU, L.; LIU, R.; CHEN, J. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study.

**Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 229–232, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.002>>.

LU, X.; LIU, L.; YANG, B.; CHEN, J. Reuse of printing and dyeing wastewater in processes assessed by pilot-scale test using combined biological process and sub-filter technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 2, p. 111–114, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.03.003>>.

LUCAS, M. S.; PERES, J. a. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. a.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. a R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203–212, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.077>>.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. a.; SILVA, T. F. C. V.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R. a R.; VILAR, V. J. P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 833–845, 2014.

MARCELINO, RAFELA BRITO PORTELA; FRADE, P. R.; DE AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e Desafios Efluentes Industriais Não Biodegradáveis** : p. 358–383, 2013.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 269–275, 2004.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O 2/Fe<sup>2+</sup> processes - A comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297–303, 2006. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586605002625>>.

NICOLE, I.; DE LAAT, J.; DORE, M.; DUGUET, J. P.; BONNEL, C. Utilisation Du Rayonnement Ultraviolet Dans Le Traitement Des Eaux: Mesure Du Flux Photonique Par Actinometrie Chimique Au Peroxyde D'Hydrogene. **Water Research**, v. 24, n. 2, p. 157–168, 1990.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2099–2132, 2013.

NOGUEIRA, R. F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18969966>>.

OECD GUID ELIN E FOR TESTIN G OF CHEMICALS. **Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test**. Adotado em julho de 1992.

OLIVEIRA, C. R. S. No Title No Title. **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina**, v. 53, n. 9, p. 169, 2015.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. a; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0005801980&partnerID=40&md5=39d337b2c708e26c7b550d22e78bd6cc>>.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. a. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>>.

OLUWAKEMI, F.; ABDUL, H. Journal of Environmental Chemical Engineering Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite. **Biochemical**

**Pharmacology**, v. 4, n. 1, p. 6–11, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.019>>.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

RIERA-TORRES, M.; GUTIERREZ-BOUZAN, M. C.; VALLDEPERAS MORELL, J.; JOSE LIS, M.; CRESPI, M. Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. **Textile Research Journal**, v. 81, n. 18, p. 1926–1939, 2011.

ROSA, J. M.; FILETI, A. M. F.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: The continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 60–65, 2014.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Reuse of textile effluent treated with advanced oxidation process by uv/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Transactions**, v. 26, p. 207–212, 2012.

ROZZI, A.; MALPEI, F.; COLLI, S.; UBERTI, M. Distribution of absorbance in the visible spectrum related to molecular size fractions in secondary and tertiary municipal-textile effluent. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 473–480, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122398005472>>. Acesso em: 8 mar. 2016.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <[www.sabesp.com.br/](http://www.sabesp.com.br/)>. Acesso em 20 de janeiro de 2016.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 458–464, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.006>>.

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; DE LUIS, A. Temperature-assisted UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of concentrated linear alkylbenzene sulphonate (LAS) solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 533–541, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.133>>.

SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R. Dos; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 2-3, p. 125–129, 2007.

SINTEX – SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE FIAÇÃO, TECELAGEM E DO VESTUÁRIO DE BLUMENAU. Disponível em: <http://www.sintex.org.br/noticia/2015/06/23/sintex-apresenta-dados-do-setor-textil-e-perspectivas-para-2015>>. Acesso em 20 de janeiro de 2016

SOARES, P. a.; SILVA, T. F. C. V; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M. a G. U.; BOAVENTURA, R. a R.; VILAR, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental science and pollution research international**, v. 21, p. 932–45, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23832802>>.

SOARES, P. a.; SILVA, T. F. C. V; RAMOS ARCY, A.; SOUZA, S. M. a G. U.; BOAVENTURA, R. a R.; VILAR, V. J. P. Assessment of AOPs as a polishing step in the decolourisation of bio-treated textile wastewater: Technical and economic considerations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 317, p. 26–38, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.10.017>>.

STAPLETON, D. R.; KONSTANTINOY, I. K.; HELA, D. G.; PAPADAKI, M. Photolytic removal and mineralisation of 2-halogenated pyridines. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3964–3973, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.018>>.

TAHRI, N.; MASMOUDI, G.; ELLOUZE, E.; JRAD, A.; DROGUI, P.; BEN AMAR, R. Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 33, p. 226–235, 2012.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; HOLMBERG, K. Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions. **Materials**, v. 6, n. 2, p. 580–608, 2013.

TICHONOVAS, M.; KRUGLY, E.; RACYS, V.; HIPPLER, R.; KAUNELIENE, V.; STASIULAITIENE, I.; MARTUZEVICIUS, D. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under

dielectric barrier discharge plasma treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 9–19, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471300733X>>.

TZANOV, T.; BASTO, C.; G??BITZ, G. M.; CAVACO-PAULO, A. Laccases to improve the whiteness in a conventional: Bleaching of cotton. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 10, p. 807–810, 2003.

VAJNHANDL, S.; VALH, J. V. The status of water reuse in European textile sector. **Journal of Environmental Management**, v. 141, p. 29–35, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.014>>.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>>.

WU, Q.; LI, W.-T.; YU, W.-H.; LI, Y.; LI, A.-M. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 359–364, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107015004009>>.

ZAHARIA, C.; ŞUTEU, D.; MUREŞAN, A. Options and Solutions for Textile Effluent Decolourization Using Some Specific Physico-Chemical Treatment Steps Decolorization Using Some Specific Physico-Chemical. **Environmetal Engineerign and Management**, v. 11, n. 2, p. 493–509, 2012.

ZHRIM, a. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. **Water Resources and Industry**, v. 3, p. 23–34, 2013.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciencia Hoje**, v. 29, n. figura 1, p. 61–64, 2001.

ZHENG, L.; WANG, X.; WANG, X. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 525–533, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.027>>.

ZHOU, C.; GAO, N.; DENG, Y.; CHU, W.; RONG, W.; ZHOU, S. Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) degradation of mixed N-nitrosamines in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231-232, p. 43–48, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.032>>.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 7-9, p. 1571–1577, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.787553>>

---

## **Apêndices**

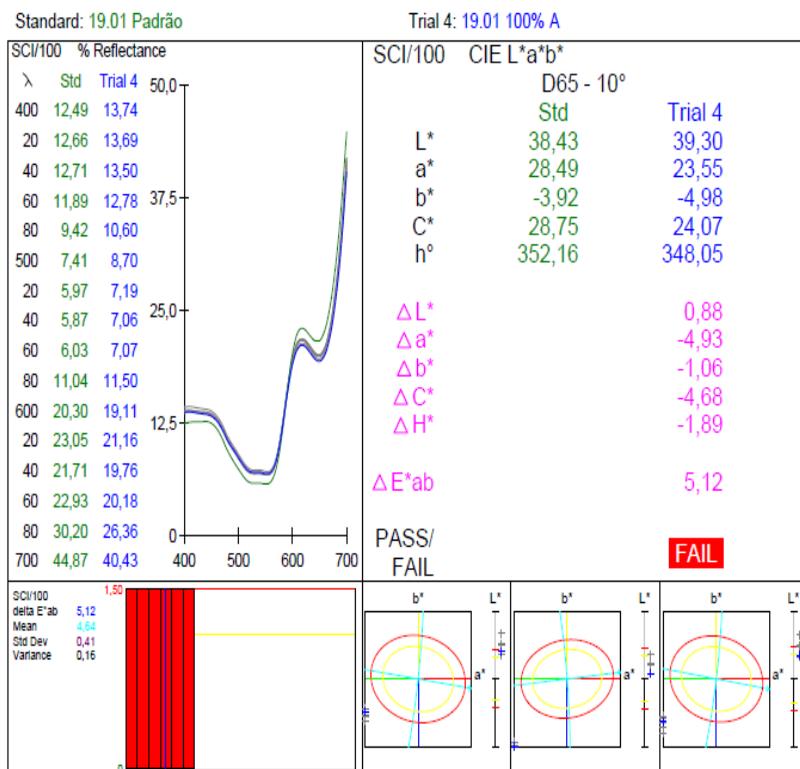
---



## APÊNDICES

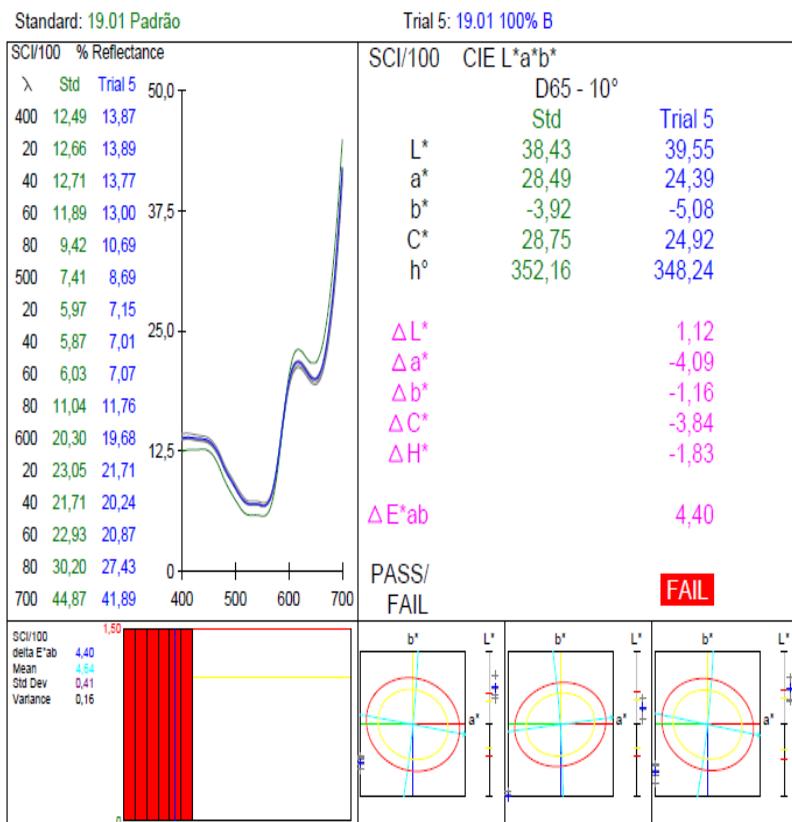
**APÊNDICE A** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 0% de água destilada com 100% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 4) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 11:58:55  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%



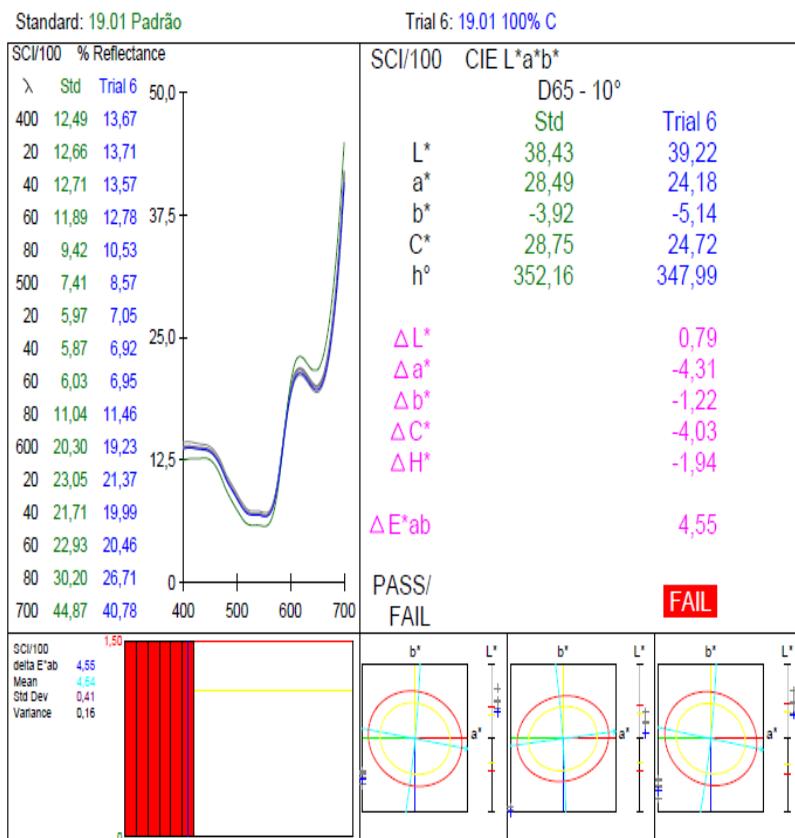
**APÊNDICE B** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 0% de água destilada com 100% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 5) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 11:59:14  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%



**APÊNDICE C** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 0% de água destilada com 100% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 6) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 12:00:15  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%

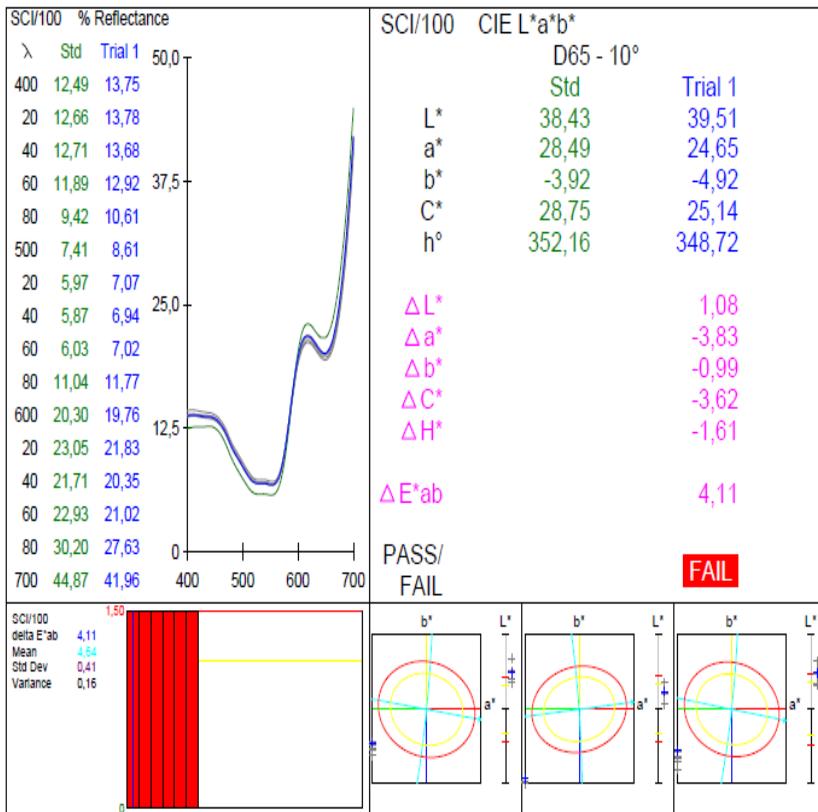


**APÊNDICE D** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 25% de água destilada com 75% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 1) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 11:56:52  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%

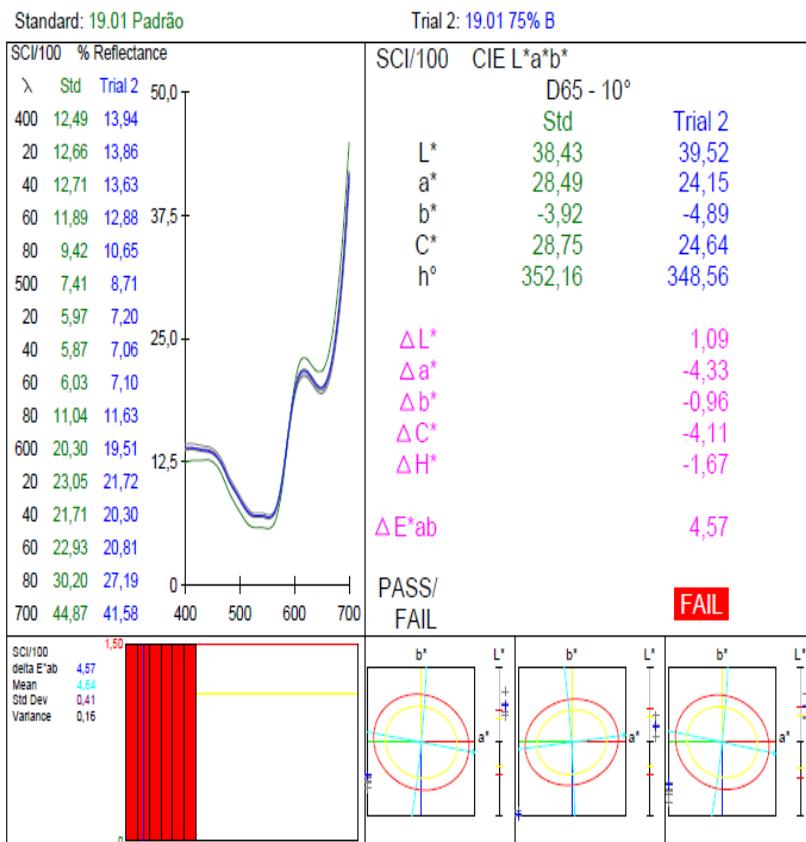
Standard: 19.01 Padrão

Trial 1: 19.01 75% A



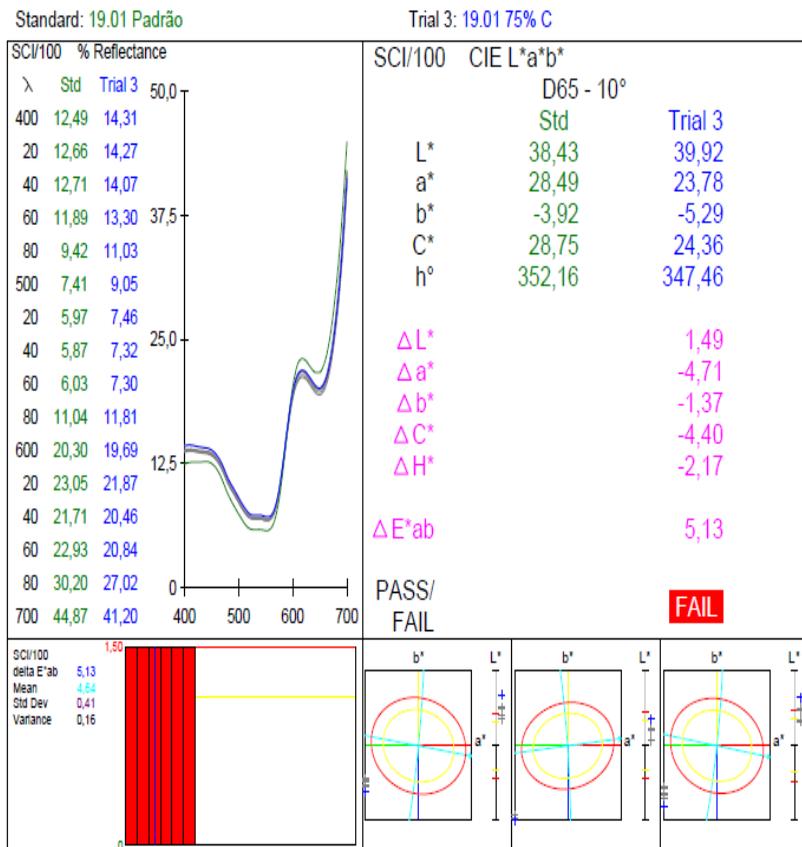
**APÊNDICE E** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 25% de água destilada com 75% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 2) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 11:57:36  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%



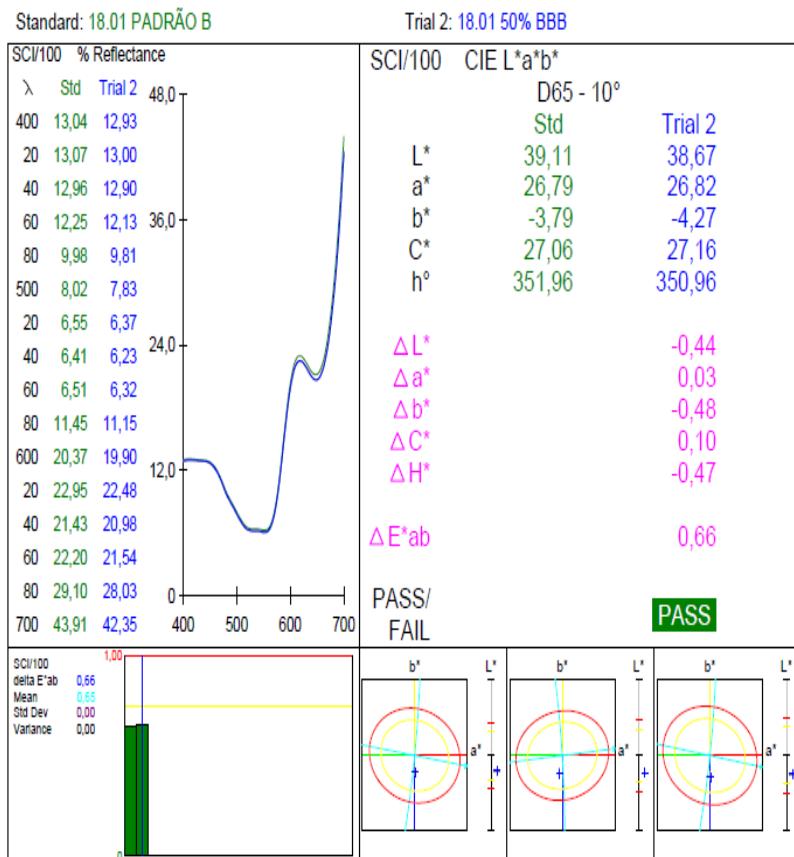
**APÊNDICE F** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 25% de água destilada com 75% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 2/5/2017 -- 11:58:14  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (2) 19.01 Reúso 75% e 100%



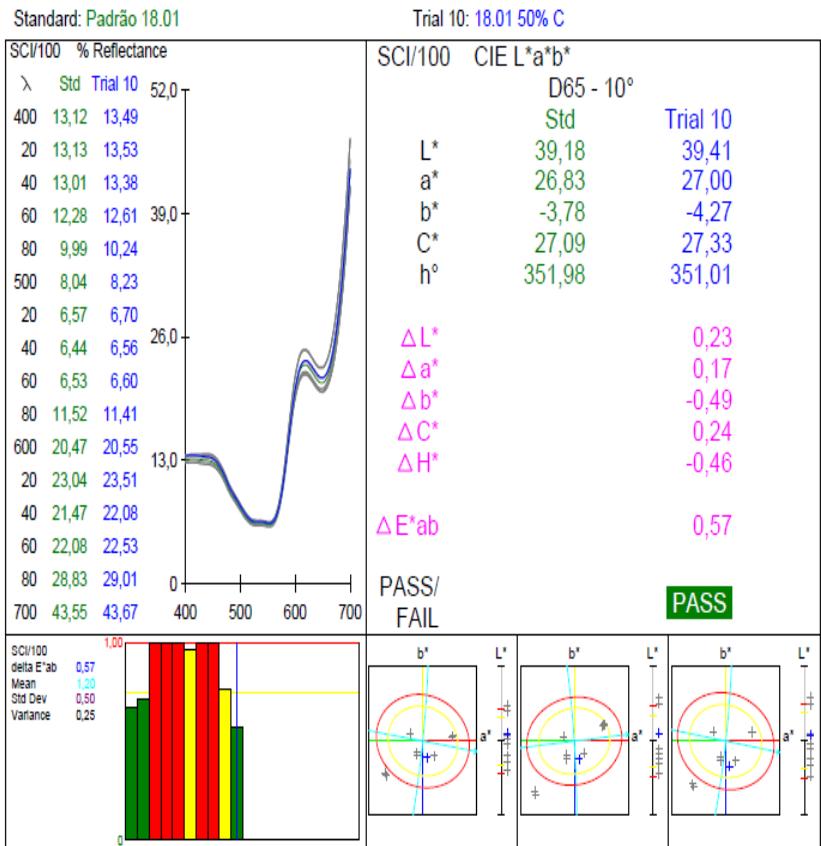
**APÊNDICE G** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 50% de água destilada com 50% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 2) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 26/1/2017 -- 18:38:06  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 18.01 50% BB



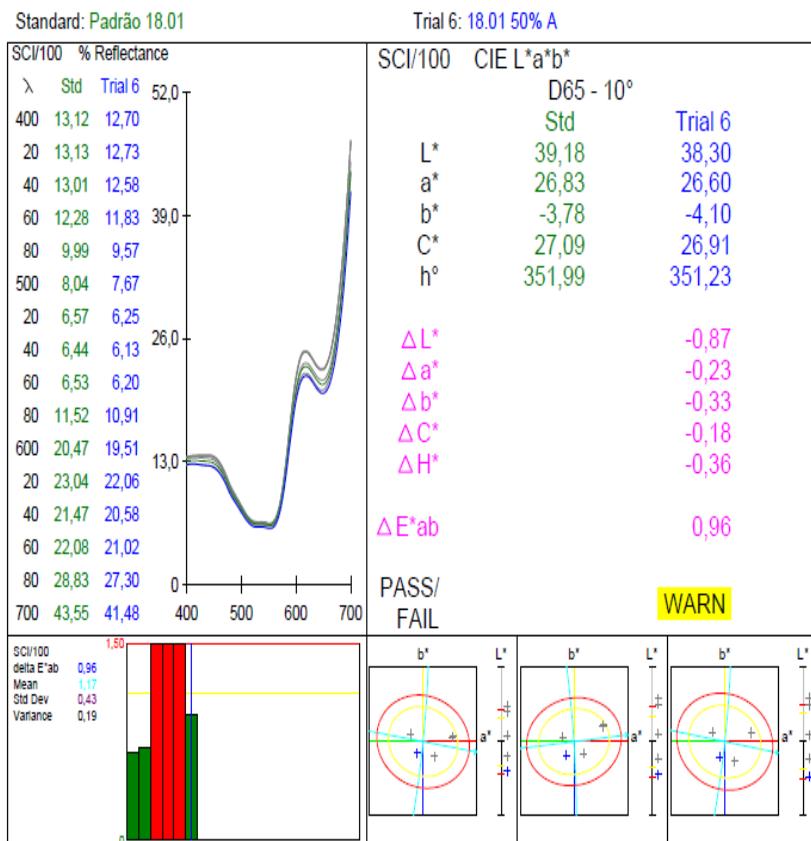
**APÊNDICE H** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 50% de água destilada com 50% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 10) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 26/1/2017 -- 17:53:23  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 18.01 50% A2



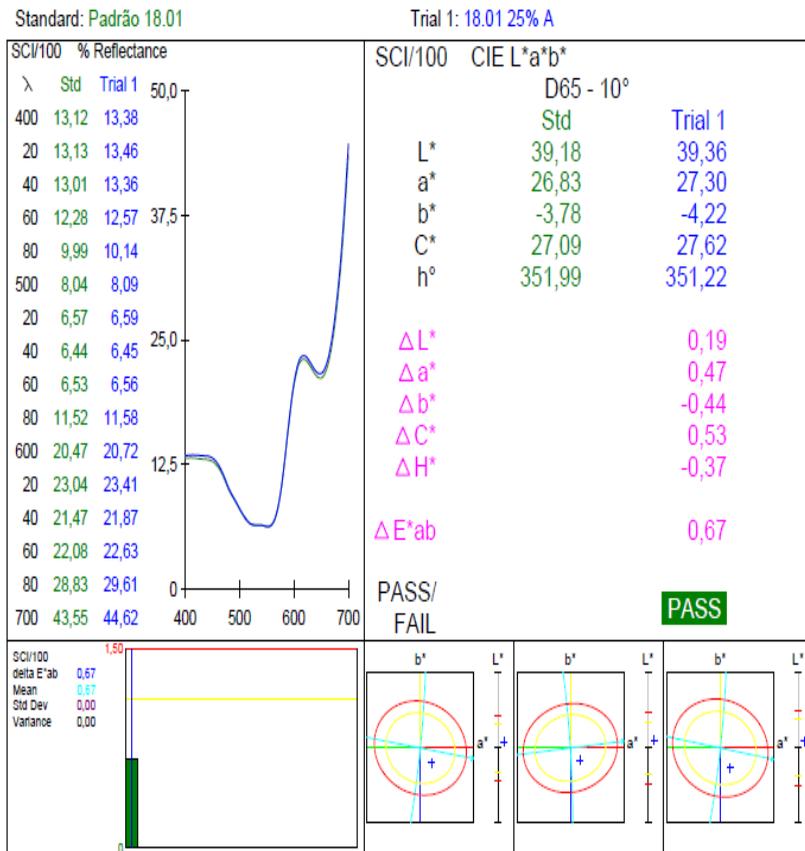
**APÊNDICE I** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 50% de água destilada com 50% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 6) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 26/1/2017 -- 18:11:10  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 18.01 50% A



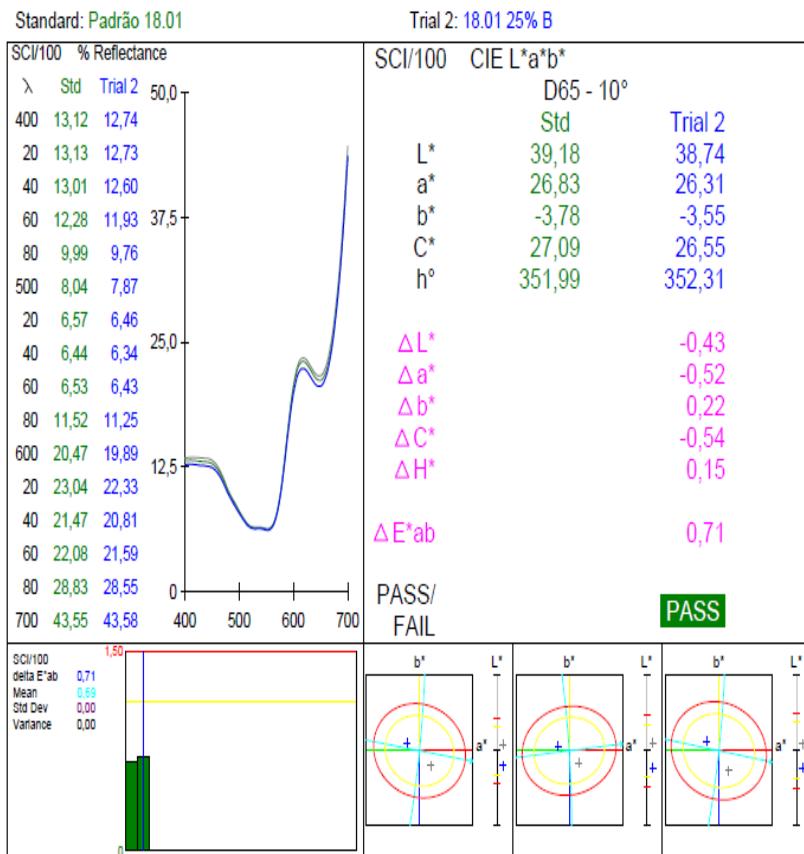
**APÊNDICE J** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 75% de água destilada com 25% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 1) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 26/1/2017 -- 17:57:09  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 18.01 25% A



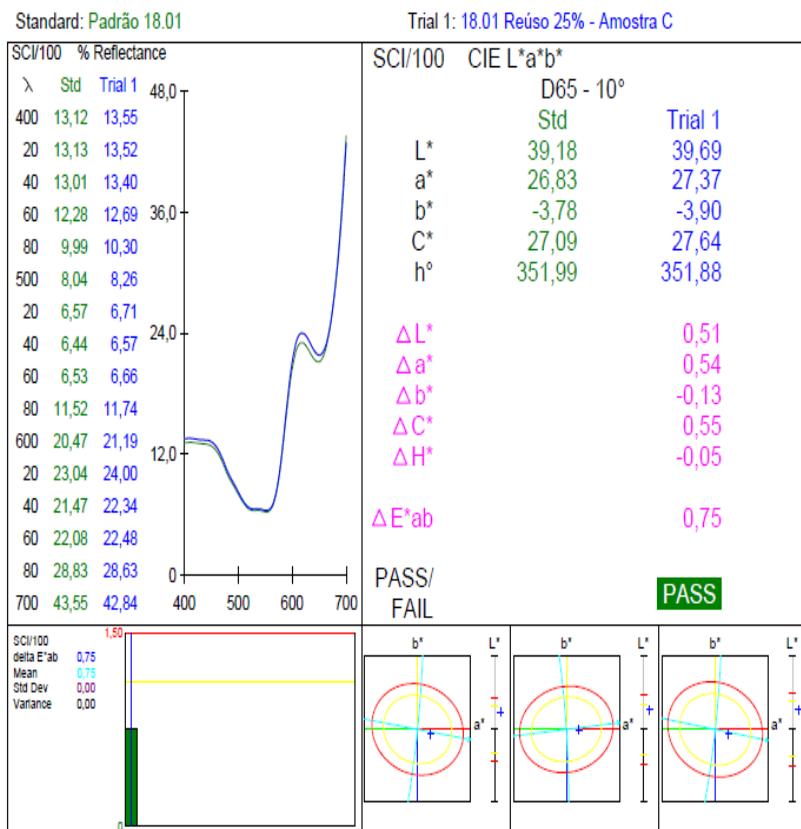
**APÊNDICE K** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 75% de água destilada com 25% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 2) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 26/1/2017 -- 17:59:17  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 18.01 25% B



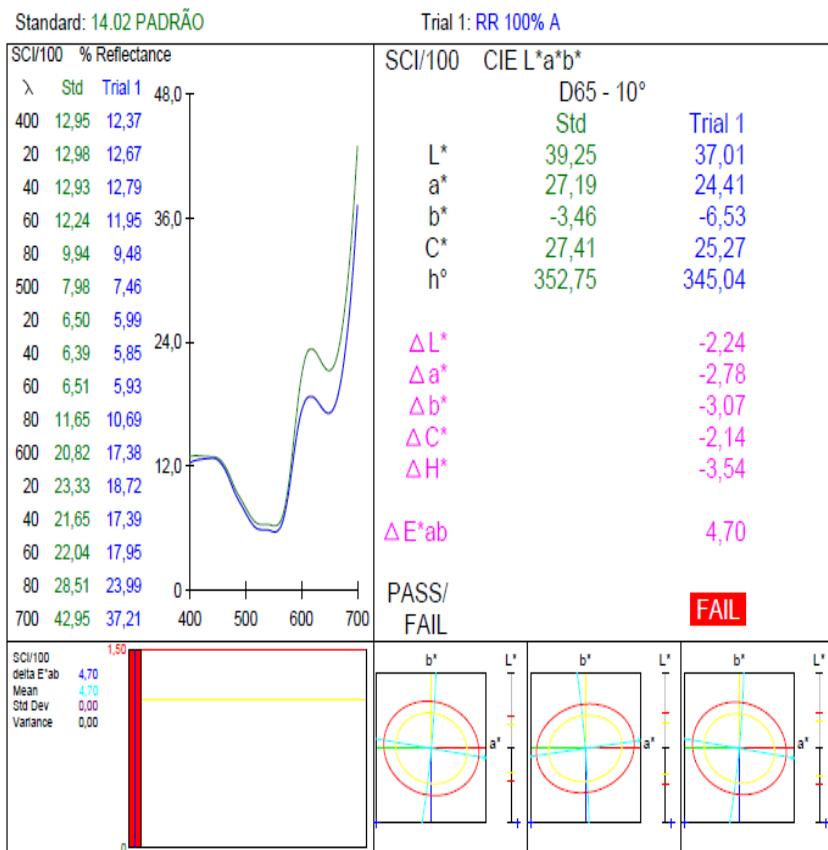
**APÊNDICE L** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 75% de água destilada com 25% de ART-C tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 1) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 16:55:52  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: (1) 18.01 Reúso 25% e 50% - Amostra Padrão



**APÊNDICE M** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 0% de água destilada com 100% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 1) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 20:13:19  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 100% A

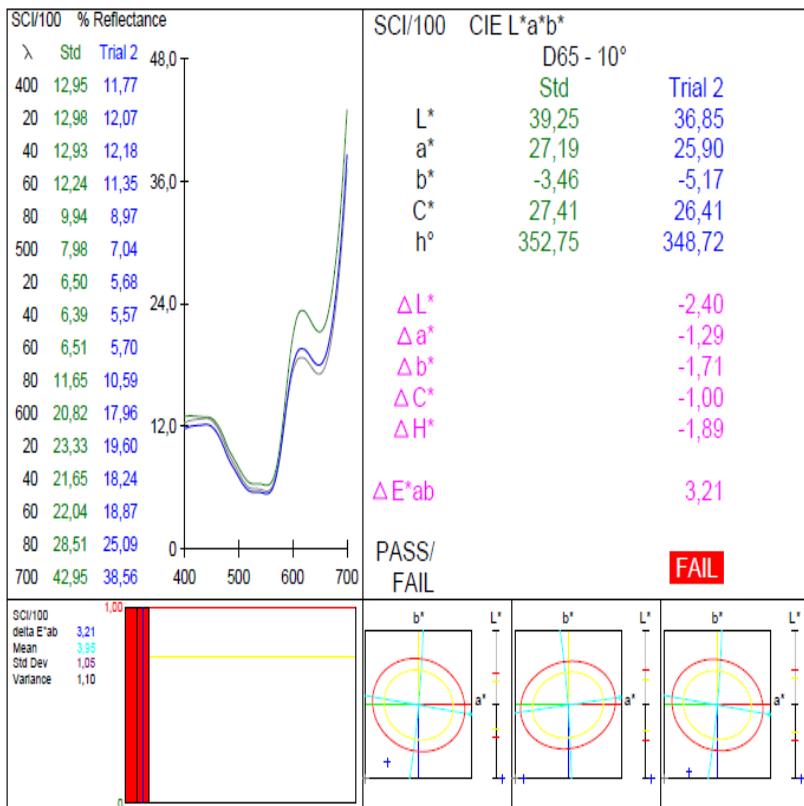


**APÊNDICE N** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 0% de água destilada com 100% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 2) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 19:37:48  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 100% B

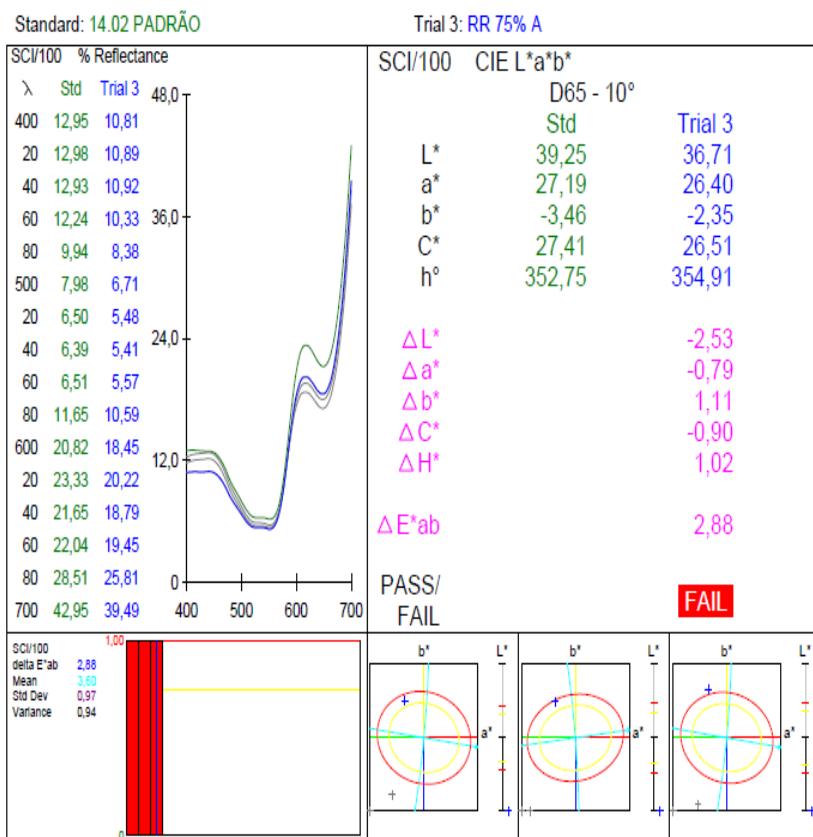
Standard: 14.02 PADRÃO

Trial 2: RR 100% B



**APÊNDICE O** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 25% de água destilada com 75% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 19:42:02  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 75% A

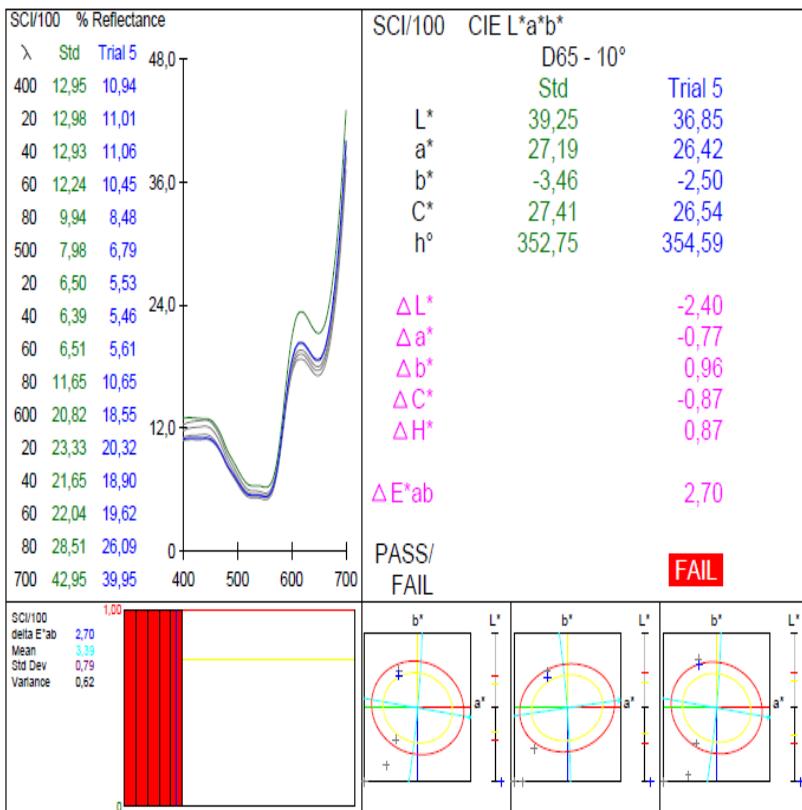


**APÊNDICE P** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 25% de água destilada com 75% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 19:52:04  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 75% B

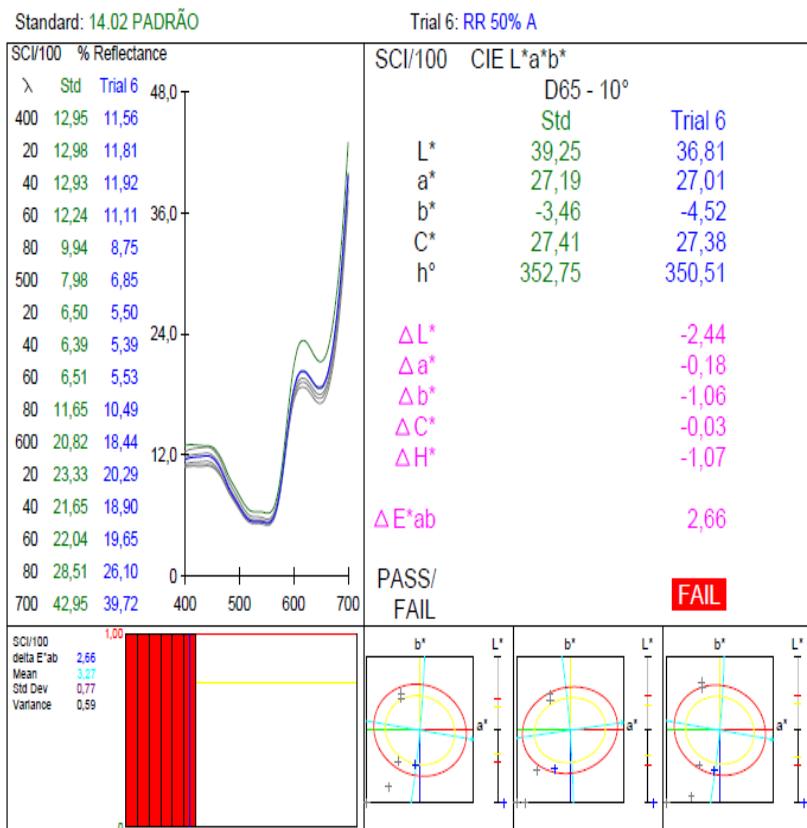
Standard: 14.02 PADRÃO

Trial 5: RR 75% B



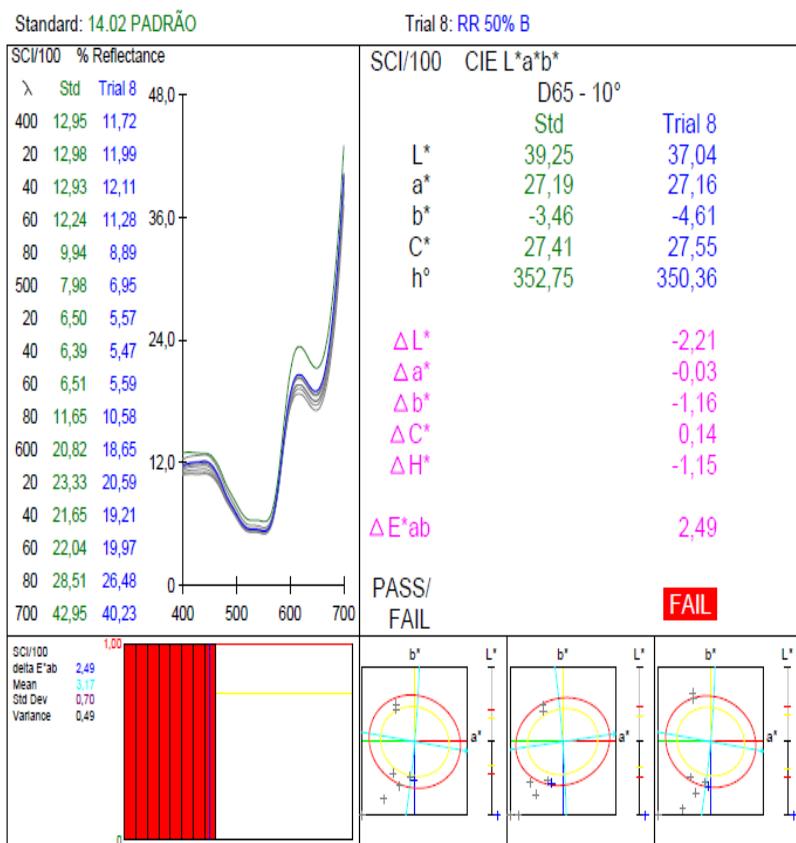
**APÊNDICE Q** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 50% de água destilada com 50% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 19:55:36  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 50% A



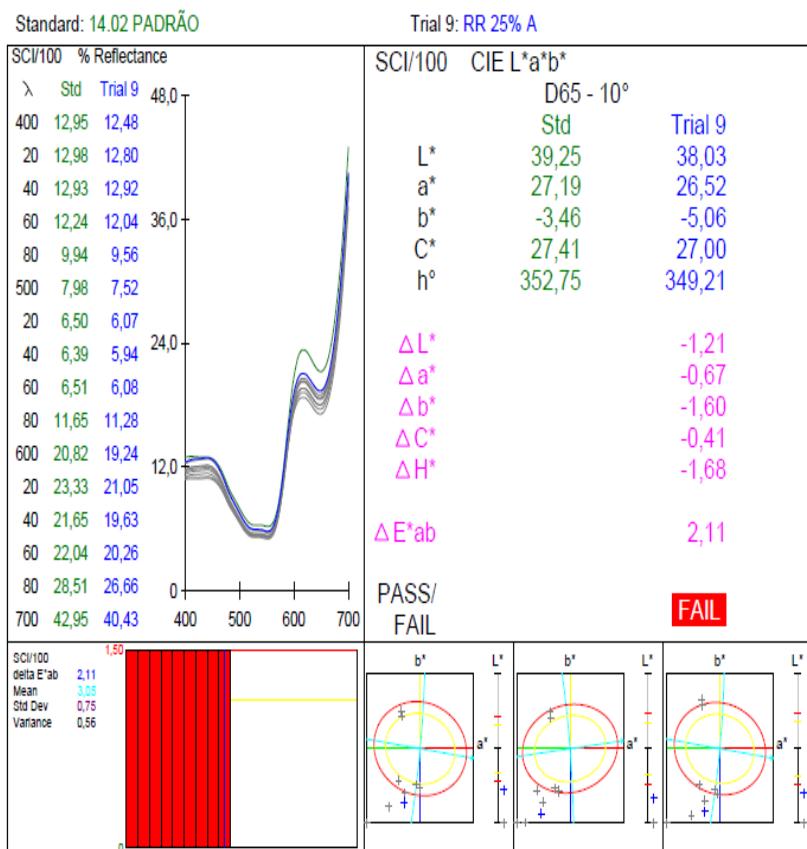
**APÊNDICE R** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 50% de água destilada com 50% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 20:04:17  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 50% B



**APÊNDICE S** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 75% de água destilada com 25% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 20:13:45  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 25% A



**APÊNDICE T** – Relatório fornecido pelo programa Cyberchrome (CM 3600A espectrofotômetro da Konica Minolta Co. Ltd.) para o processo de tingimento com água destilada (Standard) e 75% de água destilada com 25% de ART-D tratada por oxidação fotoquímica UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trial 3) como água do banho.

CyberChrome, Inc.  
 Stone Ridge, NY  
 Printed: 22/2/2017 -- 20:12:21  
 Measured On: CM-3600A CRBGLL  
 File Name: 25% B

