

HENRIQUE SIMÕES ROSA DUTRA

**TRATAMENTO COMBINADO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA
TÊXTIL POR ULTRAFILTRAÇÃO E H₂O₂/UV**

Dissertação apresentada
à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Civil, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010**

HENRIQUE SIMÕES ROSA DUTRA

**TRATAMENTO COMBINADO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA
TÊXTIL POR ULTRAFILTRAÇÃO E H₂O₂/UV**

Dissertação apresentada
à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Civil, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

APROVADA em: 27 de agosto de 2010

Prof^a. Mônica Maria Diniz Leão

Prof. Carlos Roberto Bellato

Prof. Cesar Reis

Prof. Alisson Carraro Borges

Prof^a. Ann Honor Munteer
(Orientadora)

“É a teoria que decide o que podemos observar.”

(Albert Einstein)

“Tente penetrar, com nossos limitados meios, nos segredos da natureza, e descobrirá que, por trás de todas as leis e conexões discerníveis, permanece algo sutil, intangível e inexplicável. A veneração por essa força além de qualquer coisa que podemos compreender é a minha religião”

(Albert Einstein)

Aos meus pais, minhas irmãs,
a toda minha família e minha namorada
por todo suporte, incentivo e amor.
Dedico essa Dissertação.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

À minha mãe, por ser essa mulher tão admirável na qual me espelho tanto e que sempre me deu todo apoio necessário para trilhar meus caminhos.

Ao meu pai, por toda motivação, amizade e por ter sido a pessoa que me indicou o caminho da Engenharia Ambiental.

À professora Ann Honor Munteer, que sempre me apontou a direção para que eu pudesse mergulhar no mundo da pesquisa científica e foi um exemplo de postura acadêmica.

Às minhas irmãs, que mesmo de longe sempre estiveram comigo.

À minha família, em especial aos meus avós que estavam sempre interessados em saber notícias sobre o andamento da pesquisa.

A minha querida namorada Mariana, que sempre me incentiva, dá forças e compartilhou comigo os bons e maus momentos nessa jornada.

Aos professores Cláudio Mudado e Rafael Bastos pela orientação e conselhos.

Aos estagiários Humberto, Gisele e Raíssa que me apoiaram na etapa experimental de minha pesquisa sem medir esforços ao darem sua contribuição. Sem a ajuda de vocês seria impossível.

Aos amigos do mestrado, em especial a Flávio, Alessandra, Demétrius, Marina, Reni e Rosane por todo companheirismo e apoio na pesquisa e no decorrer das matérias.

A todos meus amigos, por estarem sempre presentes. Com especiais agradecimentos ao Bruno e ao Lucas que foram essenciais no início e no fim do meu mestrado.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

À empresa têxtil, por abrir as portas e possibilitar a pesquisa fornecendo o efluente.

Ao Laboratório de Controle da Qualidade da Água da Divisão de Água e Esgotos da UFV e ao Laboratório de Celulose e Papel, pelo desenvolvimento da Pesquisa.

À UFV.

A todos vocês, os meus sinceros agradecimentos!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 Legislação referente a efluentes líquidos	4
3.2 Indústria Têxtil.....	5
3.3 Corantes	7
3.4 Processo produtivo da indústria têxtil.....	10
3.5 Características dos efluentes de indústrias têxteis	13
3.6 Toxicidade de efluentes têxteis	15
3.7 Métodos de tratamento aplicados a remoção de cor, DQO e toxicidade de efluentes têxteis	18
3.7.1 Métodos Físicos, Químicos e Físico-Químicos	18
3.7.2 Métodos Biológicos.....	20
3.7.3 Métodos Combinados	22
3.8 BRM – Biorreatores a membranas.....	22
3.9 Processo H ₂ O ₂ /UV	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Plano Experimental	29

4.2	Tratamento dos efluentes	30
4.2.1	Ultrafiltração.....	30
4.2.2	Oxidação avançada – H ₂ O ₂ /UV.....	31
4.3	Caracterização dos efluentes.....	34
4.3.1	Caracterização físico-química.....	34
4.3.2	Caracterização ecotoxicológica	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Caracterização dos efluentes.....	35
5.2	Ultrafiltração.....	35
5.3	Processo H ₂ O ₂ /UV	37
5.4	Alternativa 1 de tratamento (UF + H ₂ O ₂ /UV do efluente bruto)	38
5.5	Alternativa 2 de tratamento (H ₂ O ₂ /UV do efluente tratado).....	44
5.6	Alternativa 3 de tratamento (UF + H ₂ O ₂ /UV do efluente tratado)	50
6	CONCLUSÃO	56
7	SUGESTÕES	57
ANEXO A	– Alternativa de Tratamento 1	67
ANEXO B	– Alternativa de Tratamento 2	69
ANEXO C	– Alternativa de Tratamento 3	71

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ADMI – Instituto Americano de Manufatores de Corantes

AOX – Halogênios orgânicos adsorvíveis em carvão ativado

APHA – *American Public Health Association*

BRM – Biorreator a membranas

CERH/MG – Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais

CL₅₀ – Concentração que causa a morte de 50% dos organismos expostos

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DN – Deliberação Normativa

DQO – Demanda química de oxigênio

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EIA – Estudo de Impacto Ambiental

ETAD – *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*

H₂O₂/UV – Fotólise com peróxido de hidrogênio

HO· – Radical hidroxila

LAP – Lodos ativados de aeração prolongada

POA – Processo oxidativo avançado

POPs – Poluentes orgânicos persistentes

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de corantes auxocromos e cromóforos do tipo azo e antraquinona (DOS SANTOS et al., 2007b).....	7
Figura 2 – Fluxograma de operações mais comuns da indústria têxtil de processamento de fibra de algodão. (Adaptado de DOS SANTOS et al., 2007b; SILVA, 2004; LEÃO et al., 2002).	12
Figura 3 – Módulo de BRM integrado com módulo imerso (METCALF e EDDY, 2003).....	24
Figura 4 – Biorreator com módulo de membrana externo (METCALF e EDDY, 2003).....	24
Figura 5 – Alternativas de tratamento de efluente têxtil industrial investigadas.	30
Figura 6 – Biorreator a membranas adaptado para o experimento.....	31
Figura 7 – Detalhe do módulo de membrana adaptado para escala de bancada.	31
Figura 8 – Esquema gráfico do reator proposto para o tratamento por H ₂ O ₂ /UV.	31
Figura 9 – Reator utilizado para o tratamento por H ₂ O ₂ /UV.....	31
Figura 10 – Efluente bruto antes (esquerda) e após (a direita) a ultrafiltração.	36
Figura 11 – Cor, DQO e toxicidade dos efluentes bruto e tratado, antes e após a ultrafiltração.	37
Figura 12 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).	40
Figura 13 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).	40
Figura 14 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).	40

Figura 15 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).....	42
Figura 16 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).....	42
Figura 17 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).....	42
Figura 18 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).....	46
Figura 19 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).....	46
Figura 20 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).....	46
Figura 21 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).	48
Figura 22 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).	48
Figura 23 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).	48
Figura 24 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).....	52
Figura 25 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).....	52
Figura 26 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).....	52
Figura 27 – Efeitos da dose de H ₂ O ₂ e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (tempo = 60 min).....	54
Figura 28 – Efeitos do tempo e da dose de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (pH = 7).	54
Figura 29 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H ₂ O ₂ /UV (H ₂ O ₂ = 6 mmol/L).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de águas residuárias têxteis provenientes do processamento de algodão por via úmida (DOS SANTOS et al., 2007b).....	14
Tabela 2 - Matriz de valores das variáveis pH, dose de H ₂ O ₂ e tempo para otimização do tratamento H ₂ O ₂ /UV, no delineamento composto central (valores codificados entre parênteses)	33
Tabela 3 - Métodos de análise para caracterização físico-química dos efluentes	34
Tabela 4 – Caracterização dos efluentes industriais.....	35
Tabela 5 – Caracterização dos efluentes após processo de ultrafiltração	36
Tabela 6 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil ultrafiltrado pelo processo H ₂ O ₂ /UV	38
Tabela 7 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil tratado pelo processo H ₂ O ₂ /UV	44
Tabela 8 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil tratado ultrafiltrado pelo processo H ₂ O ₂ /UV	50

RESUMO

DUTRA, Henrique Simões Rosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2010. **Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H₂O₂/UV**. Orientadora: Ann Honor Mounteer, Co-Orientadores: Cláudio Mudado Silva e Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Efluentes de indústrias têxteis apresentam recalcitrância à degradação biológica, resultando em problemas como baixa remoção de cor e relativa remoção de DQO. Neste trabalho, alternativas aos tratamentos convencionais de efluentes da indústria têxtil foram investigadas. Aplicou-se o processo oxidativo avançado H₂O₂/UV isoladamente para efluente tratado e em conjunto com a ultrafiltração para o efluente bruto e tratado por sistema de lodos ativados de aeração prolongada. Da aplicação dos diferentes tratamentos propostos objetivou-se aumentar a remoção da matéria orgânica recalcitrante (DQO), cor e toxicidade aguda e identificar interferentes a cada tratamento. O delineamento experimental baseado no método de superfície de resposta foi aplicado para avaliar os efeitos interativos de fatores (pH, dose de H₂O₂ e tempo de reação) sobre a eficiência de remoção de DQO e cor e otimizar as condições operacionais do processo de cada tratamento investigado. Os efeitos foram determinados pela medida da concentração de DQO e cor. Os modelos gerados para remoção DQO e cor no tratamento combinado (UF+H₂O₂/UV) foram bem ajustados, obtendo-se como variáveis otimizadas pH = 6, dose de H₂O₂ = 8 mmol.L⁻¹ e Tempo de reação = 80 minutos foram as variáveis otimizadas para este processo, onde alcançou uma eficiência de 90% para DQO e cor. Na aplicação de (Lodos Ativados + H₂O₂/UV) ao efluente tratado pelo sistema de lodos ativados não foi possível gerar um modelo, pois nenhum dos fatores foi significativo, da análise das superfícies de resposta obteve-se como variáveis otimizadas pH = 3, dose de H₂O₂ = 12 mmol.L⁻¹ e Tempo de reação = 60 minutos, onde alcançou uma eficiência de 85% para DQO e 75% para cor. Por fim a aplicação do tratamento combinado (BRM + H₂O₂/UV), apresentou modelo bem ajustado para remoção de cor, porém não apresentou para DQO, sendo pH = 7, dose de H₂O₂ = 5 mmol.L⁻¹ e tempo de reação de 50 minutos, com eficiência de remoção de 95% da DQO e 87% da cor.

ABSTRACT

DUTRA, Henrique Simões Rosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2010. **Combined treatment of textile industry wastewaters by ultrafiltration and H₂O₂/UV.** Adviser: Ann Honor Mounteer, Co-Advisers: Cláudio Mudado Silva and Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Effluents from textile industries are recalcitrant to biological degradation, resulting in problems such as low on color removal and COD removal. In this paper, alternatives to conventional treatments of effluents from the textile industry were investigated. They have applied advanced oxidation process for effluent treated H₂O₂/UV alone for treated wastewater and in combination with ultrafiltration for the raw wastewater and treated by activated sludge extended aeration. The application of the various proposed treatments aimed to increase the removal of recalcitrant organic matter (COD), color and acute toxicity and identify interfering with each treatment. The experiment based on response surface method was applied to evaluate the interactive effects of factors (pH, dose of H₂O₂ and reaction time) on the removal efficiency of COD and color, and optimize the operational conditions of each treatment process investigated. The effects were determined by measuring the concentration of COD and color. The models for COD and color removal in the combined treatment (UF + H₂O₂/UV) were well adjusted, resulting in optimized parameters such as pH = 6, dose of H₂O₂ = 8 mmol.L⁻¹ and reaction time = 80 minutes were the variables optimized for this process, it reached an efficiency of 90% for COD and color. In applying (Activated Sludge + H₂O₂/UV) the treated effluent by activated sludge was not possible to generate a model, because none of the factors was significant, analysis of response surfaces was obtained as optimized parameters pH = 3, dose H₂O₂ = 12 mmol.L⁻¹ and reaction time = 60 minutes, it reached an efficiency of 85% to 75% for COD and color. Finally the application of combined treatment (BRM + H₂O₂/UV) presented model well suited for color removal, but not presented for COD, and pH = 7, dose of H₂O₂ = 5 mmol.L⁻¹ and reaction time of 50 minutes with removal efficiency of 95% of COD and 87% color.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos industrializados leva ao aumento da geração de efluentes e resíduos. Este aumento leva à deterioração da qualidade dos recursos ambientais implicando na necessidade de redução da carga poluidora, inclusive tóxica que pode afetar a biota e também a população humana.

Alguns setores industriais são responsáveis por grande parte dessa geração, dentre os quais se destaca o setor têxtil. Este setor industrial consome grande quantidade de água gerando grande quantidade de efluente, o qual é caracterizado pela elevada cor, compostos orgânicos recalcitrantes e toxicidade.

O crescimento da demanda por produtos têxteis impulsiona a expansão da indústria têxtil e, conseqüentemente, aumenta-se a geração de águas residuárias. Em particular, o lançamento de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável, não somente por causa da cor, mas também porque diversos corantes presentes no efluente e seus subprodutos são tóxicos e/ou mutagênicos para a vida. Sem tratamento adequado estes corantes são estáveis e podem permanecer no meio ambiente por um longo período de tempo.

O grau de toxicidade dos efluentes têxteis varia consideravelmente em função das instalações e processos. Essa toxicidade pode apresentar-se alta ou até mesmo nula, dependendo dos insumos utilizados. Apesar da falta de conhecimento quanto à exata composição ou toxicidade de muitos corantes e auxiliares químicos utilizados na indústria têxtil, sabe-se que grupos genéricos de agentes químicos contribuem para o problema. Dentre esses agentes destacam-se: sais, tensoativos, metais, compostos orgânicos (amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, alcoóis, ácido acético, sabões e detergentes), biocidas e ânions tóxicos. Além disso, os efluentes têxteis caracterizam-se por uma grande variação de cargas em razão da própria variação do processo industrial, que envolvem a sequência de produção e acabamento têxtil e o uso de agentes citados anteriormente. Trata-se de um efluente muito complexo,

geralmente com altas concentrações de demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio e com diferentes características de biodegradabilidade.

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de coagulação/floculação-precipitação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados, sendo sistemas que alcançam 80% na remoção de corantes. Estes métodos de tratamento ditos convencionais apresentam bons resultados, mas não satisfazem totalmente legislações ambientais cada vez mais restritivas, inclusive relacionadas à toxicidade dos despejos.

Alguns empecilhos são encontrados nos métodos tradicionais como, por exemplo, nos tratamentos físico-químicos em que há grande geração de lodo que deverá ter futura destinação. Tal fato se dá porque estes são métodos não destrutivos que simplesmente aglomeram/separam os compostos poluentes da água. Já o processo de lodos ativados é destrutivo, no entanto, também gera grande quantidade de lodo, é vulnerável a bruscas variações de carga no efluente e tem baixa eficiência na remoção de cor. Além disso, estes métodos de tratamento usualmente não removem a toxicidade de efluentes têxteis.

Diante dos fatos mencionados, observa-se a necessidade de tratamentos alternativos para diminuição efetiva de cor, DQO e toxicidade de efluentes têxteis. Tratamentos avançados são opções frente a esta necessidade, como o processo BRM (biorreator a membranas) que integra os tratamentos biológicos (lodos ativados) e físicos (membranas filtrantes), e processos oxidativos avançados (POA), tratamentos físico-químicos utilizados tanto para aumentar a biodegradabilidade de efluentes recalcitrantes quanto para eliminação de compostos orgânicos dissolvidos, baseados na oxidação da matéria orgânica através da geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) no meio.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral deste estudo foi aumentar a remoção da matéria orgânica recalcitrante, cor e toxicidade de efluentes da indústria têxtil através da aplicação de tratamento avançado, utilizando a combinação do biorreator a membranas (BRM) e o processo oxidativo avançado H_2O_2/UV .

2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a eficiência de remoção de DQO, cor e toxicidade do efluente primário de uma indústria têxtil pelo processo ultrafiltração- H_2O_2/UV ;
- Avaliar a eficiência do pós-tratamento por H_2O_2/UV na remoção de DQO, cor e toxicidade de um efluente têxtil tratado em sistema industrial de lodos ativados;
- Avaliar o impacto da ultrafiltração sobre a eficiência do pós-tratamento por H_2O_2/UV de um efluente têxtil tratado em sistema industrial de lodos ativados;
- Identificar interferentes nos diferentes tratamentos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Legislação referente a efluentes líquidos

A resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) define os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. As águas doces, salobras e salinas do território nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes. Esta resolução estabelece em seu 34º artigo que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos nesse artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

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

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

A resolução CONAMA nº. 357/2005 veda ainda o lançamento nos corpos receptores de poluentes orgânicos persistentes (POPs) citados na Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo nº. 204, de 7 de maio de 2004. Os POPs possuem propriedades tóxicas, são resistentes à degradação, se bioacumulam, e são transportados pelo ar e pela água. Estes compostos e suas fontes de emissão estão devidamente descritas no anexo C da Convenção de Estocolmo, sendo que algumas destas substâncias podem ser formadas e liberadas não intencionalmente na indústria têxtil no processo de tingimento e no acabamento com extração alcalina.

A resolução CONAMA nº. 357/2005 proíbe também o lançamento de efluentes em desacordo com os padrões estabelecidos. No entanto, se a fonte geradora for de relevante interesse público, ou se atender ao enquadramento e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias, o padrão de lançamento poderá ser reavaliado. Esta reavaliação também poderá ocorrer

mediante a realização de Estudo de Impacto Ambiental - EIA. Cabe então aos órgãos federais, estaduais e, ou municipais estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento destas substâncias, seja por meio de norma específica ou por licença de operação.

Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta n°. 1 de 2008 do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG), substituta e menos restritiva que a Resolução COPAM n° 10 de 1986, estabelece normas e padrões mais específicos para o lançamento de efluentes do que a resolução n°. 357/2005 do CONAMA. A DN COPAM/CERH-MG 01/2008 estabelece um limite máximo para DQO de 180 mg.L⁻¹ (ou remoção em no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75% de DQO para sistemas industriais) e limite máximo de 250 mg.L⁻¹ para DQO de efluentes da indústria têxtil, dada a dificuldade de se tratar esses efluentes.

3.2 Indústria Têxtil

Indústrias têxteis variam de pequenas empresas familiares que utilizam processos de fabricação tradicionais a grandes empresas que operam com equipamentos e maquinaria de ponta. A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras (algodão, lã, seda, viscose, poliéster, poliamida, etc.) em fios e de fios em tecidos ou em produtos relacionados, e realiza o acabamento final destes materiais em vários estágios de produção (MACHADO, 2007; U.S. EPA, 1996a). As empresas brasileiras do ramo têxtil são na sua maioria de pequeno e médio porte, embora 80 a 90% do faturamento do setor seja devido à atividade das indústrias de grande porte (OLIVEIRA e MEDEIROS, 1996).

A indústria têxtil no Brasil evoluiu e modernizou-se com máquinas e equipamentos. Houve o desenvolvimento e a inserção das fibras sintéticas, mas o algodão continua a ser o substrato mais utilizado no beneficiamento e industrialização das fibras naturais (NOBREGA, 2004).

Dados de 2009 atualizados em 2010 pela ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – relatam o faturamento da cadeia têxtil e de confecção estimado em US\$ 47 bilhões (crescimento de 2,1% em relação a

2008), sendo responsável por cerca de 3,5% do PIB total brasileiro, ocupando o posto de sexto maior produtor têxtil do mundo. Este faturamento é referente à cerca de 30 mil empresas no país e 1,65 milhões de empregos. Nesse quadro, Minas Gerais ocupa a 3ª posição no ranking nacional do PIB têxtil, com 12,3% de participação (SINDIMALHAS/MG, 2007), ficando atrás somente de Santa Catarina e São Paulo, principais pólos de indústrias têxteis do Brasil (HASSEMER e SENS, 2002; GUARATINI e ZANONI, 1999).

A indústria têxtil é caracterizada por usar grande quantidade de substâncias químicas e consumir grande quantidade de água. Dentre as etapas produtivas tem-se o uso de gomas para aumentar a rigidez das fibras e melhorar o processo de tecelagem. Detergentes, umectantes, sabões e complexantes são usados para remover sujeira, detritos, óleos e graxas, agentes de dureza e íons metálicos. Alvejantes são utilizados para tornar as matérias têxteis mais brancas e brilhantes. Corantes, agentes fixadores, auxiliares e diversos compostos inorgânicos são usados para dar mais brilho e tonalidades de cores que demanda o mercado. Óleos e colas são usados no auxílio da estampagem. Adicionalmente, uma grande variedade de reagentes químicos especiais é usada como abrandadores, agentes removedores de manchas, dentre outros (NAVEED e ALI, 2006).

Pelo fato de haver diversos produtos e aplicações de têxteis, o tipo de processamento usado é muito variável e depende das práticas adotadas em cada unidade, bem como do tipo de fibra usada e as propriedades físicas e químicas finais desejadas. Duas indústrias têxteis não usam exatamente os mesmos métodos de produção para um mesmo tipo de produto (U.S. EPA, 1996a).

A grande quantidade e diversidade de produtos químicos utilizados nas indústrias têxteis geram efluentes contendo substâncias com baixa degradabilidade, incluindo os corantes utilizados no processo. Conseqüentemente, há dificuldade de tratamento e disposição final desses efluentes.

3.3 Corantes

Corantes e pigmentos são projetados para conferir cor a um material, e assim, sua estrutura molecular possui um ou mais grupos químicos responsáveis pela emissão de cor. Os cromóforos são os grupos de átomos responsáveis por conferir a cor e os auxocromos são substituintes polares que constituem grupos formadores de sais que aumentam ou melhoram essa cor. Dessa forma, os cromóforos atuam como grupos aceptores de elétrons e os auxocromos como doadores de elétrons (DOS SANTOS et al., 2007b ; CHRISTIE, 2001).

Os cromóforos mais importantes são os grupos azo (-N=N-), carbonila (C=O), metino (-CH=), nitro (NO₂) e antraquinona. Quanto aos auxocromos, podem ser citados a hidroxila (OH) e os grupos amina (NR₂) (CHRISTIE, 2001). Na Figura 1 pode-se observar exemplos de corantes auxocromos e cromóforos de corantes do tipo azo e antraquinona.

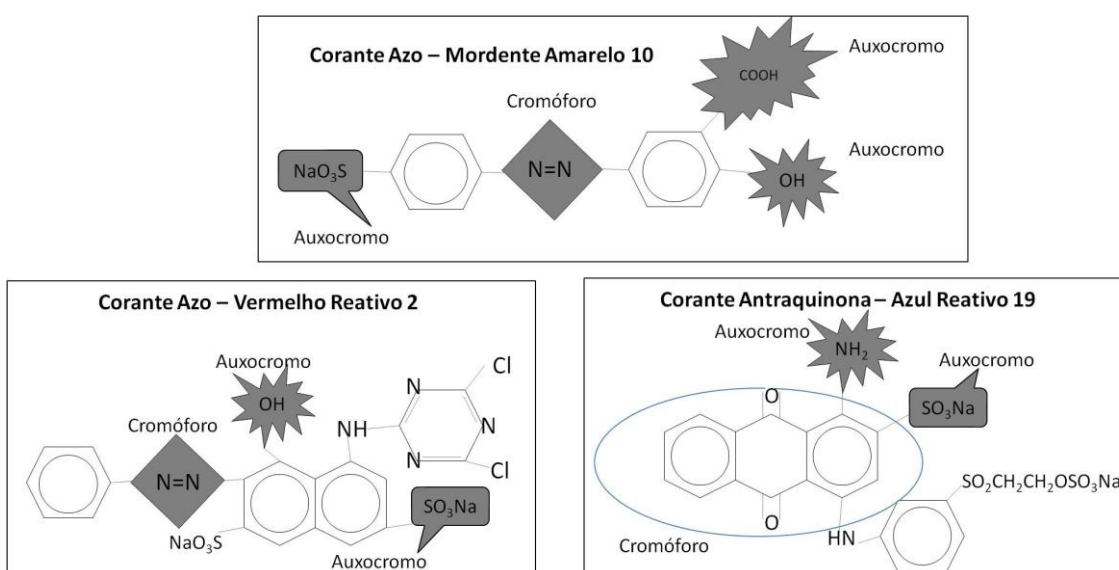


Figura 1 – Exemplos de corantes auxocromos e cromóforos do tipo azo e antraquinona (DOS SANTOS et al., 2007b).

Os grupos cromóforos de corantes e pigmentos orgânicos normalmente possuem ligações duplas conjugadas a anéis aromáticos, com elétrons de valência de menor energia de excitação, o que permite a absorção de radiação de luz visível e ultravioleta de maior comprimento de onda. Ao absorver energia incidente, seja ela visível ou não, a molécula sofre uma transição eletrônica, com a promoção de elétrons do estado fundamental para um estado excitado.

No caso de um corante absorver a luz visível, ele vai emitir o complemento da cor absorvida (ILHA, 2004).

Requerimentos óbvios para ambos os tipos de corantes são que eles devam possuir as cores desejadas, em termos de matiz, força, brilho e a habilidade de resistir à exposição a luz, calor, lavagens e solventes e, ou agentes ácidos e alcalinos (CHRISTIE, 2001). Esta especificidade dos corantes confere ao efluente a característica de recalcitrância, uma vez que estes são projetados para resistir a diversas formas de degradação.

Corantes podem ser classificados por dois modos distintos, de acordo com sua estrutura química ou com o método de aplicação. Para a indústria têxtil, a classificação de acordo com o método de aplicação é mais adequada uma vez que cada classe de corante tem afinidade com fibras específicas (LEÃO et al., 2002; CHRISTIE, 2001).

As classes de corantes, de acordo com o modo de aplicação são descritas a seguir com base no trabalho de Leão et al. (2002):

Corantes Ácidos: Compostos aniônicos possuem um ou mais grupos sulfônico ou carboxílico na estrutura molecular e são solúveis em água. A afinidade fibra–corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez; corantes ácidos metalizados apresentam boas propriedades de solidez. Esta classe de corantes inclui os metais: cromo, cobre, estanho e alumínio.

Corantes Azóicos: Constituídos de dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos por causa dos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftalinas carcinogênicas nos efluentes gerados.

Corantes Básicos: Possuem baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion, no corante, e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e de boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

Corantes a Cuba: Apresentam uma boa cartela de cores, mas as tonalidades geralmente são opacas. São usados principalmente no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam ótima solidez a lavagem, luz e transpiração.

Corantes Diretos ou Substantivos: Compostos aniônicos, solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. Esta classe de corantes é mais econômica que corantes reativos ou a cuba, mas seu uso declinou na medida em que aumentou o uso de corantes reativos.

Corantes Dispersos: Compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa. São aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. Fibras de poliéster são tingidas quase que exclusivamente com corantes dispersos. São também utilizados para obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e à lavagem úmida e seca.

Corantes de Enxofre: São muito resistentes a agentes oxidantes (por exemplo, peróxido) e resistentes à remoção por lavagem. Apresentam média a boa solidez à luz. São relativamente baratos quando comparados a outros corantes e, geralmente, usados para cores escuras porque cores claras apresentam menor solidez à luz e às lavagens. Na forma reduzida são solúveis em água e tem afinidade por celulose. O uso de corantes do enxofre tem diminuído devido aos resíduos contendo sulfetos, gerados nos processos de tingimento.

Corantes Reativos: São compostos aniônicos, solúveis em água, largamente utilizados, em substituição a corantes diretos, azóicos e a cuba. Apresentam melhores propriedades de solidez, comparados aos corantes

diretos, e permitem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes. Os corantes reativos formam ligações químicas covalentes com a fibra, tornando-se parte dela e apresentando excelente resistência. Devido à sua solubilidade, a montagem ocorre rapidamente e possibilita flexibilidade nos métodos de aplicação.

Como cromóforos, a classe mais empregada é dos corantes azóicos, que representam aproximadamente 80% do total. De fato, a maioria dos corantes que são usados na indústria é derivativa de corantes do tipo azo (MONTAÑO, 2007).

Atenção especial é conferida aos corantes como agentes tóxicos no efluente de indústria têxtil. Dentre estes, as classes dos azóicos (naftóis) e ácidos (incluem metais como cromo, cobre, estanho e alumínio) são os que apresentam maior toxicidade, além dos corantes enxofre e reativos em menor grau. Por outro lado, os corantes reativos são os que apresentam maior estabilidade e persistência devido a sua estrutura complexa e sua origem sintética, o que resulta na baixa biodegradabilidade do efluente.

3.4 Processo produtivo da indústria têxtil

O processo têxtil basicamente é dividido em fiação, tecelagem ou malharia e acabamento (beneficiamento). No processo de fiação, tanto as fibras naturais quanto as sintéticas passam por um processo de limpeza e por uma seqüência de operações de estiramento e paralelização visando à formação de fios. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos devido ao fato de todas estas operações ocorrerem na ausência de água. Na etapa de tecelagem ou malharia, os fios tintos ou crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Esta etapa também é um processo que ocorre a seco, não ocorrendo geração de efluentes líquidos. Os processos de acabamento podem ser classificados em beneficiamento a seco e a úmido. Esta é uma etapa que engloba o preparo do tecido para as etapas de tingimento ou estamparia. O acabamento em si é uma série de processos que objetivam conferir ao material melhor estabilidade dimensional, melhor toque e características especiais, como por exemplo, impermeabilização à água (TWARDOKUS, 2004; LEÃO, 2002).

O fluxograma mais comum da indústria têxtil, segundo Dos Santos et al. (2007b), consiste nas etapas de engomagem, desengomagem, purga, alveijamento, mercerização e tingimento (corantes).

As etapas dentro do fluxograma de produção da indústria têxtil de tecidos planos podem ser descritas da seguinte forma (dos Santos et al., 2007b). A engomagem é o primeiro passo, no qual agentes engomantes como amido, álcool polivinílico (PVA) e carboximetil-celulose são adicionados para provir força para as fibras e minimizar a ruptura destas.

A desengomagem é empregada posteriormente para remover os materiais da engomagem antes da tecelagem. Esta etapa é responsável por adicionar poluentes orgânicos provenientes dos agentes de desengomagem, amido, graxas e amônia, aos efluentes.

A purga remove impurezas das fibras tornando-as mais absorventes, o que melhora a eficácia dos tratamentos subsequentes. Para tal usa-se uma solução alcalina (normalmente hidróxido de sódio), assim como emulsificantes e surfactantes, para retirar óleos naturais, graxas e surfactantes no banho de purga. Esta etapa é também responsável pela adição de poluentes orgânicos aos efluentes, na forma de desinfetantes, surfactantes, sabões, óleos e graxas, pectina, gomas e solventes. Os tecidos sintéticos são submetidos apenas a uma purga leve para a eliminação de gomas.

O alveijamento é a etapa usada para remover cores indesejáveis das fibras. Reagentes químicos tais como peróxido de hidrogênio (mais utilizado), hipoclorito de sódio, clorito de sódio e dióxido de enxofre gasoso são utilizados. Esta etapa é responsável pela geração de poluentes como H_2O_2 , compostos organoclorados (AOX), silicato de sódio, estabilizantes orgânicos e cor.

A mercerização é um processo usado para otimizar as características dos corantes como a capacidade de colorir, lustrar e proporcionar uma cor mais viva às fibras. Nesta etapa uma solução alcalina (NaOH) concentrada é aplicada, seguida de uma solução ácida (ácido acético ou clorídrico) que lava as fibras antes da etapa de tingimento.

Após a etapa de merceirização, o tecido segue para o tingimento ou a estampagem. O tingimento é o processo de adição de cor às fibras, o qual normalmente requer grandes volumes de água não somente no tingimento, mas também durante a etapa de enxague posterior. Dependendo do tipo de

corante usado, diversos aditivos químicos, tais como metais, sais, surfactantes, auxiliares de processamento, sulfeto e formaldeído, podem ser adicionados para aumentar a adsorção do corante às fibras.

O processo de estampagem objetiva conferir cor em locais específicos do tecido. Nessa etapa também podem ser utilizados corantes, sendo os mais comuns os pigmentos inorgânicos e os corantes reativos. A pasta de estampar constitui o meio condutor e dissolvente dos pigmentos utilizados para a estampagem, e consiste em uma emulsão de óleo em água, querosene, e auxiliares, tais como os ligantes (resinas acrílicas fixadoras de pigmentos), emulsificantes diversos e, às vezes, estabilizadores (ex. uréia). Estas pastas são depositadas através da estampagem manual, quadro automático, quadro rotativo, a rolo e *transfer*.

O acabamento pode ser dividido em mecânico e químico. É a etapa na qual os tecidos são submetidos a uma série de processos com o objetivo de conferir o aspecto que atenda aos desejos dos consumidores. Tem a finalidade de promover a estabilização dimensional, aspecto limpo, brilho, toque agradável, anti-ruga e evitar a formação de bolinhas. A Figura 2 apresenta o fluxograma básico da indústria têxtil de processamento de algodão.

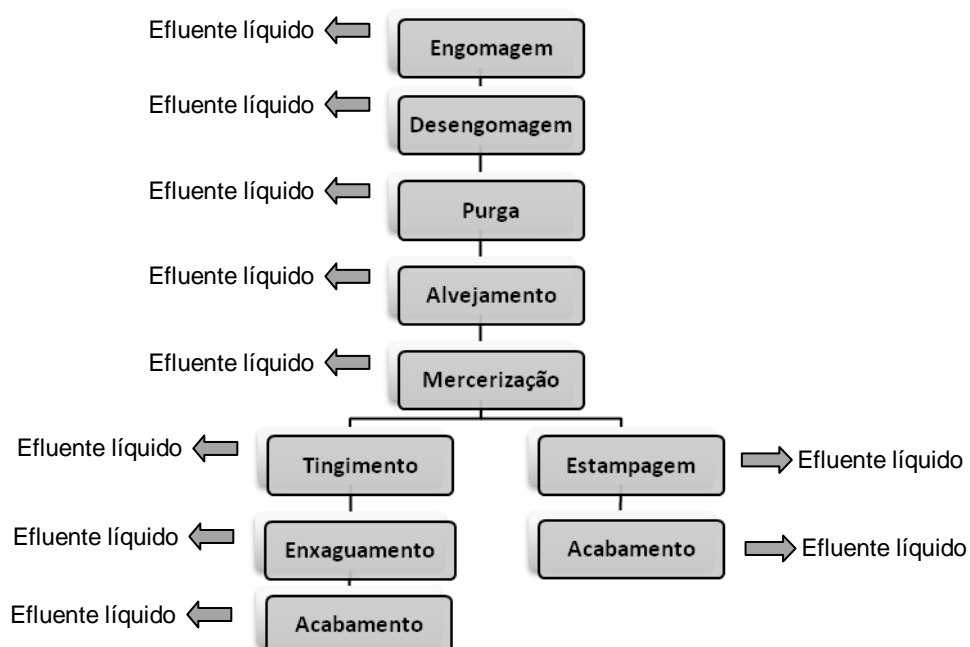


Figura 2 – Fluxograma de operações mais comuns da indústria têxtil de processamento de fibra de algodão. (Adaptado de DOS SANTOS et al., 2007b; SILVA, 2004; LEÃO et al., 2002).

3.5 Características dos efluentes de indústrias têxteis

Á água tem um importante papel no processo de tingimento de indústrias têxteis. O descarte de efluentes altamente coloridos em corpos hídricos constitui um dos mais importantes problemas em águas superficiais, uma vez que os efluentes industriais contendo corantes são visivelmente coloridos, mesmo a concentrações abaixo de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ dos corantes (LAHKIMI, 2007).

Como visto anteriormente, águas residuárias geradas na indústria têxtil se originam a partir dos efluentes setoriais de diferentes operações unitárias: preparação do material cru (desengomagem, purga e alvejamento), tingimento, mercerização, abrandamento, dentre outros. Essas operações complexas, sujeitas a freqüentes mudanças por demandas de mercado, causam uma variabilidade no volume e uma ampla diversidade de produtos químicos presentes nestas águas residuárias. Embora suas características dependam das operações específicas da unidade em questão, elas comumente apresentam elevado teor de sólidos em suspensão, pH instável, baixa DBO, temperatura alta e elevadas DQO e cor (MONTAÑO, 2007).

Águas residuárias de indústrias têxteis contêm uma gama de compostos não polares e polares, no entanto, compostos polares orgânicos são predominantes. Os compostos encontrados são monômeros, oligômeros e polímeros. Estes compreendem substâncias que são utilizadas como produtos auxiliares na produção e tratamento têxtil, e são carregadas dos têxteis para os efluentes. Uma vez que compostos orgânicos polares se dissolvem preferencialmente em água ao invés de se adsorver em bactérias, as taxas de eliminação finais em tratamentos de águas residuárias são menores do que para compostos não polares (lipofílicos) com a mesma biodegradabilidade bioquímica. Esta é a principal causa da baixa eficiência encontrada, frequentemente, no tratamento biológico de efluentes têxteis contendo poluentes orgânicos polares (SCHRÖDER, 1996).

Os principais tipos de poluentes identificados são biocidas usados no crescimento ou estoque da fibra (exemplo, aromáticos clorados), produtos de acabamento (exemplo, resinas sintéticas), surfactantes (exemplo, alquil-fenol etoxilados), amidos, solventes, óleos e graxas, metais pesados (exemplo, cromo), sais (exemplo, carbonato, sulfato e cloreto), nutrientes (exemplo, sais de amônio, uréia, tampões fosfatados), agentes oxidantes (exemplo, peróxido,

dicromato), agentes redutores (exemplo, sulfito de sódio), agentes alvejantes (exemplo, hipoclorito e peróxido de hidrogênio) e halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX) resultantes do uso de alvejantes contendo cloro (U.S. EPA, 1996b).

De acordo com Shu e Chang (2005), dentre os efluentes de indústrias têxteis, os de tingimento e acabamento são classificados como os mais difíceis de serem tratados, seja por processos biológicos, químicos ou físicos. Um fator agravante é que a porcentagem fixada do corante aplicado às fibras têxteis pode variar de 60% a 98% para corantes sulfurosos (enxofre) e básicos, respectivamente, sendo o restante desperdiçado (U.S. EPA, 1997). Ou seja, dependendo do tipo de corante a quantidade incorporada ao efluente é muito grande.

Esses efluentes geralmente apresentam alta carga orgânica, forte cor, além de conterem surfactantes e aditivos, de forma que eles são não-biodegradáveis ou de difícil biodegradação. Portanto o desenvolvimento de tecnologias de descoloração desses efluentes é um grande desafio, assim como uma área de pesquisa de crescente importância (SHU e CHANG, 2005). A Tabela 1 apresenta a caracterização de efluentes e quantidade de água consumida nas etapas responsáveis pela maior geração de efluentes.

Tabela 1 – Caracterização de águas residuárias têxteis provenientes do processamento de algodão por via úmida (DOS SANTOS et al., 2007b)

Processo	DQO (g.L ⁻¹)	DBO (g.L ⁻¹)	ST (g.L ⁻¹)	SDT (g.L ⁻¹) ^a	pH	Cor (ADMI)	Consumo de água (L/Kg)
Purga	4,6-5,9	1,7-5,2	16,0–32,0	–	–	–	3–9
Lavagem	8,0	0,1–2,9	7,6–17,4	–	10–13	694	26–43
Alvejamento	6,7-13,5	0,1–1,7	2,3–14,4	4,8–19,5	8,5–9,6	153	3–124
Mercerização	1,6	0,05–0,1	0,6–1,9	4,3–4,6	5,5–9,5	–	232–308
Tingimento	1,1-4,6	0,01–1,8	0,5–14,1	0,05 ^a	5–10	1450-4750	8– 300

DQO = Demanda Química de Oxigênio; DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio, ST = Sólidos Totais; SDT = Sólidos Dissolvidos Totais; ADMI = Instituto Americano de Manufatores de Corantes.

^a No caso de alguns corantes reativos a concentração de sal no banho de tingimento (processo de tingimento) pode alcançar concentrações de 60-100 g.L⁻¹. Portanto, os valores listados nessa tabela podem variar enormemente dependendo do tipo de fibra e da classe de corante.

3.6 Toxicidade de efluentes têxteis

O grau de toxicidade de efluentes têxteis varia de acordo com as instalações, processos e materiais usados, sendo que tanto existem indústrias que apresentam alta toxicidade quanto outras que apresentam baixa. No entanto, a exata composição ou toxicidade de muitos corantes e reagentes auxiliares usados na indústria têxtil é incerta, e certos grupos de agentes químicos contribuem para aumentar o problema. Notáveis exemplos desses agentes são corantes, sais (NaCl, Na₂SO₄), agentes tensoativos (etoxilato de fenol), metais (cobre, zinco, etc.), orgânicos tóxicos (solventes clorados), biocidas (pentaclorofenol) e ânions tóxicos (sulfeto) (IMMICH et al., 2009; U.S. EPA, 1996b).

Os metais pesados estão presentes por duas razões em corantes: atuam como catalisadores durante a sua manufatura ou constituem parte integrante da molécula (LEÃO et al., 2002). Estes apresentam toxicidade, não simplesmente em função de sua concentração no meio, mas também devido a sua biodisponibilidade. Em sistemas aquáticos íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas.

Os surfactantes são biorrecalcitrantes devido à deficiência enzimática de microrganismos e devido às suas características tóxicas, sendo alguns compostos desta classe considerados biocidas naturais (ADAMS e KUZHIKANNIL, 1999).

Existem mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis. A ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) testou mais de 4.000 corantes quanto à toxicidade aguda e concluiu que aproximadamente 90% não são tóxicos. Cerca de 1% dos corantes testados foram classificados como tóxicos, enquanto os 9% restantes se situam entre as duas categorias (LEÃO et al., 2002).

É importante ressaltar que os riscos crônicos dos corantes estão relacionados principalmente às etapas de biotransformação. Os quatro principais mecanismos de biotransformação dos corantes azoaromáticos são os processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução. Assim, reações como clivagem da ligação azo e formação de aminas, nos processos de

redução, hidroxilação da molécula ou parte dela em processos de oxidação, podem ser geradas rapidamente, uma vez que as enzimas que as catalisam são incapazes de diferenciar se os produtos gerados são nocivos ou não ao organismo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

É expressivo o crescimento do número de trabalhos visando à avaliação da toxicidade de efluentes do setor têxtil realizados nos últimos anos, bem como de trabalhos sobre alternativas de tratamento visando não somente atender a legislação quanto aos parâmetros físico-químicos, como DBO, DQO, sólidos e cor, mas também diminuir a toxicidade.

A toxicidade de agentes químicos no meio hídrico é avaliada por meio de ensaios ecotoxicológicos com organismos representativos da coluna d'água ou dos sedimentos do ambiente, seja ele de água doce, estuarina ou marina (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006). Testes de toxicidade com organismos aquáticos consistem na sua exposição por tempo determinado a uma ou mais substâncias em diversas concentrações sob condições ambientais específicas e avaliação dos efeitos tóxicos na população de organismos-teste exposta (IMMICH et al., 2009).

Villegas-Navarro et al. (1997) determinaram a CL_{50} (concentração que causa a morte de 50% dos organismos expostos) do efluente de duas estações de tratamento de efluentes têxteis e demonstraram que estes ainda permaneciam tóxicos mesmo depois de tratados.

Constatou-se que mesmo após o tratamento é possível o aparecimento de problemas de poluição secundários devido ao uso excessivo de produtos químicos. Portanto, a efetiva remoção de corantes e carga orgânica do efluente não garante a ausência de substâncias tóxicas. Torna-se necessária a avaliação de onde há a formação de produtos tóxicos durante o processo de tratamento (IMMICH et al., 2009; SOUZA, 2007).

Villegas-Navarro et al. (2001) avaliaram a toxicidade em cada etapa do processo de beneficiamento de cinco indústrias têxteis situadas no México utilizando *Daphnia magna*. O tingimento, alvejamento com hipoclorito e a ausência de condições físico-químicas adequadas para o crescimento de dafnídeos como OD (oxigênio dissolvido) e temperatura foram considerados responsáveis pela toxicidade. Os efluentes das cinco indústrias foram tóxicos em maior ou menor grau, devido à introdução em algumas delas de métodos

de produção mais limpa, acarretando uma diminuição da toxicidade. Todas apresentaram unidades de toxicidade elevadas ($UT = 100/CL_{50\%}$), entre 2,2 e 960. As observações a olho nu indicaram que os corantes contribuíram para toxicidade de forma geral em todas as etapas de processo avaliadas. O contaminante mais tóxico pareceu ser o hipoclorito (ClO^-), encontrado em níveis entre 0,2 e 6,8 $mg.L^{-1}$.

No entanto, este tipo de estudo não possibilita uma discussão sobre as possíveis interações entre diferentes substâncias químicas descartadas no efluente ao longo do processo, como efeitos sinérgicos, antagônicos, de potenciação ou mesmo de adição. Sabe-se, por exemplo, do efeito sinérgico que pode existir entre compostos de cobre e peróxido de hidrogênio, onde há a geração de um radical hidroxila ($*OH$) --- $Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+2} + *OH + OH^-$ (ANDRADE et al., 2005).

Castillo e Barceló (2001), em estudo de caracterização de compostos orgânicos tóxicos na indústria têxtil, observaram a correlação da toxicidade observada com as substâncias químicas encontradas, indicando parcela da toxicidade referente ao surfactante álcool polietoxilato. Observaram também a ocorrência de efeitos sinérgicos em misturas químicas complexas e concluíram que a solubilidade do composto é determinante para sua toxicidade. Estes autores ainda citam que os prováveis agentes tóxicos a *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* presentes em efluentes têxteis são isômeros de nonilfenol, álcool polietoxilato, nonilfenol etoxilato e diversos ftalatos.

Com intuito de avaliar a eficiência da remoção de toxicidade e não somente a avaliação de eficiência de tratamento sob parâmetros usuais como DQO, DBO, sólidos, cor dentre outros, Meriç et al. (2005) avaliaram a remoção da toxicidade aguda a *Daphnia magna*, além da DQO e cor de efluentes da indústria têxtil, através da aplicação de tratamentos de oxidação por Fenton, ozônio e coagulação/floculação. Nesse trabalho verificou-se que as técnicas de Fenton e O_3 foram efetivas na remoção da toxicidade, em contraponto ao processo de coagulação/floculação normalmente utilizado na indústria têxtil.

3.7 Métodos de tratamento aplicados a remoção de cor, DQO e toxicidade de efluentes têxteis

O tratamento deste tipo de efluente pode-se dar por métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre as operações e processos físico-químicos se enquadram aeração, irradiação, filtração, coagulação/floculação, gradeamento, mistura, decantação, adsorção, ajuste de pH, oxidação e precipitação química. Dentre os biológicos pode-se citar a desnitrificação e remoção de matéria orgânica carbónacea.

De acordo com Damszel et al. (2009), métodos para tratamento de águas residuárias coloridas (incluindo as de indústrias têxteis) são divididos em químicos (redução, oxidação, troca iônica, neutralização), físicos (precipitação, adsorção, filtração, osmose-reversa) e biológicos.

Convencionalmente o tratamento de efluentes de indústrias têxteis se dá por tratamento biológico, como lodos ativados e/ou tratamentos físico-químicos como coagulação/floculação, após tratamento preliminar e primário.

3.7.1 Métodos Físicos, Químicos e Físico-Químicos

Diversos são os relatos na literatura sobre aplicação de tratamentos físicos, químicos e físico-químicos aplicados ao efluente da indústria têxtil. A aplicação de métodos físico-químicos é de relevante importância na remoção de cor do efluente, sendo estes os mais comumente aplicados (ROBINSON et al., 2001; HASSEMER e SENS, 2002; HENRIQUES, 2004; IMMICH, 2006;). É relativamente recente o uso de métodos biológicos aplicados a remoção de cor de efluentes têxteis (DOS SANTOS, 2007b; DOS SANTOS, 2007a ; O'NEILL et al., 2000).

O processo físico-químico de coagulação/floculação permite que os contaminantes presentes no efluente se aglomerem em flocos capazes de serem removidos por sedimentação ou filtração. O sulfato de alumínio é amplamente usado no tratamento de água, assim como os sais de Fe (II e III) tanto para coagulação quanto para precipitação. Este método tem demonstrado bons resultados na remoção de cor e turbidez, da ordem de 98% e 95%, respectivamente (HASSEMER e SENS, 2002). No entanto, tratando-se da remoção de DQO apresenta certa limitação, mesmo aplicado em conjunto com

carvão ativado (remoção de DQO >80%) ou ultrafiltração (remoção de DQO de 74%) (HARRELKAS et al., 2009).

Além disso, para corantes muito solúveis não é um método eficiente na remoção de cor e, em geral, há uma grande geração de lodo (AZBAR et al., 2004). Estes mesmos autores estudaram três diferentes tipos de coagulantes para tratamento de cor e DQO de efluente de tingimento de fibras de poliéster e acetato. Neste estudo foi verificado que dentre $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ e $FeSO_4$, o sulfato ferroso apresentou o melhor resultado na remoção de cor (49%) e estes três coagulantes apresentaram remoção de DQO da ordem de 60%.

A adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma determinada interface. Em geral é um processo lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI e ZANONI, 2000). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado dentre vários existentes, como sílica-gel, zeólitas, resinas poliméricas, bauxita e derivados de celulose.

A remoção de cor por adsorção é influenciada por alguns fatores físico-químicos como interações corante-adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ANJANEYULU et al., 2005).

Immich (2009) verificou remoção de 90 a 99% dos corantes presentes em efluentes têxteis usando folhas de *Azadirachta indica* (folha de Neem) como adsorvente. No entanto, este trabalho não foi realizado com o efluente têxtil propriamente dito, mas com corantes individuais. Observou-se a necessidade de fazer um pré-tratamento da folha de Neem, uma vez que está libera um extrato no efluente que apresenta toxicidade aguda a *Artemia salina* e *Daphnia magna*. A adsorção em carvão ativado não apresentou bons resultados na remoção de DQO de um efluente têxtil, mesmo em associação com processo de biodegradação anaeróbia, mas foi observada a remoção de até 100% de cor (ONG et al., 2008).

A oxidação química envolve o uso de agentes oxidantes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2) ou ($HOCl$), e oxigênio (O_2), para alterar a composição química de um composto ou grupo de compostos. Estes podem ser aplicados para redução de DBO, DQO, compostos refratários, controle de odor, remoção

de cor e controle de microrganismos filamentosos, dentre outros (METCALF e EDDY, 2003).

A oxidação convencional de corantes e compostos orgânicos de estruturas complexas em baixas concentrações é difícil. As reações de oxidação são, às vezes, muito lentas para serem aplicadas em tratamentos de águas residuárias. Tais limitações podem ser solucionadas pelo desenvolvimento de processos oxidativos avançados, que geram radicais hidroxila através de diferentes técnicas (AL-KADASI et al., 2004; ALATON et al., 2002).

3.7.2 Métodos Biológicos

A compreensão da microbiologia do tratamento é essencial para a otimização do projeto e operação dos sistemas de tratamento biológico. Os principais organismos envolvidos são bactérias e protozoários, entre outros. O equilíbrio dinâmico entre as diversas populações microbianas garante a estabilidade e eficiência do sistema.

As bactérias são as mais importantes na estabilização da matéria orgânica. Essas podem ser classificadas como aeróbias, facultativas ou anaeróbias. Os microrganismos aeróbios só se desenvolvem na presença de oxigênio livre no meio, enquanto os facultativos se desenvolvem tanto em ambientes que apresentam oxigênio livre como naqueles que são isentos de oxigênio livre, mas em presença de nitratos. Os anaeróbios só se desenvolvem em ambientes sem oxigênio.

Entre as variáveis que interferem no processo, ou seja, que alteram o metabolismo dos microrganismos envolvidos no tratamento, destaca-se o pH e a temperatura. O pH é um fator importante no crescimento bacteriano. A maior parte das bactérias não sobrevive em valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0, estando o pH ótimo em torno da neutralidade (de 6,5 a 7,5). A temperatura não só influencia as atividades metabólicas dos microrganismos, como também causa efeitos nas taxas de transferência de gases e altera as características dos sólidos biológicos (METCALF e EDDY, 2003). Não se pode deixar de destacar a importância do tempo de detenção hidráulica (TDH), idade do lodo (θ_c) e concentração de sólidos em suspensão voláteis no reator, os quais vão determinar o tempo necessário de contato para a biodegradação, a

adaptabilidade da biomassa ao efluente e a quantidade de biomassa disponível para degradar os compostos orgânicos presentes no efluente.

Os macronutrientes nitrogênio e fósforo são essenciais para se obter sucesso em sistemas de tratamento biológico. A quantidade de nitrogênio e fósforo requerida para alcançar um tratamento eficiente é calculada a partir da relação estequiométrica da matéria orgânica presente no efluente que está sendo degradada com a biomassa que está sendo produzida. Outros macronutrientes necessários são carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Os micronutrientes essenciais no processo incluem o ferro, manganês, cobre, cobalto, magnésio, potássio e cálcio.

Dentre as opções mais econômicas e viáveis para o tratamento dos efluentes coloridos, os sistemas biológicos se apresentam como os mais práticos e de baixo custo (MÉNDEZ-PAZ et al., 2005).

A degradação biológica aeróbia ou anaeróbia é capaz de reduzir a carga orgânica de efluentes têxteis. Normalmente, os processos biológicos removem os componentes biodegradáveis do efluente, portanto compostos xenobióticos mais complexos permanecerão no efluente (MORAN, 1998). Estes processos não apresentam remoção de cor satisfatória (< 65%), apesar da remoção de DBO e DQO vir a ser satisfatória (> 80%). Obtém-se maior remoção de cor utilizando tratamento anaeróbio e remoção de DBO e DQO maior em processo aeróbio (O'NEILL et al., 2000; ROBINSON et al., 2001; DOS SANTOS et al., 2007a; DOS SANTOS et al., 2007b).

O tratamento biológico anaeróbio (reator UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) pode remover até 99% da DBO e cerca de 60% da DQO e 77% de cor, operando com TDH de 1 dia. Tem a vantagem de não consumir energia e gerar menor quantidade de lodo do que o tratamento aeróbio. Este tratamento pode ser complementado por tratamento biológico aeróbio capaz de degradar substâncias não biodegradáveis anaerobicamente com remoção adicional de DQO (O'NEILL, 2000).

Dentre vários tratamentos biológicos, o biorreator a membranas (BRM) tem potencial para uma degradação biológica estável e eficiente no tratamento de águas residuárias que possuem corantes. Esse fato ocorre em razão de sua capacidade de conter uma grande concentração de biomassa no sistema (YUN et al., 2006).

3.7.3 Métodos Combinados

A união de BRM e POA pode vir a ser uma forma de tratamento muito eficiente e de custo-benefício aceitável, resultando em menor toxicidade, DQO e também cor, como observado por Gebhardt e Schröder (2007) no tratamento de efluente da indústria farmacêutico pelos processos O_3/UV e H_2O_2/UV combinados com o tratamento por BRM. Em estudo semelhante, Damszel et al. (2009) aplicaram a combinação de sistema híbrido BRM/POA para remoção de cor com eficiência satisfatória. No entanto, não se encontra atualmente vasta experimentação deste processo combinado, sendo necessário maior verificação do potencial da aplicação combinada dessas técnicas no tratamento de efluentes têxteis.

3.8 BRM – Biorreatores a membranas

BRM são uma combinação de lodos ativados e filtração líquido/sólidos por membranas filtrantes (microfiltração ou ultrafiltração).

Lodos ativados são compostos por três componentes básicos: um reator no qual os microrganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão sob aeração; um tanque de sedimentação para separação líquido/sólido; e um sistema de recirculação de lodo (METCALF e EDDY, 2003). Consiste em um sistema no qual sólidos são recirculados do fundo da unidade de sedimentação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração aumentando a quantidade de microrganismos no reator (VON SPERLING, 2005).

Os lodos ativados convencionais possuem uma idade de lodo na ordem de 4 a 10 dias e o tempo de detenção hidráulica de 6 a 8 h, necessitando de estabilização posterior do lodo, além de um decantador primário. Nos lodos ativados com aeração prolongada a biomassa permanece no reator por mais tempo e a idade do lodo é da ordem de 18 a 30 dias com tempo de detenção hidráulica de 16 a 24 h (PEREIRA, 2007).

Biorreatores a membranas combinam o tratamento biológico com um sistema integrado de membranas que possibilita manter altas concentrações de lodo e baixa produção de lodo excessivo, e torna possível alcançar uma alta eficiência de remoção de matéria orgânica (sólidos em suspensão, DBO e

DQO). Membranas atuam no lugar da sedimentação para separação de biomassa em reatores de crescimento disperso, como os tanques de aeração dos sistemas de lodos ativados (MENG et al., 2009; METCALF e EDDY, 2007).

Biorreatores a membranas apresentam algumas vantagens e desvantagens em relação ao processo de lodos ativados convencional. Pode-se destacar como vantagens: a geração de efluente de elevada qualidade e potencial para reúso, baixa concentração de sólidos em suspensão que possibilita uma desinfecção efetiva posterior, o efeito tampão gerado pela alta concentração de biomassa no reator, a relativa estabilidade da qualidade do efluente que é pouco afetada por variações na qualidade do afluente, os menores requisitos de área para instalação da planta, a possibilidade de construir em módulos que facilita futuras expansões e a redução no volume de lodo devido ao maior tempo de retenção de sólidos (METCALF e EDDY, 2007).

Como desvantagens destaca-se o fato de não se possuir no momento um histórico de operação em escala real por longo tempo, a não existência de configuração padrão do BRM, que varia de acordo com o fabricante, a necessidade de pré-tratamento por grades finas, o maior consumo de energia em sua operação, a necessidade de reposição de membranas que são relativamente caras, a necessidade de realizar testes piloto para projetos e o fato da vazão máxima do maior BRM já implantado ser cerca de 62,5 vezes menor que a do sistema de lodos ativados convencional (METCALF e EDDY, 2007).

O BRM opera em diferentes faixas de valores para diferentes parâmetros em relação ao processo de lodos ativados. Enquanto a retenção de sólidos varia de 5 a 30 dias, tempos de retenção de sólidos (idade de lodo) freqüentemente excedem os 30 dias no BRM. A relação alimento/microrganismo (A/M) está em torno de 0,05 a $1,5 \text{ d}^{-1}$ para sistemas convencionais, enquanto normalmente é $\leq 0,1 \text{ d}^{-1}$ para o BRM. A baixa razão A/M ocorre devido à alta concentração do lodo ativado no reator (BADANI et al., 2005).

Configurações mais comuns de BRM estão demonstradas na Figura 3, com o módulo de membrana imerso no reator e na Figura 4, com o módulo de membrana externo ao reator de lodos ativados.

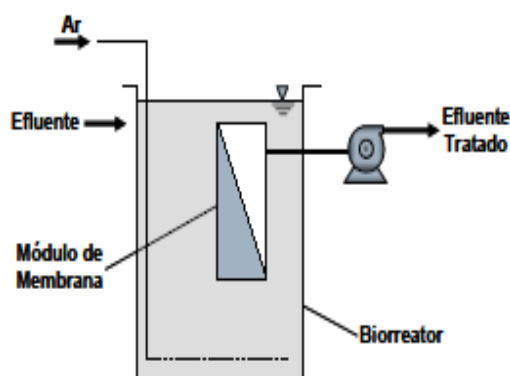


Figura 3 – Módulo de BRM integrado com módulo imerso (METCALF e EDDY, 2003).

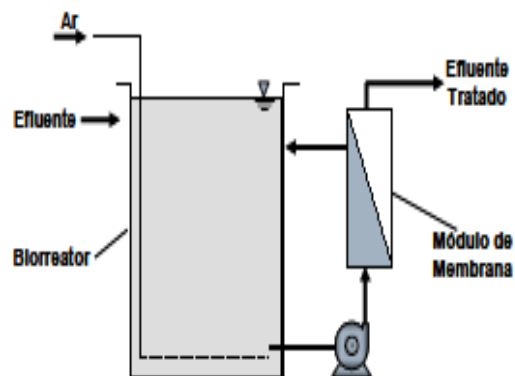


Figura 4 – Biorreator com módulo de membrana externo (METCALF e EDDY, 2003).

Os principais parâmetros que regem um sistema de BRM são pH, temperatura, oxigênio dissolvido/suprimento de ar, pressão trans-membrana, controle da colmatação, frequência de limpeza, retrolavagem, concentração de sólidos em suspensão no biorreator, tempo de retenção de sólidos e tempo de detenção hidráulica. Lautenschlager (2006) verificou que o fluxo correlaciona-se com a dose de reagentes químicos, a retrolavagem e a inversão de fluxo.

O principal problema no tratamento por BRM é a colmatação (*fouling*) das membranas (MENG et al., 2009), ou seja, um aumento da resistência da membrana a transferência de massa que leva a uma rápida queda no fluxo trans-membrana. O termo colmatação é utilizado para descrever a potencial acumulação e deposição de constituintes do afluente à membrana.

No BRM, componentes rejeitados (filtrados) cobrem a membrana formando uma torta de filtro e partículas finas adsorvidas à membrana causam o aumento da pressão (METCALF e EDDY, 2007).

De acordo com Meng et al. (2006), a concentração do lodo, a distribuição e tamanhos de partículas do lodo e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são os fatores predominantes na colmatação de membranas durante a filtração de sólidos em suspensão de lodos ativados. Dentre estes, EPS são os principais componentes de biofilmes que podem afetar a permeabilidade da membrana (YUN et al., 2006.). Há também colmatação por agentes inorgânicos (Fe^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^-), mas poucos trabalhos mencionam este tipo de colmatação (MENG et al., 2009). Yun et al. (2006), em caracterização do biofilme e seu efeito sobre a filtrabilidade em sistemas BRM aplicados ao tratamento de efluentes contendo corantes,

verificaram que quanto mais EPS no biofilme, maior é a colmatação da membrana em BRM aeróbio. Também constataram que a distribuição espacial do EPS dentro do biofilme influi sobre a colmatação, sendo que o BRM anóxico, com menor geração de EPS, causou maior aumento da pressão transmembrana (PTM) que o BRM aeróbio com maior geração de EPS.

Brik et al. (2006) aplicaram o tratamento por BRM (ultrafiltração) a efluentes de indústrias têxteis e verificaram uma eficiência superior na remoção DQO em relação a outros sistemas biológicos de tratamento. Também demonstraram que o sistema é altamente resistente a variações de carga (mesmo operado a altas cargas). No mesmo estudo também se verificou a relação entre a remoção de cor e o coeficiente de rendimento de biomassa (Y), e constatou-se que o principal mecanismo de remoção de cor é por adsorção à biomassa em sistemas aeróbios. Neste caso o Y é da ordem de 0,01 a 0,1 $gSSV_{produzido}/gDQO_{removida}$, o que significa quantidade reduzida de lodo gerado.

Yigit et al. (2009) aplicaram BRM no tratamento de efluentes têxteis e observaram uma eficiente remoção de DBO_5 , DQO e cor, entre outros parâmetros, além da presença de biomassa robusta e especializada no reator, a qual tanto pode responder a variações repentinas no afluente quanto degradar substâncias sintéticas químicas como corantes. No entanto, foi verificada neste estudo a permanência no efluente de alta concentração de sólidos dissolvidos totais.

3.9 Processo H_2O_2/UV

Todos os processos oxidativos avançados (POAs) são descritos por uma característica físico-química comum: a capacidade de explorar a reatividade elevada de radicais hidroxila - HO^\bullet (ANDREOZZI et al., 1999). Os radicais hidroxila possuem potencial de oxidação de 2,8 V (somente menor que o do flúor de 3,06 V), reagem de forma não-seletiva, possuem meia-vida curta, não geram resíduos quando oxidados e operam a pressões e temperaturas normais (METCALF e EDDY, 2003).

É importante destacar que quanto mais curta for a meia-vida de um radical livre de oxigênio, maior será a instabilidade de sua configuração elétrica, e portanto, maior será a rapidez com que irá retirar elétrons de outras moléculas. O HO^\bullet reage amplamente com aminoácidos, fosfolípides, ácidos

desoxirribonucléicos (ADN) e ribonucléicos (ARN) e ácidos orgânicos (ANDRADE et al., 2005).

POAs utilizam radicais hidroxila em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos constituintes orgânicos complexos de difícil biodegradação encontrados em águas residuárias em produtos finais mais simples. Quando a oxidação química é utilizada, pode não ser necessário oxidar completamente certo composto ou grupo de compostos. Em muitos casos, a oxidação parcial é suficiente para diminuir a recalcitrância de compostos específicos ao tratamento biológico subsequente ou para reduzir sua toxicidade (METCALF e EDDY, 2003).

Dentre os diversos métodos de geração de radicais hidroxila, a combinação de UV e peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) tem-se mostrado promissora para o tratamento de águas residuárias contendo corantes (CHANG et al., 2009). Em estudo comparativo Alaton et al. (2002), utilizaram a avaliação de custos através da abordagem de energia elétrica por ordem (E_{EO}), descrita por BOLTON et al. (2001), quando a carga orgânica não é tão alta e observou-se que, dentre os POAs pesquisados (O₃, H₂O₂/UV-C [200 a 280nm] e TiO₂/UV-A [315 – 400 nm]), o H₂O₂/UV-C foi o melhor, com remoção completa de cor de efluentes contendo corantes reativos com E_{EO}=0,633 kWh/m³.ordem, menor que a da ozonização E_{EO}=0,684 kWh/m³.ordem.

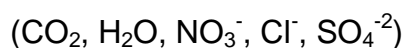
De acordo com Schrank (2007), devido às vantagens inerentes ao H₂O₂/UV (por exemplo: não formação de lodo, redução considerável de DQO em tempos de reação relativamente curtos e fácil operação), este sistema se configura como o POA mais freqüentemente aplicado no tratamento de águas residuárias contendo poluentes tóxicos/recalcitrantes.

A geração de radicais hidroxila a partir de H₂O₂ sob irradiação UV se dá por (METCALF e EDDY, 2003):



Na degradação de efluentes têxteis pode ocorrer as seguintes reações (RAUF et al., 2008; DANSHEVAR, 2005; NEAMTU et al., 2002):





Como visto nas equações 1 a 8, pode haver a reação direta da luz ultravioleta sobre a matéria orgânica presente no efluente (2), e a geração do radical hidroxila (HO[•]) pela fotólise do peróxido de hidrogênio (1) e (3) sendo esta a reação alvo. Os radicais hidroxila reagem com a matéria orgânica presente no efluente (4 e 5) até sua completa oxidação. No entanto, caso haja excesso de H₂O₂ em solução (6) há a possibilidade da formação do radical hidroperoxila (HO₂[•]) (menos reativo que o HO[•]) pela reação do próprio radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio, que irá degradar a matéria orgânica ou poderá se combinar ao HO[•] (7). Também há a possibilidade de pares de HO[•] se recombinarem (8) para formar H₂O₂.

Existe também a possibilidade de combinação de radicais hidroxila com íons carbonato, bicarbonato, sulfato, sulfito, cloreto, fosfato e nitrato (ALHAMEDI et al., 2009; RAUF et al., 2008; RAUF et al., 2007) formando espécies menos reativas que HO[•], com perda do poder de oxidação e conseqüentemente menor eficiência no processo. Rauf et al. (2008) observaram menor remoção de cor na presença de íons sulfito em solução.

O processo de oxidação avançada é fortemente influenciado por alterações no pH, concentração de matéria orgânica e do oxidante, intensidade da luz, tempo de irradiação e espectro de irradiação.

Em estudo abrangente sobre a cinética de degradação de corantes por H₂O₂/UV, Chang et al. (2009) observaram que a taxa de degradação inicial (-r₀) aumentou com o aumento da concentração de H₂O₂ e da concentração inicial de corantes até um certo ponto, e então houve um decréscimo na -r₀ com o aumento de H₂O₂. Também observaram que -r₀ permaneceu praticamente constante em pH entre 2 e 7 e então diminuiu com o aumento do pH. Por fim, verificaram que -r₀ aumentou linearmente com o aumento da irradiação UV.

Estes mesmos autores encontraram valores ótimos de degradação de 20 mg.L⁻¹ de corante com 8,42 mM de H₂O₂ a pH 6, sendo que quanto maior a intensidade da irradiação UV, maior foi a geração de radicais hidroxila e

conseqüentemente maior a $-r_0$. Rauf et al. (2008) encontraram que a degradação máxima (90%) de uma solução de corantes (0,05 mM) ocorreu em pH 6,6 e concentração de H_2O_2 de 42 mM, após 20 minutos de irradiação.

Schrank et al. (2007) avaliaram a degradação do corante Vat Green 01 e de água residuária de indústria têxtil e verificaram comportamento de descoloração diferente, com remoção de 41% para o corante e 70% para a amostra de efluente têxtil. Neste estudo foram encontradas doses ótimas de H_2O_2 diferentes para o corante ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) e para o efluente têxtil (1 g.L^{-1}), mas pH ótimo de 3 para ambos, a um tempo de irradiação de 120 minutos. As mesmas tendências de cinética de degradação de corantes encontradas por Chang et al. (2009), já discutidas, também foram observadas neste estudo.

Shu e Chang (2005) verificaram uma redução de 90% do carbono orgânico total (COT) no processo H_2O_2/UV com tempo de detenção de 160 minutos, e observaram 90% de descoloração após 190 minutos, na degradação do corante C.I Direct Black 22.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Plano Experimental

Os estudos foram conduzidos utilizando efluente de uma indústria têxtil do estado de Minas Gerais. Esta indústria produz tecidos fios tintos e tecidos estampados. No primeiro o tingimento é feito no próprio fio, antes mesmo de ser tecido e no segundo o tingimento é feito pelo processo de estamparia rotativa. Seu processo produtivo é de ciclo completo, ou seja, transcorre todas as etapas desde a fiação ao acabamento.

A empresa gera cerca de 90 m³/h de efluentes líquidos e opera 24 h/d, os 7 dias da semana. Utiliza em seu processo corantes reativos, azóicos e cuba. As etapas que mais geram efluentes líquidos são a merceirização e o tingimento. O seu efluente é tratado por sistema de lodos ativados operando em regime de aeração prolongada (TDH = 30 h e $\theta_c = 23$ d).

Amostras representativas de efluentes antes e após o tratamento biológico, aqui nomeados de efluente bruto e efluente tratado, respectivamente, foram coletadas e estocadas a -4 °C até seu uso, após injeção de nitrogênio por 5 minutos. As amostras foram coletadas na saída do tanque de equalização e do decantador secundário da estação de tratamento de efluentes da fábrica em questão.

Foram investigadas três alternativas de tratamento (Figura 5):

- *Alternativa 1:* o tratamento físico-químico do efluente bruto, pelos processos de ultrafiltração e H₂O₂/UV (UF + H₂O₂/UV);
- *Alternativa 2:* o tratamento do efluente tratado pelo processo H₂O₂/UV, que representa o tratamento combinado biológico e químico (lodos ativados + H₂O₂/UV);
- *Alternativa 3:* o tratamento do efluente tratado por ultrafiltração e, em seguida, pelo processo H₂O₂/UV. Nesse caso, a ultrafiltração foi realizada para preparar um efluente tratado com as características que teria na saída de um biorreator a membranas (BRM + H₂O₂/UV).

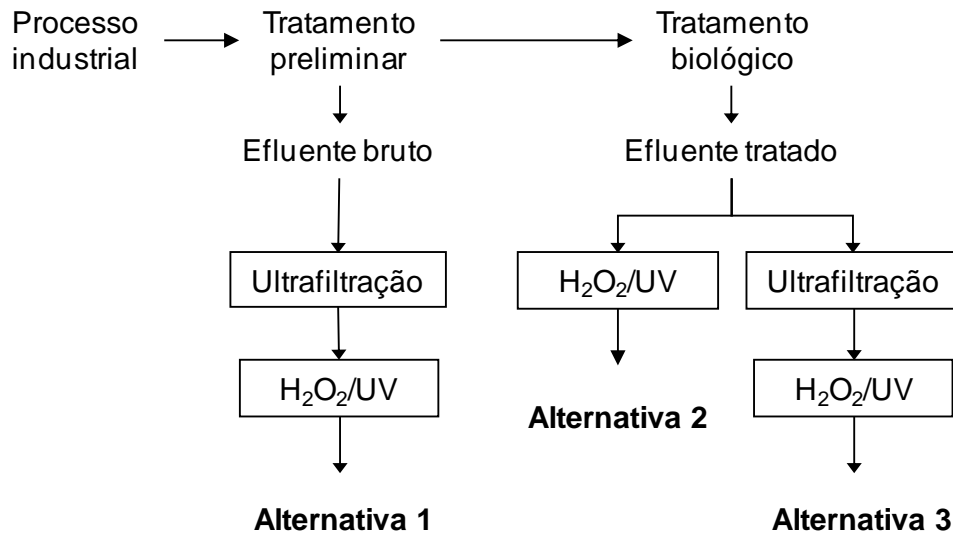


Figura 5 – Alternativas de tratamento de efluente têxtil industrial investigadas.

Os efluentes foram analisados após cada etapa do processo de acordo com o item 4.3. As melhores condições de tratamento foram identificadas baseadas na remoção global de DQO, cor e toxicidade e nos custos dos tratamentos.

4.2 Tratamento dos efluentes

4.2.1 Ultrafiltração

Os efluentes bruto e tratado receberam tratamento por ultrafiltração no laboratório. A ultrafiltração foi realizada em batelada em béquer de 4 litros do qual o efluente ultrafiltrado foi bombeado por bomba peristáltica (Masterflex®, modelo EW 07523-70), com capacidade para quatro cabeçotes e fluxo reversível. No total foram utilizados dois cabeçotes (Masterflex®, modelo LC 07518-00). Em cada um foi acoplado um módulo da membrana de ultrafiltração.

O módulo de membranas ocas submersas foi adaptado do ZeeWeed-1® (ZW-1), unidade de teste em escala de bancada, com membranas feitas em PVDF, com diâmetro nominal médio de poro de 0,04 μm (absoluto de 0,1 μm). A ultrafiltração foi operada em batelada por períodos de 4 horas, com fluxo de 6 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a pressão aplicada foi constante e observou-se diminuição do fluxo diretamente proporcional ao aumento da colmatação das membranas. Ao final

de cada batelada as membranas recebiam limpeza física e química, através de jato de água e imersão por 8 horas em solução de hipoclorito de sódio a 15%.

O permeado da ultrafiltração foi caracterizado (item 4.3) e utilizado nos testes do processo H_2O_2/UV . As Figuras 6 e 7 apresentam o aparato experimental em escala de bancada utilizado no processo de ultrafiltração.



Figura 6 – Biorreator a membranas adaptado para o experimento.



Figura 7 – Detalhe do módulo de membrana adaptado para escala de bancada.

4.2.2 Oxidação avançada – H_2O_2/UV

O processo oxidativo avançado com H_2O_2/UV foi realizado em reator em batelada que consistiu de uma recipiente com 8 cm de diâmetro por 20 cm de altura, contendo uma lâmpada de radiação ultravioleta com potência de 125 W protegida por um tubo de quartzo (Figuras 8 e 9). No experimento foram utilizado H_2O_2 a 35 M/V. Para manter o efluente sob mistura utilizou-se um agitador magnético. Este recipiente foi imerso em um banho de gelo dentro de um béquer de 2 litros para manter a temperatura entre 25 e 30 °C. Foi tratado 0,5 litro do efluente por batelada.

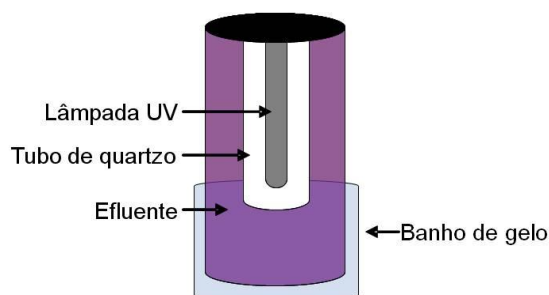


Figura 8 – Esquema gráfico do reator proposto para o tratamento por



Figura 9 – Reator utilizado para o

H₂O₂/UV.

tratamento por H₂O₂/UV.

Para estudar o efeito do pH, da dose de H₂O₂ e do tempo de irradiação sobre a eficiência do tratamento H₂O₂/UV, usou-se um delineamento composto central com pontos axiais (BOX e WILSON, 1951). Este delineamento permite gerar uma superfície de resposta e estimar modelos lineares e quadráticos das variáveis independentes, com termos cruzados. Outro benefício de fazer seu uso é a redução do número de experimentos necessários em relação a um delineamento experimental fatorial completo no mesmo nível (SUDARJANTO et al., 2006).

No presente estudo, o pH do tratamento (X_1), a dose inicial de H₂O₂ (X_2 , mg.L⁻¹) e o tempo de irradiação (X_3 , min) foram considerados como fatores (variáveis) independentes. A remoção de DQO_s (Y_1 ,%) e remoção de cor (Y_2 ,%) foram considerados como fatores dependentes. Os níveis baixos e altos dos fatores independentes foram selecionados com base na literatura (SCHRANK, 2007; AZBAR et al., 2004; MURUGANANDHAN E SWAMINATHAN, 2004), sendo 4 e 10 para pH (X_1), 2 e 12,7 mmol.L⁻¹ (68 e 431,8 mg.L⁻¹) de H₂O₂ (X_2) e 10 e 110 min para o tempo de irradiação UV (X_3).

Para gerar a matriz dos ensaios a serem realizados (Tabela 2), usaram-se os seguintes valores codificados dos níveis dos fatores: baixo (-1), alto (+1), ponto central (0) e pontos axiais ($\pm\alpha$). Os pontos axiais foram incluídos em número suficiente para permitir estimar a curvatura do modelo e de assegurar que o erro padrão da variável resposta foi a mesma em qualquer ponto da superfície montada (ortogonalidade e rotabilidade do modelo) (SUDARJANTO et al., 2006).

Foram realizados 20 ensaios para cada efluente tratado, totalizando 60 ensaios. Para cada efluente, foram oito pontos do fatorial (2^3), seis pontos centrais, que serviram como estimativa do erro experimental, e seis pontos axiais, para verificar a curvatura da resposta. O valor de α necessário para garantir a rotabilidade foi calculado como a raiz quarta do número de pontos na parte fatorial do delineamento 2^3 (3 fatores, 2 níveis): $\alpha = \sqrt[4]{8} = 1,682$. Os valores codificados e reais dos fatores em cada ensaio estão apresentados na Tabela 3Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz de valores das variáveis pH, dose de H₂O₂ e tempo para otimização do tratamento H₂O₂/UV, no delineamento composto central (valores codificados entre parênteses)

Rep.	pH		H ₂ O ₂ , mM		Tempo, min	
1	(-1)	4	(-1)	2	(-1)	30
1	(+1)	10	(-1)	2	(-1)	30
1	(-1)	4	(+1)	10	(-1)	30
1	(+1)	10	(+1)	10	(-1)	30
1	(-1)	4	(-1)	2	(+1)	90
1	(+1)	10	(-1)	2	(+1)	90
1	(-1)	4	(+1)	10	(+1)	90
1	(+1)	10	(+1)	10	(+1)	90
1	(-1,682)	2	(0)	6	(0)	60
1	(+1,682)	12	(0)	6	(0)	60
1	(0)	7	(-1,682)	0	(0)	60
1	(0)	7	(+1,682)	12,7	(0)	60
1	(0)	7	(0)	6	(-1,682)	10
1	(0)	7	(0)	6	(+1,682)	110
6*	(0)	7	(0)	6	(0)	60

*pontos centrais

Superfícies de resposta e modelos de remoção de DQO e cor foram gerados utilizando o módulo de delineamento experimental (DOE) do programa Statística, versão 8,0 (Statsoft, Tulsa, EUA). Estabeleceu-se um nível de significância de 0,05 para os efeitos (linear, quadrático e de interação) e para os coeficientes dos modelos de regressão. A Eq. 9 foi usada na análise da superfície de resposta para correlacionar os fatores dependentes e independentes:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq.9})$$

Onde: Y = resposta predita;

β_0 = constante (ponto que intercepta o eixo);

β_i = coeficiente lineares;

β_{ii} = coeficientes quadráticos;

β_{ij} = coeficientes da interação.

Dessa forma, para cada alternativa de tratamento investigada foram geradas três superfícies de resposta para as eficiências de remoção de DQO e cor, onde foram relacionados H_2O_2 x pH, tempo x pH e tempo x H_2O_2 .

4.3 Caracterização dos efluentes

4.3.1 Caracterização físico-química

Os parâmetros físico-químicos dos efluentes foram quantificados antes e após cada tratamento realizado, por métodos padronizados dispostos no “Standard Methods” (APHA, 2005), exceto onde indicado na Tabela 4.

Tabela 3 - Métodos de análise para caracterização físico-química dos efluentes

Parâmetro	Método de análise	Ref.
Alcalinidade	2320 –Titulação potenciométrica	APHA (2005)
Cor	2120D – ADMI tristímulo	APHA (2005)
DQO	5220D – Colorimetria (600 nm) após refluxo fechado	APHA (2005)
H_2O_2	Titulação iodométrica	DENCE e REEVES, 1996
pH	4500-H ⁺	APHA (2005)
Turbidez	2130 – Método de Turbidez Nefelométrico	APHA (2005)

4.3.2 Caracterização ecotoxicológica

Os efluentes foram submetidos a uma avaliação ecotoxicológica, antes e após cada tratamento, por ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, seguindo a norma ABNT 12.173/2004. A toxicidade aguda foi quantificada como $CL_{50,\%}$ e expressa em unidades de toxicidade ($UT = 100/CL_{50\%}$). Considerou-se a toxicidade eliminada quando $UT < 1$. O programa computacional PROBIT, disponibilizado pela de Agência de Proteção Ambiental dos EUA foi utilizado para calcular a CL_{50} .

O organismo-teste foi escolhido com base nos estudos já existentes para este tipo de efluente e também considerando a disponibilidade e viabilidade em cultivar os mesmos no Laboratório de Ecotoxicidade da Universidade Federal de Viçosa – MG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos efluentes

Na Tabela 5 estão listadas as características do efluente têxtil bruto e tratado, coletado em outubro de 2009. O pH do efluente bruto na fábrica varia, em geral, entre 10 e 12 e é ajustado para aproximadamente 8,5 antes do tratamento biológico. Embora houvesse remoção de toxicidade no tratamento biológico, o efluente tratado ainda apresentou toxicidade aguda. Também houve remoção relativamente elevada de DQO (78%) e de turbidez (93%). Deve-se mencionar que a empresa apresenta variação no seu processo de produção e que os valores aqui apresentados coincidiram com um período em que o tratamento apresentava boa eficiência em termos de remoção de DQO. Fica evidenciada também na Tabela 5 a baixa remoção de cor (somente 47%), sendo que o efluente tratado continua fortemente colorido.

Tabela 4 – Caracterização dos efluentes industriais

Parâmetro	Unidades	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Remoção (%)
Alcalinidade	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	414	293	29
Cor (ADMI)	ADMI	1138	608	47
DQO	mg.L ⁻¹ O ₂	1226	272	78
pH		10,3	7,3	-
Toxicidade a <i>Daphnia similis</i>	UT	5,6	1,8	67
Turbidez	UNT	500	36	93

5.2 Ultrafiltração

A caracterização dos efluentes bruto e tratado após a aplicação do processo de ultrafiltração se encontra na Tabela 5. Observaram-se expressivas remoções de DQO, cor e toxicidade aguda em ambos os efluentes.

Tabela 5 – Caracterização dos efluentes após processo de ultrafiltração

Parâmetro	Efluente Bruto Ultrafiltrado	Remoção (%)	Efluente Tratado Ultrafiltrado	Remoção (%)
Alcalinidade, mg.L ⁻¹ CaCO ₃	207	50	211	29
Cor (ADMI)	363	68	295	74
DQO, mg.L ⁻¹	502	59	204	83
pH	8,54	-	9,2	-
Toxicidade a <i>Daphnia similis</i> , UT	< 1	100	< 1	100
Turbidez, UNT	5,0	99	4,6	99

A ultrafiltração aplicada diretamente no efluente bruto apresentou resultados satisfatórios, considerando-se que essa é uma etapa única e de menor geração de lodo que o tratamento por lodos ativados. A Figura 10 apresenta o efluente bruto antes e após a ultrafiltração, onde é notável a remoção da turbidez do efluente acompanhada da remoção na coloração da amostra. No entanto, para atender ao limite para DQO, o tratamento biológico se mostrou indispensável.



Figura 10 – Efluente bruto antes (esquerda) e após (a direita) a ultrafiltração.

A evolução dos principais parâmetros avaliados (cor, DQO e toxicidade) nos efluentes antes e após a ultrafiltração está apresentada na Figura 11, para facilitar a comparação. Observa-se que a ultrafiltração teve maior efeito sobre o efluente bruto do que sobre o efluente tratado, ou seja, não observou-se um aumento significativo na eficiência remoção dos parâmetros analisados pela

adição da Ultrafiltração após a etapa de lodos ativados como quando aplicada diretamente ao efluente bruto.

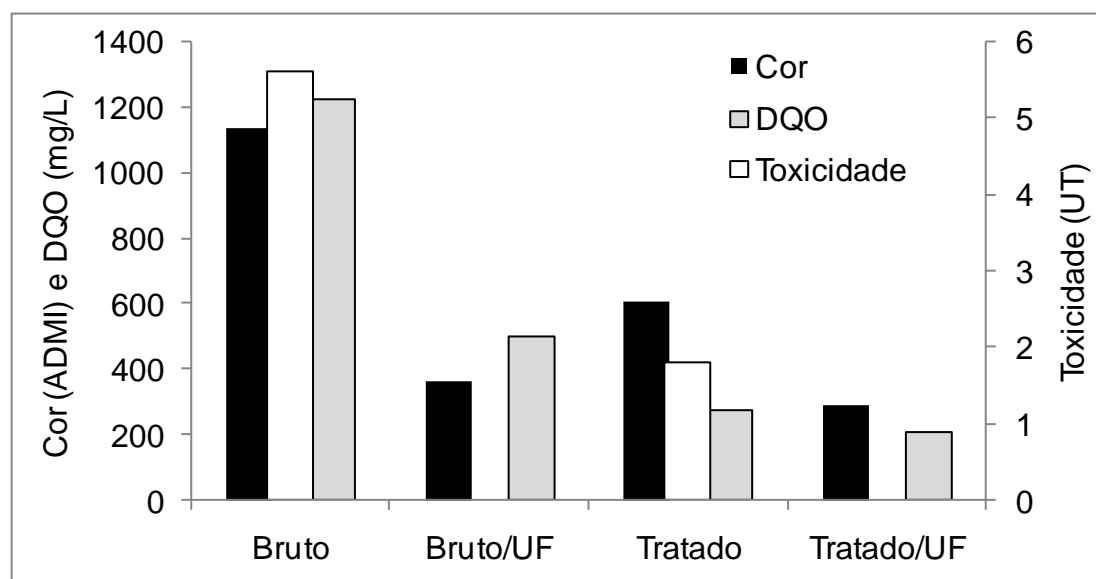


Figura 11 – Cor, DQO e toxicidade dos efluentes bruto e tratado, antes e após a ultrafiltração.

5.3 Processo H_2O_2/UV

Dado que o único parâmetro fora do padrão de lançamento no efluente bruto após a ultrafiltração (bruto/UF) foi a DQO, e que tanto esse efluente, como o efluente tratado antes e após a ultrafiltração (tratado/UF) ainda apresentaram cor, avaliou-se a aplicabilidade do processo H_2O_2/UV como etapa adicional de tratamento, uma vez que esse processo oxidativo avançado tem demonstrado potencial para remoção de cor e matéria orgânica em efluentes têxteis (ALHAMEDI, et al., 2009; PEREIRA, 2007; ARAUJO et al., 2006; AZBAR et al., 2004).

Para as três alternativas de tratamento investigadas, os modelos gerados apresentaram ajustamento satisfatório; a falta de ajustamento não foi significativa em nenhuma das três alternativas de tratamento, tanto para remoção de DQO quanto para cor, indicando que as respostas são explicadas satisfatoriamente pelas variáveis e interações incluídas nos modelos, e, portanto, que as análises baseadas nesses modelos são adequadas. No entanto, para as alternativas 1 e 3, a falta de ajustamento das superfícies de resposta de remoção de DQO ficou próxima do limite de significância ($0,05 < p < 0,07$), e os resultados devem ser analisados com o devido cuidado. Deve-se

ter esse cuidado pois podem haver variáveis que são determinantes para o modelo, como intensidade da luz de radiação ultravioleta, que não foram avaliadas neste estudo.

5.4 Alternativa 1 de tratamento (UF + H₂O₂/UV do efluente bruto)

Os resultados do tratamento do efluente bruto ultrafiltrado e tratado pelo processo H₂O₂/UV estão apresentados na Tabela 7. A remoção de DQO variou de 70,1 a 97,3% e de cor variou de 70,3 a 97,5%. Pela análise da Tabela 6 observa-se que a etapa de ultrafiltração foi responsável por cerca de 59% da remoção de DQO e 68% da cor, concluindo-se que o ganho restante na eficiência de remoção desses parâmetros foi devido à complementação pelo processo H₂O₂/UV.

Tabela 6 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil ultrafiltrado pelo processo H₂O₂/UV

Tratamento			DQO, mg.L ⁻¹	Cor, ADMI	H ₂ O ₂ Residual, %	Alcalinidade, mg.L ⁻¹	Turbidez, UNT
pH	H ₂ O ₂ , mmol.L ⁻¹	Tempo, min					
----	----	----	502	363	----	207	5,0
4	2	30	238	183	0,0	0	4,6
4	10	30	195	159	4,2	0,0	2,9
4	2	90	306	174	3,2	0,0	3,5
4	10	90	77	139	0,0	0,0	4,9
10	2	30	213	116	2,1	129	1,2
10	10	30	230	160	2,1	139	1,2
10	2	90	179	160	0,0	160	3,2
10	10	90	366	97	1,1	150	2,7
2	6	60	260	51	0,0	0,0	1,3
12	6	60	332	66	0,0	385	1,4
7	0	60	213	338	0,0	93	1,7
7	12,7	60	32	28	6,3	99	3,4
7	6	10	366	177	3,2	117	3,4
7	6	110	179	160	0,6	86	4,8
7	6	60	153	174	1,1	92	3,7
7	6	60	153	226	0,0	100	3,4
7	6	60	238	166	3,8	73	2,7
7	6	60	238	136	3,2	73	1,4
7	6	60	170	226	1,1	89	3,8
7	6	60	195	136	3,2	77	2,5

Em alguns casos não houve consumo total do H₂O₂ dosado, mas, aparentemente, não foi possível correlacionar o residual com a dose aplicada, nem com o pH e tempo de reação. Sugere-se que em estudos futuros seja feita uma investigação mais aprofundada sobre os fatores determinantes do consumo de peróxido de hidrogênio.

Houve alta remoção de turbidez em todos os testes feitos, fato creditado a aplicação da ultrafiltração.

Equações 10 e 11 são os modelos quadráticos que descrevem a remoção de cor e DQO no tratamento por H₂O₂/UV do efluente bruto ultrafiltrado. As equações incluem apenas os efeitos lineares e quadráticos significativos (P < 0,05) para as três variáveis independentes (pH, dose de H₂O₂ e tempo). As variâncias explicadas (nível de confiança de 95%) pelos modelos polinomiais são também citadas. (Os resultados da ANOVA e dos coeficientes da regressão dos modelos estão apresentados nas Tabelas 1A a 4A do Anexo A).

Remoção de DQO, % (variância explicada = 66%)

$$= 38,76 + 7,47\text{pH} - 0,33\text{pH}^2 + 0,15[\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 0,47\text{Tempo} - 0,002\text{Tempo}^2 - 0,41\text{pH} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{Eq. 10})$$

Remoção de cor, % (variância explicada = 59%)

$$= 96,52 - 4,98\text{pH} + 0,39\text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

Todas as variáveis independentes tiveram efeitos significativos sobre a remoção de DQO, enquanto que para a remoção de cor, apenas o pH teve efeito significativo. A variância da resposta explicada foi relativamente baixa (59 a 66%), mas os modelos podem ser considerados satisfatórios uma vez que a falta de ajustamento não foi significativa (p = 0,06 para DQO e p = 0,11 para cor). O efeito das variáveis independentes pode ser visualizado nas superfícies de resposta apresentados nas Figuras 12 a 14 para a remoção de DQO e nas Figuras 15 a 17 para a remoção de cor.

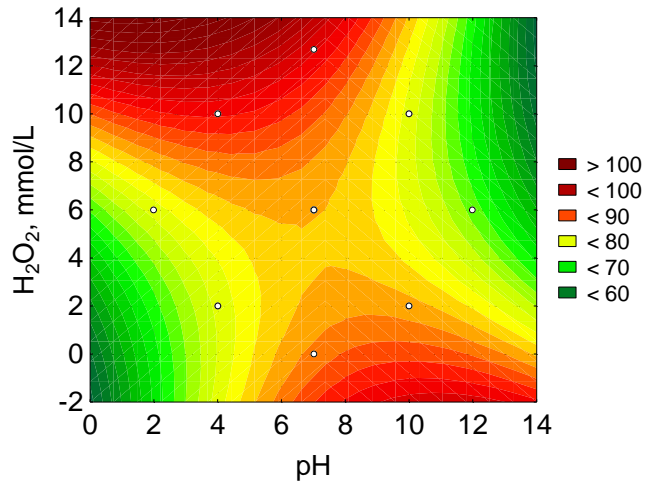


Figura 12 – Efeitos da dose de H_2O_2 e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (tempo = 60 min).

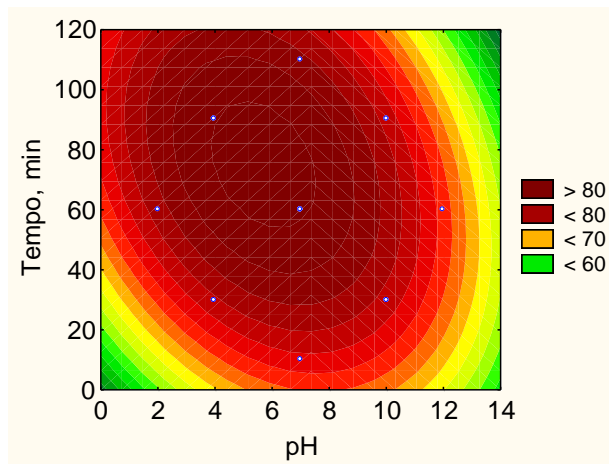


Figura 13 – Efeitos do tempo e da dose de H_2O_2 na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (pH = 7).

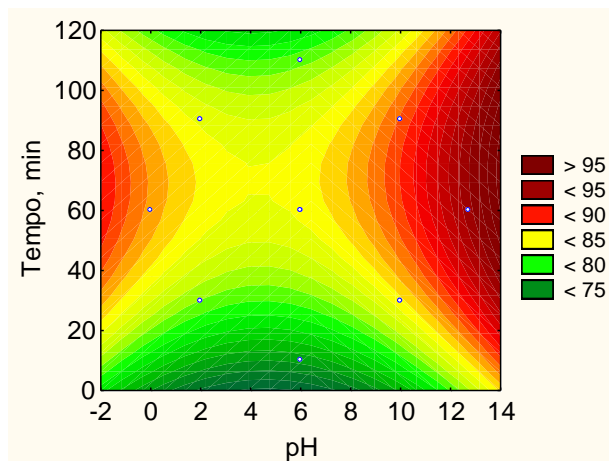


Figura 14 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV ($H_2O_2 = 6$ mmol/L).

Para a remoção de DQO, a dose inicial de H_2O_2 em geral apresentou efeito quadrático com tendência a linearização em pH mais baixo para as mais altas dosagens de H_2O_2 testadas (Figura 12). Em pH mais alto a eficiência diminui sugerindo que pode haver a competição por HO^\bullet pelos carbonatos (ALATON et al., 2002) ou pelo fato do ânion hidroperóxido HO_2^- poder se formar em meio alcalino (o HO_2^- é base conjugada do H_2O_2). Então este ânion pode reagir com o radical HO^\bullet e também com o H_2O_2 (ALHAMEDI, 2009), consequentemente diminuindo a taxa de degradação de DQO no efluente.

Em uma faixa de pH ao redor da neutralidade, entre 5,5 e 8,5, há uma área da remoção de DQO da ordem de 90% para doses da ordem de 8 a 10 mmol.L^{-1} de H_2O_2 . A remoção de DQO é influenciada pela interação entre pH e dose de H_2O_2 , observando-se aumento em torno de pH 7 e diminuição nos extremos de pH para doses médias de H_2O_2 .

Na Figura 13 observa-se efeito quadrático para o tempo de forma geral e comportamento similar para a dose de H_2O_2 inicial aplicada. Não é observada interação significativa entre estes fatores e sim o efeito em separado de cada um, tendo área ótima de remoção de DQO com o tempo de reação entre 60 e 80 minutos e dose de H_2O_2 maiores que 7 mmol.L^{-1} de H_2O_2 .

Nota-se na Figura 14 os efeitos quadráticos do pH e tempo, localizando-se uma área ótima em torno de pH 7 e 60 minutos de reação.

Para escolher as condições ótimas do tratamento, é necessário considerar não apenas a remoção de DQO, mas também os custos associados ao uso de H_2O_2 , de energia para a radiação UV e de produtos químicos para ajuste de pH. A análise conjunta de todos esses fatores levou à escolha do tratamento com 10 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , pH 6 e 60 minutos como o ótimo para o efluente bruto/UF. É importante mencionar que a concentração inicial de DQO é determinante para que se alcance a remoção de DQO > 90%, uma vez que existe uma relação direta entre concentração inicial de DQO e a concentração de H_2O_2 aplicado. Portanto para DQO da ordem 2.000 mg.L^{-1} é provável que não se obtenha as eficiências de remoção aqui mencionadas para a concentração de H_2O_2 fixada acima como otimizada, mostrando que o controle do processo industrial é de extrema importância.

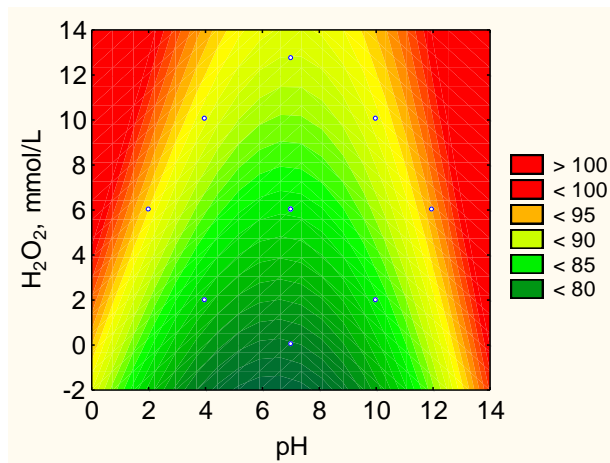


Figura 15 – Efeitos da dose de H_2O_2 e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (tempo = 60 min).

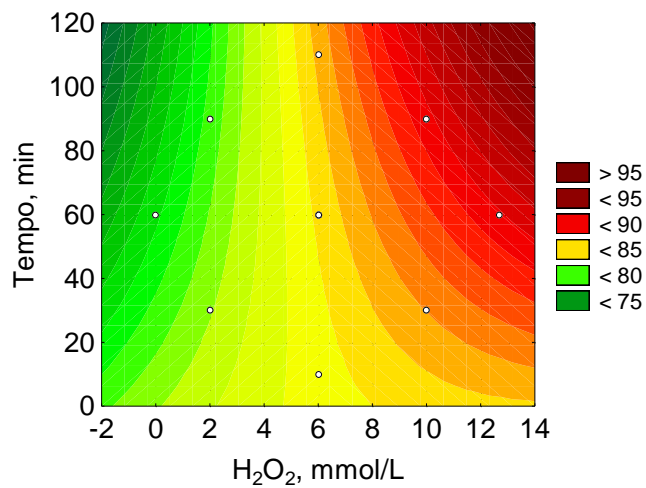


Figura 16 – Efeitos do tempo e da dose de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (pH = 7).

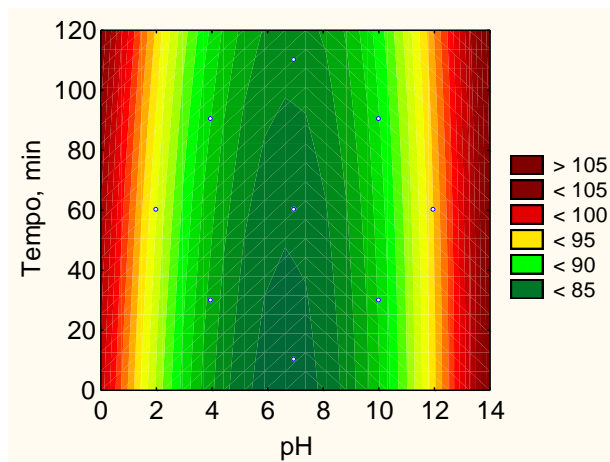


Figura 17 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV ($H_2O_2 = 6$ mmol/L).

Na Figura 15, percebe-se que remoção de cor é guiada pelo efeito quadrático do pH na qual a reação ocorre e pelo efeito linear para toda a faixa de dosagem de H_2O_2 avaliadas. Da mesma forma, observa-se que a variação do pH influencia diretamente na eficiência de remoção de cor de forma independente da dose de H_2O_2 aplicada. As áreas ótimas de remoção de cor tendem aos extremos da faixa de pH, em $\text{pH} < 3$ ou > 11 , sendo que na região de pH neutro ocorrem as menores eficiências de remoção de cor em função das doses de H_2O_2 aplicadas.

Embora nem o tempo nem a dose de H_2O_2 apresentem efeito significativo sobre a remoção de cor, observa-se na Figura 16 uma sinergia entre essas variáveis, a partir de 9 mmol.L^{-1} de H_2O_2 e 60 minutos, chegando a eficiência de remoção de cor da ordem de 90%. Na Figura 17 fica evidenciado a predominância do efeito do pH sobre a remoção de cor, havendo somente pequena influência do tempo de reação na remoção de cor em pH neutro.

Conjugando-se as três superfícies de resposta para remoção de cor, aliadas aos custos dos tratamentos, considera-se o tratamento com 10 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , pH 6 e 80 minutos, a forma otimizada de remoção de cor para o efluente bruto/UF. Caso se tratasse o efluente em pH 3, o tempo de reação necessário e a dose de H_2O_2 diminuiriam, com a possibilidade de alcançar uma remoção de cor da ordem de 95%.

As condições otimizadas para remoção de DQO e cor foram muito parecidas, sendo que a grande diferença foi um tempo maior de reação para a remoção de cor. Para um tratamento único, conclui-se que os valores otimizados são:

- pH = 6
- Dose de $\text{H}_2\text{O}_2 = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Tempo de reação = 80 minutos
- Eficiências de remoção esperadas= 90% para DQO e cor.

Decidiu-se adotar um tempo maior de reação a fim de minimizar o residual de H_2O_2 ao final do tratamento proposto.

5.5 Alternativa 2 de tratamento (H_2O_2/UV do efluente tratado)

Os resultados do tratamento do efluente tratado aplicado no processo H_2O_2/UV estão apresentados na Tabela 7. O tratamento biológico aplicado na indústria garantiu uma remoção de 78% da DQO e 47% da cor. Pela análise da Tabela 7 observa-se que a remoção global máxima considerando o tratamento biológico seguido do processo H_2O_2/UV foi de 92,4% para DQO e de 87,15 de cor. O ganho máximo de eficiência no processo H_2O_2/UV foi de 14,6% para DQO e 40,6% de cor, porém foi de 92,36% para DQO e 87,15% de cor em relação ao efluente bruto.

Tabela 7 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil tratado pelo processo H_2O_2/UV

Tratamento			DQO, mg.L ⁻¹	Cor, ADMI	H_2O_2 Residual, %	Alcalinidade, mg.L ⁻¹	Turbidez, UNT
pH	H_2O_2 , mmol.L ⁻¹	Tempo, min					
----	----	----	272	608	----	295	35
4	2	30	255	488	0,0	0	26
4	10	30	204	436	3,7	0	22
4	2	90	245	290	0,0	0	22
4	10	90	204	374	0,3	0	18
10	2	30	233	302	3,1	323	31
10	10	30	221	299	0,0	316	35
10	2	90	214	325	3,1	390	31
10	10	90	238	346	2,5	355	24
2	6	60	255	146	0,0	0	24
12	6	60	289	160	0,0	780	24
7	0	60	270	562	-	305	30
7	12,7	60	94	171	0,3	225	29
7	6	10	272	516	5,7	258	29
7	6	110	247	534	0,0	226	25
7	6	60	238	417	0,5	222	27
7	6	60	213	184	2,1	222	27
7	6	60	213	164	0,5	161	32
7	6	60	120	470	0,5	192	26
7	6	60	187	255	1,0	155	32
7	6	60	247	467	0,5	199	29

Como visto na avaliação da Alternativa 1 de tratamento, em alguns casos, não houve consumo total do H_2O_2 dosado, mas, aparentemente, não foi

possível correlacionar o residual com a dose aplicada, nem com o pH e tempo de reação.

A remoção de turbidez observada se credita exclusivamente ao tratamento por lodos ativados realizado na indústria. Não foi observada relação da remoção de turbidez ao tratamento por H₂O₂/UV. A turbidez mais elevada foi um fator responsável pela menor eficiência de remoção de DQO e cor comparada com a alternativa 1 de tratamento. A turbidez elevada dificulta a fotólise do peróxido de hidrogênio, resultando na menor disponibilidade de HO[•] no meio.

A Equação 12 é o modelo linear que descreve a remoção de cor tratamento por H₂O₂/UV do efluente tratado. A equação inclui apenas os efeitos lineares e quadráticos significativos ($p < 0,05$) para as três variáveis independentes (pH, dose de H₂O₂ e tempo). As variâncias explicadas (nível de confiança de 95%) pelos modelos polinomiais são citadas também.

$$\text{Remoção de cor, \% (variância explicada = 21\%)} = 1,248 \cdot \text{Tempo} \quad (\text{Eq. 12})$$

Não foi possível ajustar um modelo para a remoção de DQO, uma vez que todas as variáveis independentes tiveram efeitos insignificantes sobre a remoção de DQO. (Os resultados da ANOVA e dos coeficientes da regressão dos modelos estão apresentados nas Tabelas 1B a 4B do Anexo B).

Somente a variável tempo apresentou efeito significativo para a remoção de cor. A variância da resposta explicada foi muito baixa, e por esse motivo não deve-se considerar o modelo satisfatório. O efeito das variáveis independentes pode ser visualizado nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 18 a 20 para a remoção de DQO e nas Figuras 21 a 23 para a remoção de cor.

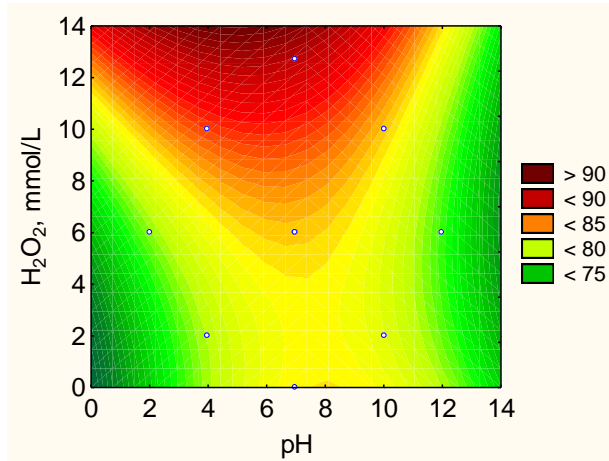


Figura 18 – Efeitos da dose de H_2O_2 e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H_2O_2/UV (tempo = 60 min).

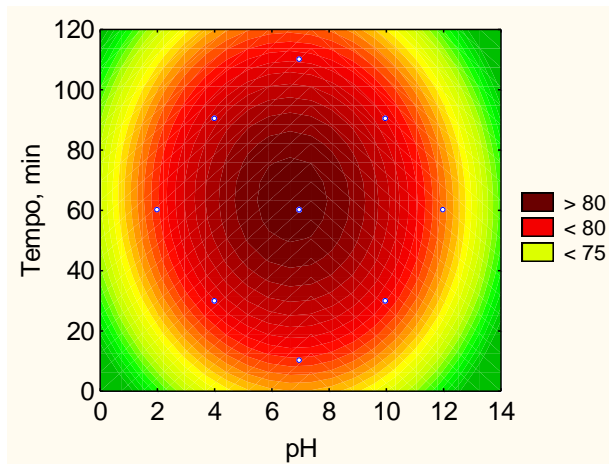


Figura 19 – Efeitos do tempo e da dose de H_2O_2 na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H_2O_2/UV (pH = 7).

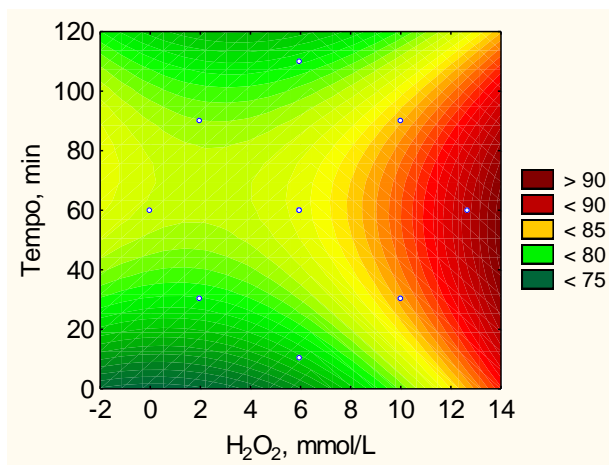


Figura 20 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado no processo H_2O_2/UV ($H_2O_2 = 6$ mmol/L).

Para a remoção de DQO, a dose inicial de H_2O_2 foi o único fator que apresentou pequena significância linear ($p < 0,1$), os demais fatores não apresentaram significância. Existe a possibilidade de a faixa da dose de H_2O_2 não ter sido bem ajustada para este efluente, fato que se justifica pelo objetivo comparativo deste estudo. Schrank et al. (2007) relatam dose de 30 mmol.L^{-1} de H_2O_2 que aplicados ao efluente têxtil apresentaram resultados de remoção de DQO da ordem de 69% de e 70% de cor. Por outro lado, estudo anteriores (PEREIRA, 2007) relatam que o tratamento de efluentes têxteis *in natura* e após tratamento biológico com tempo de radiação UV = 8 horas não foram eficientes na remoção de DQO.

Todavia, as superfícies de resposta demonstram as tendências da aplicação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ao efluente tratado. O efeito linear do aumento da dose de H_2O_2 pode ser observado nas Figuras 18 e 20, onde um aumento de H_2O_2 é acompanhado de aumento na eficiência de remoção de DQO. Além disso, identifica-se em pH neutro a área ótima para remoção de DQO com tempo de reação por volta de 60 minutos (Figura 19). Em relação ao tempo percebe-se que fora do intervalo entre 50 e 70 minutos a eficiência de remoção de DQO diminui.

Para escolher as condições ótimas do tratamento, é necessário considerar não apenas a remoção de DQO, mas também o custos associados ao uso de H_2O_2 , de energia para a radiação UV e de produtos químicos para ajuste de pH. A análise conjunta de todos esses fatores, levou à escolha do tratamento com 12 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , pH 7 e 60 minutos como o ótimo para o efluente tratado+ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para remoção de DQO.

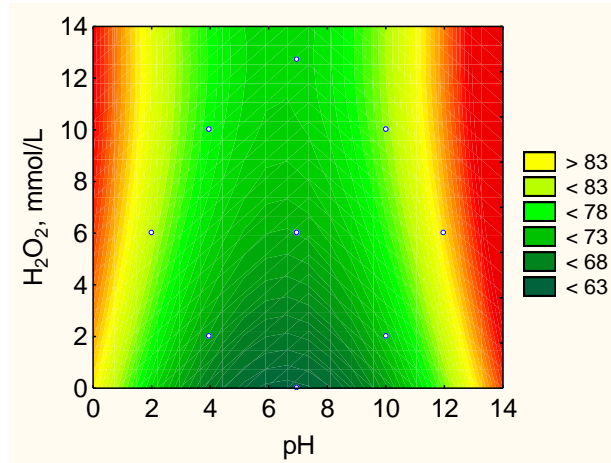


Figura 21 – Efeitos da dose de H₂O₂ e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H₂O₂/UV (tempo = 60 min).

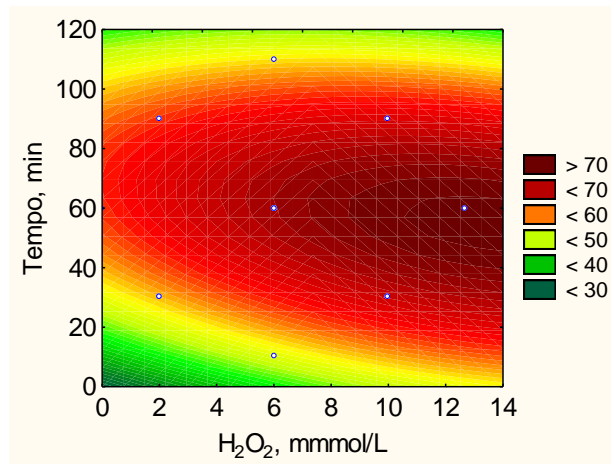


Figura 22 – Efeitos do tempo e da dose de H₂O₂ na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H₂O₂/UV (pH = 7).

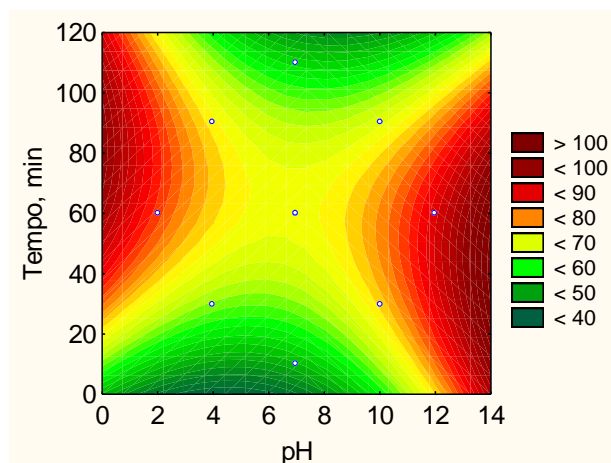


Figura 23 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado aplicado no processo H₂O₂/UV (H₂O₂ = 6 mmol/L).

Na Figura 21, percebe-se que remoção de cor é guiada pelo efeito linear do pH na qual a reação ocorre. As áreas ótimas de remoção de cor tendem aos extremos da faixa de pH ($\text{pH} < 2$ ou > 12), sendo que na região de pH neutro concentram-se as menores eficiências de remoção de cor. No entanto, considera-se inviável realizar tratamento qualquer em pHs tão extremos. A dose de H_2O_2 não apresenta efeito significativo. Por outro lado, observa-se que a variação do pH influencia diretamente na eficiência de remoção de cor de forma independente da dose de H_2O_2 aplicada.

Esta evidenciado na Figura 22 um efeito quadrático do tempo, com remoções de cor de até 60% com tempo de 20 e 100 minutos para pH entre 4 e 10. Novamente, observa-se o ganho de eficiência em pHs extremos. Nas Figuras 22 e 23 observa-se a relação inversa entre o tempo e dose de H_2O_2 , na qual o aumento de H_2O_2 permite reduzir o tempo de reação e vice-versa para se obter as mesmas eficiências de remoção de cor.

Conjugando-se as três superfícies de resposta para remoção de cor, aliadas aos custos dos tratamentos, se considera o tratamento com 12 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , pH 3 e 60 minutos a forma otimizada de remoção de cor para o efluente tratado aplicado o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Cabe mencionar que este tratamento mesmo otimizado não deve ser considerado um tratamento viável para a remoção de cor e principalmente DQO deste efluente.

As condições otimizadas para remoção de DQO e cor foram muito semelhantes, sendo que a grande diferença foi o pH para a remoção de cor. Para um tratamento único, decidiu-se adotar os seguintes valores otimizados:

- pH = 3
- Dose de $\text{H}_2\text{O}_2 = 12 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Tempo de reação = 60 minutos
- Eficiências de remoção esperadas = 85% para DQO e 75% para cor.

Decidiu-se adotar um pH mais baixo a fim de aumentar as eficiências de remoção, tanto para DQO quanto para cor.

5.6 Alternativa 3 de tratamento (UF + H₂O₂/UV do efluente tratado)

Os resultados do tratamento do efluente tratado ultrafiltrado e aplicado no processo H₂O₂/UV estão apresentados na Tabela 9. A remoção de DQO variou de 85,8 a 100% e de cor variou de 75% a 100%. Maiores investigações devem ser feitas nesse tipo de tratamento visando o reuso do efluente.

Pela análise da Tabela 9 e Figura 11 observa-se que a etapa de ultrafiltração foi responsável por cerca de 5,6% da remoção de DQO e 27,5% da cor, concluindo-se que o ganho restante na eficiência de remoção desses parâmetros foi devido à complementação pelo processo H₂O₂/UV. Esta alternativa de tratamento apresentou resultados muito mais satisfatórios que a Alternativa 2, o que demonstra a importância da ultrafiltração que mesmo não apresentando ganho significativo na remoção de DQO, foi responsável por praticamente 100% de remoção de turbidez.

Tabela 8 – Resultados do delineamento composto central para o tratamento do efluente têxtil tratado ultrafiltrado pelo processo H₂O₂/UV

Tratamento			DQO, mg.L ⁻¹	Cor, ADMI	H ₂ O ₂ Residual, %	Alcalinidade, mg.L ⁻¹	Turbidez, UNT
pH	H ₂ O ₂ , mmol.L ⁻¹	Tempo, min					
----	----	----	204	295	----	211	4,6
4	2	30	111	106	0,0	12	2,8
4	10	30	111	29	5,3	1,0	2,1
4	2	90	34	125	0,0	1,0	3,0
4	10	90	8,5	14	1,1	3,9	3,4
10	2	30	85	183	0,0	409	2,7
10	10	30	21	14	3,2	261	3,6
10	2	90	72	118	0,0	291	1,8
10	10	90	17	14	0,0	249	2,6
2	6	60	136	86	0,0	0,0	3,0
12	6	60	51	0,0	0,0	663	2,6
7	0	60	60	25	0,0	176	2,9
7	12,7	60	0,0	0,0	3,2	168	1,2
7	6	10	51	155	10,6	32	4,0
7	6	110	175	284	0,0	139	3,6
7	6	60	51	284	1,1	214	3,5
7	6	60	94	85	1,1	177	1,9
7	6	60	68	250	3,2	181	3,9
7	6	60	94	284	4,2	117	3,9
7	6	60	43	178	3,2	160	4,6
7	6	60	38	187	1,1	136	3,0

Como nas alternativas anteriores, em alguns casos, não houve consumo total do H₂O₂ dosado, mas não foi possível correlacionar o residual com a dose aplicada, nem com o pH e tempo de reação. Sugere-se realizar uma investigação mais aprofundada sobre os fatores determinantes do consumo de peróxido de hidrogênio.

As Equações 13 e 14 são os modelos quadráticos que descrevem a remoção de cor e DQO no tratamento por H₂O₂/UV do efluente bruto ultrafiltrado. As equações incluem apenas os efeitos lineares e quadráticos significativos (P < 0,05) para as três variáveis independentes (pH, dose de H₂O₂ e tempo). As variâncias explicadas (nível de confiança de 95%) pelos modelos polinomiais são também citadas. (Os resultados da ANOVA e dos coeficientes da regressão dos modelos estão apresentados nas Tabelas 1C a 4C do Anexo C).

Remoção de DQO, % (variância explicada = 11%)

$$= 82,59 + 0,095 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 0,26 \text{ Tempo} \quad (\text{Eq. 13})$$

Remoção de cor, % (variância explicada = 62%)

$$= 126,27 - 9,05 \text{ pH} + 0,41 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

Somente as variáveis independentes tempo (linear) e dose de H₂O₂ (quadrática) tiveram efeitos significativos sobre a remoção de DQO e para a remoção de cor, apenas o pH (linear) e a dose de H₂O₂ tiveram efeito significativo. A variância da resposta explicada foi baixa para remoção de DQO, com falta de ajustamento elevado (p = 0,053). Por outro lado, para a remoção de cor, o modelo foi satisfatório, com falta de ajustamento relativamente baixo (p = 0,6). O efeito das variáveis independentes pode ser visualizado nas superfícies de resposta apresentados nas Figuras 24 a 26 para a remoção de DQO e nas Figuras 27 a 29 para a remoção de cor.

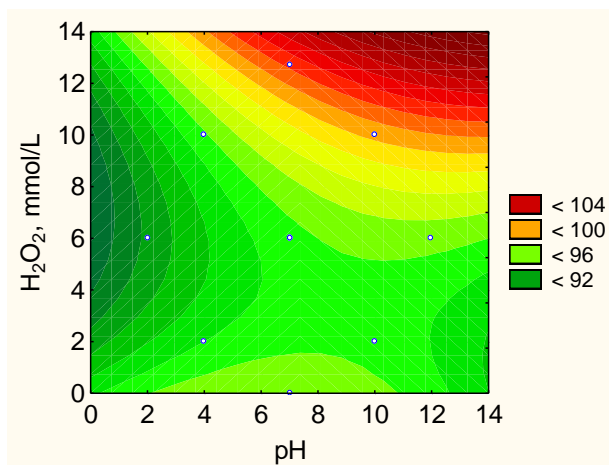


Figura 24 – Efeitos da dose de H_2O_2 e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (tempo = 60 min).

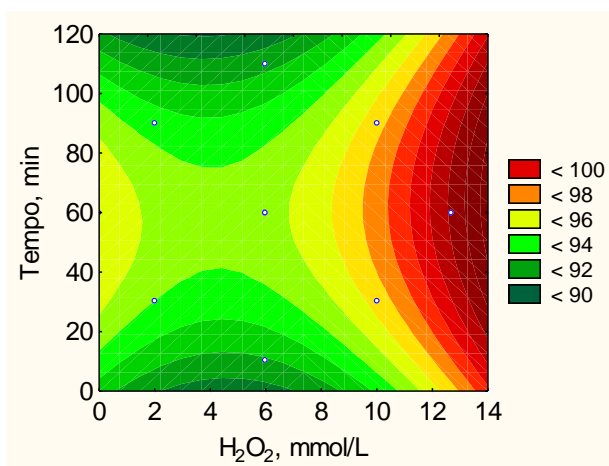


Figura 25 – Efeitos do tempo e da dose de H_2O_2 na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV (pH = 7).

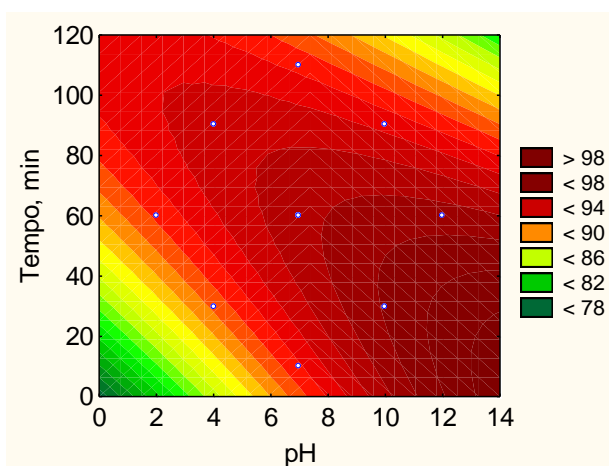


Figura 26 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2/UV ($H_2O_2 = 6$ mmol/L).

Para a remoção de DQO, em geral a dose inicial de H_2O_2 apresentou efeito quadrático, com tendência a linearização em pH na faixa de 5 a 14. Houve ganho de eficiência a partir de pH 5 com o aumento da dose de H_2O_2 , observando-se certa significância quanto a variação do pH (Figura 24). A extrapolação apresentada nessa superfície de resposta sugere que o aumento na concentração inicial de DQO poderia ser prontamente solucionado com o aumento da dose de H_2O_2 ou mesmo com a realização do tratamento em pH mais básico.

Na Figura 25 fica evidenciado novamente o efeito quadrático do H_2O_2 agora variando em função do tempo. De fato, verifica-se que com aumento da dose de H_2O_2 pode-se reduzir o tempo de reação, obtendo-se eficiência de remoção de DQO da ordem de 96% para 8 mmol.L^{-1} de H_2O_2 após 50 minutos de reação.

Nota-se na Figura 26 uma pequena interação entre o pH e o tempo de reação. Apesar da predominância do pH na definição da eficiência de remoção de DQO, na faixa de pH entre 1 e 6 há um incremento na remoção em função do aumento do tempo de reação.

A análise conjunta dos três fatores aqui estudados, levou à escolha do tratamento com 5 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , pH 7 e 50 minutos como o ótimo para o efluente tratado UF+ H_2O_2 /UV. Observa-se nesse tratamento a economia do tratamento biológico (BRM) antes do H_2O_2 /UV, em relação a Alternativa 1, na qual se necessitou necessita de uma dose de H_2O_2 duas vezes maior para atingir o mesmo nível de remoção de DQO.

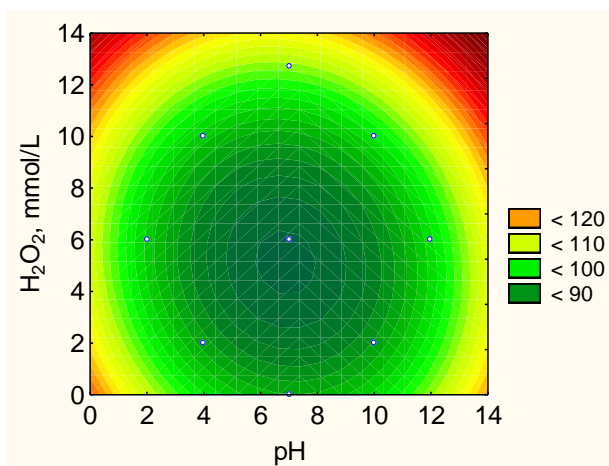


Figura 27 – Efeitos da dose de H_2O_2 e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2 /UV (tempo = 60 min).

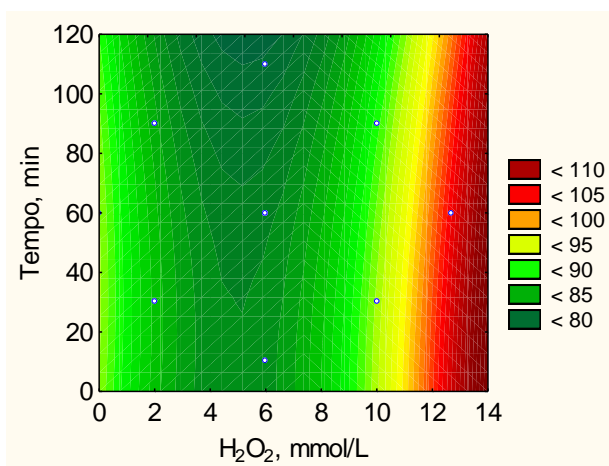


Figura 28 – Efeitos do tempo e da dose de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2 /UV (pH = 7).

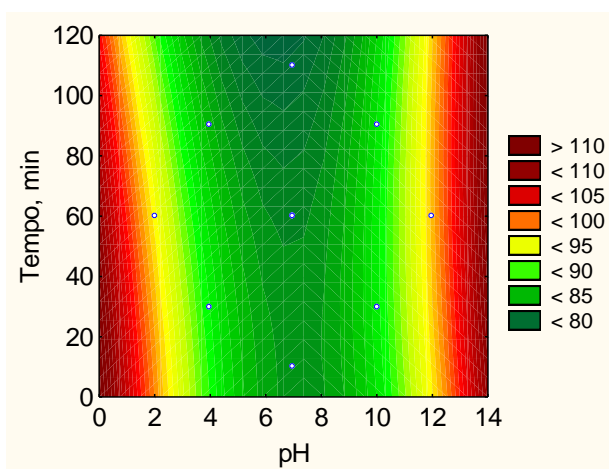


Figura 29 – Efeitos do tempo e do pH na eficiência de remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H_2O_2 /UV (H_2O_2 = 6 mmol/L).

Assim como para a remoção de DQO, o sistema BRM + H₂O₂/UV mostrou-se muito eficiente na remoção de cor do efluente da indústria têxtil, alcançando a remoção total de cor a doses de H₂O₂ relativamente baixas, em faixas de pH próximas da neutralidade. Na Figura 27, percebe-se que a remoção de cor é guiada pelos efeitos quadráticos do pH e da dose de H₂O₂.

A Figura 28 reforça o efeito quadrático da dose de H₂O₂ em relação à eficiência de remoção de cor, que apresenta eficiência constante até 10 mmol.L⁻¹ de H₂O₂. Em doses maiores há um ganho de eficiência, independentemente do tempo de reação.

Na Figura 29 fica evidenciado a predominância do efeito do pH sobre a remoção de cor, seguindo a tendência das demais alternativas de tratamento estudadas, onde nos extremos a eficiência de remoção de cor aumenta.

Conjugando-se as três superfícies de resposta para remoção de cor, aliadas aos custos dos tratamentos, considera-se o tratamento com 7 mmol.L⁻¹ de H₂O₂, pH 3 e 30 minutos a forma otimizada de remoção de cor para o efluente tratado UF+H₂O₂/UV.

As condições otimizadas para remoção de DQO e cor foram muito parecidas, sendo que a grande diferença foi o pH mais baixo para a remoção de cor. Para um tratamento único, decidiu-se adotar os seguintes valores otimizados:

- pH = 7
- Dose de H₂O₂ = 5 mmol.L⁻¹
- Tempo de reação = 50 minutos
- Eficiências de remoção esperadas = 93% de DQO e 90% de cor.

Do ponto de vista operacional deve-se considerar a simplicidade de um tratamento físico-químico em relação a um tratamento biológico. Todavia, geralmente os sistemas biológicos de tratamento apresentam-se mais viáveis economicamente. Porém, este trabalho não é conclusivo quanto à escolha mais econômica uma vez que se deve considerar o consumo de energia, a geração de lodo, o consumo de produtos químicos, a complexidade operacional dentre outras coisas.

6 CONCLUSÃO

O tratamento do efluente bruto e tratado biologicamente pelos processos de ultrafiltração + H₂O₂/UV são considerados tecnicamente viáveis. O tratamento do efluente secundário, sem ultrafiltração, não se mostrou eficiente na remoção de DQO e cor.

As melhores condições do processo H₂O₂/UV no efluente bruto ultrafiltrado foram pH = 6, H₂O₂ = 10 mmol.L⁻¹ e tempo de reação = 80 minutos. As melhores condições do processo H₂O₂/UV no efluente secundário ultrafiltrado foram pH = 7, dose de H₂O₂ = 5 mmol.L⁻¹ e tempo de reação de 50 minutos, com eficiência de remoção de 95% da DQO e 87% da cor.

A etapa de ultrafiltração se mostrou determinante no sucesso da aplicação de H₂O₂/UV, devido à remoção de turbidez. Esta etapa também eliminou a toxicidade a *Daphnia similis*, tanto do efluente bruto como do efluente tratado.

Em todas as alternativas estudadas observou-se a tendência de aumento de eficiência de remoção de cor em pH extremo, assim como um tempo médio de reação de 60 minutos e uma dose de H₂O₂ diretamente proporcional à concentração de matéria orgânica presente no efluente.

7 SUGESTÕES

A fim de dar continuidade a pesquisa realizada, recomenda-se realização de estudos posteriores, descritos a seguir.

Realização de tratamento por ultrafiltração de tratamento têxtil visando a otimização da limpeza da membranas de ultrafiltração, ou seja, otimização do fluxo transmembrana, o dimensionamento de um sistema de ultrafiltração e a previsão da vida útil das membranas de ultrafiltração.

Realização de análise econômica comparando a aplicação de LAP, UF/H₂O₂ e BRM, BRM+H₂O₂/UV incluindo na análise desta última opção de tratamento as vantagens econômicas do reúso da água.

Investigação dos fatores determinantes do consumo de H₂O₂ em efluentes da indústria têxtil da aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV.

Direcionar pesquisas para a possibilidade de reúso de água, principalmente a respeito da Alternativa 3 de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT, 2009.

http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1eid_sub=4eidioma=PT –

Acessado em 03/04/2009 às 14:30.

ADAMS, C. D., KUZHIKANNIL, J.J. Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. **Water Research**, v. 34, nº. 2, p. 668-672, 1999.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, v. 239, p. 159-166, 2009.

AL-KDASI, A; IDRIS, A; SAED, K; GUAN, T. C. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A Review. **Global Nest: the International Journal**, v. 3, p. 222-230, 2004.

ANDRADE, J. R. D.; SOUZA, B. R.; SANTOS, A. S.; ANDRADE, R. D. Os radicais livres de oxigênio e as doenças pulmonares. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 31, n. 1, 2005.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N., RAJ, D.S.S.. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A Review. **Review Environmental Science Bio/Technology**, v. 4, p. 245–273, 2005.

APHA - American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed., Washington DC, USA.1998.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. TEIXEIRA, L.A.C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**. v. 29, p. 11-14, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro: 2004.

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, p. 35-43, 2004.

- BADANI, Z; AIT-AMAR, H; SI-SALAH, A; BRIK, M; FUCHS, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. **Desalination**, v. 185, p. 411-417, 2005.
- BARRETO, N. S. E. Descloração e detoxificação do azo corante alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* isolados e em cultura mista. (**Tese de Doutorado**). Universidade Federal de Pernambuco. 2006, 192 pág.
- BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-Merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric - and solar - driven systems. **IUPAC - Technical Report**. Organic Chemistry Division Commission on Photochemistry, 2001.
- BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of Royal Statistic Society**, v. B13, p.1-45, 1951.
- BRIK, M.; SCHOEBERL, P; CHAMAM, R. B.; FUCHS, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1751-1757, 2006.
- BROWN, M.A; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. Critical Review. **Environmental Science Technology**, v. 23, p.249-324, 1993.
- CASTILLO, M; BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. **Analytica Quimica Acta**, p. 253-264, 2001.
- CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. vol.1, São Paulo, 1999.
- CHANG, M. W.; CHUNG, C. C.; CHERN, J. M.; CHEN, T. S. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. **Chemical Engineering Science**, Article in Press, 2009.
- CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom - 2001. Acessado em:
http://books.google.com.br/books?id=IIC3sYWh_NUCedq=Christie,+2001+%2B+Colour+Chemistry+printsec=frontcoverresource=bnehl=pt-BReei=_sP3Sf3nEKKstgexhY27Dwesa=Xeoi=book_resultect=resulteresnum=4#PPA24,M1 no dia 05/04/2009.
- CONAMA 357**. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de

lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 17 de Março de 2005.

COPAM/CERH-MG N° 1. 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. Conselho Nacional de Política Ambiental de Minas Gerais / Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. Deliberação Normativa Conjunta n° 1, de 05 de Maio de 2008.

DAMSZEL, J. G; TOMASZEWSKA, M; MORAWSKI, A. W. Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. **Desalination**, v. 241, p. 118-126, 2009.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of 65 operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**, v.118, p. 155-160, 2005.

Decreto legislativo n° 204. Aprova o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Brasil 7 de maio de 2004.

Dence, C.; Reeve, D. **The bleaching of pulp.** Atlanta: Tappi Press, 1996.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 102-108, 2007a

DOS SANTOS, B. A; CERVANTES, J. F; VAN LIER, B. J. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Biosource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007b.

FERSI, C; GZARA, L; MAHMOUD, D. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**, v. 185, p. 399-409, 2005.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography**, v. 1160, 34-43, 2007.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 1999.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, p. 330-339, 2009.

- HASSEMER, N. E. M; SENS, L. M. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, p. 30-36, 2002.
- HENRIQUES, D. M. Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de eletrocoagulação e processos FENTON. (**Dissertação de Mestrado**), 2004. UFSM, Santa Maria, RS.
- ILHA, G. E. C. Degradação de Corantes e Pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos. (**Tese de Doutorado**) 2004. Pós-Graduação em Química Analítica, UNB, Brasília.
- IMMICH, A. P. S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente. (**Dissertação de Mestrado**), 2006. UFSC, Florianópolis, SC.
- IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with Daphnia magna. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1580-1585, 2009.
- KIM, D.; JUNG, S.; SOHN, J.; KIM, H.; LEE, S. Biocide application for controlling biofouling of SWRO membranes – an overview. **Desalination**, v. 238, p. 43-52, 2009.
- LAHKIMI, A.; OTURAN, A. M.; OTURAN, N.; CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 35-39, 2007.
- LAUTENSCHLAGER, S. R. Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais. (**Tese Doutorado**) 2006. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 226 p.
- LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, V. E.; SCHWABE, K. W.; RIBEIRO, L. D. E.; TORQUETTI, C. S. Z.; SOARES, S. F. A.; NETO, F. L. M.. Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malha. Belo Horizonte: **Projeto Minas Ambiente**. 2002, 356 p.
- MACHADO, L. L. Utilização de composto Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. (**Dissertação Mestrado**). 2007. UFSC, Florianópolis.
- MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANNELLI, I.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. **Desalination**, v. 138, p. 75-82, 2001.

- MARTINS, D. V. R. Avaliação ecotoxicológica de efluentes de celulose branqueada de eucalipto ao longo do tratamento biológico. (**Dissertação de Mestrado**) 2008. UFV, Viçosa.
- MÉNDEZ-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 771-778, 2005.
- MENG, F.; CHAE, S. R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S.; YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material - Review. **Water Research**, v. 43, p. 1489-1512, 2009.
- MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; ZHANG, S.; LI, Y.; ZHANG, X. Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p., 95-103, 2006.
- MERIÇ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. **Water Research**, v. 39, p. 1147-1153, 2005.
- METCALF e EDDY, Inc. **Wastewater engineering. Treatment, disposal, reuse**. 4 ed. Boston: McGraw Hill, 2003.
- METCALF e EDDY, Inc. **Water reuse: issues, technologies, and applications**. 1 ed. McGraw Hill, 2007.
- MONTAÑO, G. J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for commercial reactive azo dyes removal. (**PhD Thesis**), 2007. Universitat Autònoma de Barcelona.
- MORAN, C. Reducing the toxicity of textile effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 114, p. 117-118, 1998.
- MURUGANANDHAN, M; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 269-275, 2004.
- NAVEED, S. B. I.; ALI, K. Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. **Journal of Research (Science)**, v. 17, n. 3, p. 155-164, 2006.
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.
- NOBREGA, L. Preparação, Caracterização e Utilização de Membranas Poliméricas no Reuso de Água da Indústria Têxtil. (**Dissertação de Mestrado**), 2004. UFSC, Florianópolis.
- O'NEILL, C; HAWKES, F. R; HAWKES, D. L.; ESTEVES, S.; WILCOX, S. J. Anaerobic-Aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2355-2361, 2000.

- OLIVEIRA, M. H.; MEDEIROS, L. A. R. Perfil do Setor Têxtil Brasileiro. **Revista Textílica, Têxteis Interamericanos**. São Paulo n 20, 1996. Acessado em www.textilia.net – 02/04/2009 às 22:30 horas.
- ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon-biofilm configured packed column system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 952-956, 2008.
- PERALTA-ZAMORA, P. A. K.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.º. 1, p. 78-82, 2002.
- PEREIRA, R. O. Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft. (**Dissertação de Mestrado**), 2007. UFV, Viçosa.
- RAUF, M. A.; BUKALLAH, S. B.; HAMADI, A.; SULAIMAN, A.; HAMMADI, F. The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V_2O_5/TiO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 129, p. 167-172, 2007.
- RAUF, M. A.; MARZOUKI, N.; KÖRBAHTI, B. K. Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/ H_2O_2 and data optimization using response surface method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 602-609, 2008.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- SCHRÖDER, H. F. Polar organic pollutants from textile industries in the wastewater treatment process – biochemical and physicochemical elimination and degradation monitoring by LC-MS, FIA-MS and MS-MS. **Trends in analytical chemistry**, v. 15, n. 8, p. 349-361, 1996.
- SCHRANK, G. S.; DOS SANTOS, J. N. R.; SOUZA, S. D.; SOUZA, S. E. E. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H_2O_2/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, p. 125-129, 2007.
- SHU, Y-H; CHANG, C-M. Pre-ozonation coupled with H_2O_2/UV process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I Direct Black 22 wastewater. **Journal of Hazardous Materials – B**, v. 121, p. 127-133, 2005.

SILVA, A. F. Preparação, caracterização e aplicação de membranas de Poli (Fluoreto de Vinilideno) para a redução de cor de efluente têxtil modelo. (**Dissertação de Mestrado**), 2004. UNICAMP, Campinas.

SINDIMALHAS/MG, 2007.

<http://www.fiemg.org.br/admin/BibliotecaDeArquivos/Image.aspx?ImgId=7647eTabId=5752> – Acessado em 03/04/2009 às 14:35.

SONG, W.; RAVINDRAN, V.; KOEL, B. E.; PIRBAZARI, M. Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 241, p. 143-160, 2004.

SOTTORIVA, P. R. S.; YAMAGUTI, C. E.; PAIVA, T. C. B.; SILVA, F. T. Remediação de efluentes da indústria têxtil utilizando processo fotoquímico UV/H₂O₂. In: Campinas. **XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica COBEQ-IC**, 2005

SOUZA, S. M. A. G. U.; FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 1073-1078, 2007.

SUDARJANTO, G.; LEHMAN-KELLER, B.; KELLER, J. Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. **Journal of Hazardous Material**, v. B 138, p. 160-168, 2006.

TRUSSEL, R. S.; ADHAM, S.; TRUSSEL, R. R. Process limits of municipal wastewater treatment with the submerged membrane bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, ASCE, v. 131, 410, 2005. *apud*, METCALF e EDDY. Water Reuse : issues, technologies, and applications. McGraw Hill, 2007.

TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. (**Dissertação de Mestrado**), 2004. UFSC, Florianópolis.

U.S. EPA, 1996a. Pollution Prevention in Textile Industry. U.S. EPA/SEMARNAP Pollution Prevention Work Group. Dallas.

U.S. EPA, 1996b. Best Management practices for pollution prevention in textile industry, manual. 625R96004, Cincinnati, USA.

U.S. EPA, 1997. Profile of the Textile Industry. Environmental Protection Agency. Washington, USA..

UZAL, N.; YILMAZ, L.; YETIS, U.; Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing. **Desalination**, v. 240, p. 198-208, 2009.

VILLEGAS-NAVARRO, A.; SANTIAGO, M. R.; PÉREZ, F. R.; TORRES, R. R.; ABULARACH, T. D.; REYES, J. L. Determination of LC₅₀ from *Daphnia magna* in

- treated industrial waste waters and non-treated hospital effluents. **Environment International**, v. 23, p. 535-340, 1997.
- VILLEGAS-NAVARRO, A.; RAMÍREZ-M, Y.; SALVADO-S, B. M. S.; GALLARDO, J. M. Determination of LC₅₀ of the different process stages of the Textile Industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 48, p. 56-61, 2001.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 3 ed. Belo Horizonte – **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**. UFMG, 2005.
- WANG, Z.; WU, Z.; MAI, S.; YANG, C.; WANG, X.; AN, Y.; ZHOU, Z. Review. Research and applications of membrane bioreactors in China: Progress and prospect. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 249-263, 2008.
- WEISBURGER, J.H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 9, n. 20, p. 506-507, 2002.
- YIGIT, N.O.; UZAL, N.; KOSEOGLU, H.; HARMAN, I.; YUKSELER, H.; YETIS, U.; CIVELEKOGLU, G.; KITIS, M. Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor. **Desalination**, v. 240, p. 143-150, 2009.
- YUN, M. A.; YEON, K. M.; PARK, J. S.; LEE, C. H.; CHUN, J.; LIM, J. D. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment. **Water Research**, v. 40, p. 45-52, 2006.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática – princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2006.
- ZANONI, M. V. B.; CANERNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64.

ANEXO A – Alternativa de Tratamento 1

Efluente bruto – Ultrafiltração + H₂O₂/UV

Tabela 1A – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
pH (L)	41,5299	1	41,5299	4,00541	0,101764
pH (Q)	122,0064	1	122,0064	11,76709	0,018629
[H ₂ O ₂] (L)	54,1192	1	54,1192	5,21961	0,071124
[H ₂ O ₂] (Q)	72,6486	1	72,6486	7,00670	0,045590
Tempo (L)	33,4573	1	33,4573	3,22684	0,132380
Tempo (Q)	71,6854	1	71,6854	6,91380	0,046566
pH x [H ₂ O ₂]	189,0432	1	189,0432	18,23256	0,007939
pH x Tempo	19,5312	1	19,5312	1,88372	0,228278
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,2411	1	0,2411	0,02326	0,884757
Falta de ajustamento	231,0316	5	46,2063	4,45644	0,063336
Erro puro	51,8422	5	10,3684		
Soma de quadrados total	911,6245	19			

Tabela 2A – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de DQO do efluente bruto ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	38,75613	9,805490	3,95249	0,010824	13,55032	63,96195
pH (L)	7,46833	1,663524	4,48946	0,006462	3,19211	11,74456
pH (Q)	-0,32711	0,095359	-3,43032	0,018629	-0,57224	-0,08198
[H ₂ O ₂] (L)	1,42939	1,150085	1,24286	0,269023	-1,52699	4,38578
[H ₂ O ₂] (Q)	0,15257	0,057637	2,64702	0,045590	0,00441	0,30073
Tempo (L)	0,46610	0,158192	2,94642	0,032018	0,05945	0,87275
Tempo (Q)	-0,00251	0,000954	-2,62941	0,046566	-0,00496	-0,00006
pH x [H ₂ O ₂]	-0,40509	0,094870	-4,26996	0,007939	-0,64896	-0,16122
pH x Tempo	-0,01736	0,012649	-1,37249	0,228278	-0,04988	0,01516
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,00145	0,009487	0,15250	0,884757	-0,02294	0,02583

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 3A – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
pH (L)	5,5737	1	5,5737	0,43517	0,538633
pH (Q)	176,0327	1	176,0327	13,74385	0,013894
[H ₂ O ₂] (L)	192,9067	1	192,9067	15,06130	0,011631
[H ₂ O ₂] (Q)	0,9790	1	0,9790	0,07644	0,793252
Tempo (L)	3,6329	1	3,6329	0,28364	0,617132
Tempo (Q)	0,0651	1	0,0651	0,00509	0,945912
pH x [H ₂ O ₂]	1,5398	1	1,5398	0,12022	0,742911
pH x Tempo	0,1285	1	0,1285	0,01004	0,924094
[H ₂ O ₂] x Tempo	13,4002	1	13,4002	1,04623	0,353291
Falta de ajustamento	210,3760	5	42,0752	3,28504	0,108866
Erro puro	64,0405	5	12,8081		
Soma de quadrados total	667,7636	19			

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 4A – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de cor do efluente bruto ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	96,52273	10,89821	8,85675	0,000305	68,50799	124,5375
pH (L)	-4,98323	1,84891	-2,69523	0,043029	-9,73599	-0,2305
pH (Q)	0,39292	0,10599	3,70727	0,013894	0,12047	0,6654
[H ₂ O ₂] (L)	0,78675	1,27825	0,61549	0,565163	-2,49909	4,0726
[H ₂ O ₂] (Q)	-0,01771	0,06406	-0,27647	0,793252	-0,18238	0,1470
Tempo (L)	-0,04667	0,17582	-0,26542	0,801284	-0,49863	0,4053
Tempo (Q)	0,00008	0,00106	0,07131	0,945912	-0,00265	0,0028
pH x [H ₂ O ₂]	-0,03656	0,10544	-0,34673	0,742911	-0,30761	0,2345
pH x Tempo	-0,00141	0,01406	-0,10018	0,924094	-0,03755	0,0347
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,01079	0,01054	1,02285	0,353291	-0,01632	0,0379

* Em vermelho as variáveis significativas

ANEXO B – Alternativa de Tratamento 2

Efluente tratado – H₂O₂/UV

Tabela 1B – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de DQO do efluente tratado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	P
pH (L)	1,5167	1	1,51665	0,107092	0,756736
pH (Q)	44,9611	1	44,96107	3,174731	0,134886
[H ₂ O ₂] (L)	61,0681	1	61,06807	4,312057	0,092467
[H ₂ O ₂] (Q)	13,3725	1	13,37247	0,944239	0,375819
Tempo (L)	1,4891	1	1,48910	0,105146	0,758865
Tempo (Q)	28,0798	1	28,07978	1,982732	0,218136
pH x [H ₂ O ₂]	8,8763	1	8,87634	0,626765	0,464428
pH x Tempo	0,0614	1	0,06142	0,004337	0,950046
[H ₂ O ₂] x Tempo	1,8035	1	1,80347	0,127344	0,735768
Falta de ajustamento	46,7670	5	9,35340	0,660450	0,669973
Erro puro	70,8108	5	14,16217		
Soma de quadrados total	287,3242	19			

Tabela 2B – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de DQO do efluente tratado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	61,58116	11,45981	5,37366	0,003006	32,12278	91,03954
pH (L)	3,25363	1,94418	1,67352	0,155082	-1,74406	8,25131
pH (Q)	-0,19857	0,11145	-1,78178	0,134886	-0,48506	0,08791
[H ₂ O ₂] (L)	0,60956	1,34412	0,45350	0,669190	-2,84561	4,06473
[H ₂ O ₂] (Q)	0,06546	0,06736	0,97172	0,375819	-0,10770	0,23861
Tempo (L)	0,22992	0,18488	1,24359	0,268776	-0,24534	0,70517
Tempo (Q)	-0,00157	0,00111	-1,40810	0,218136	-0,00443	0,00130
pH x [H ₂ O ₂]	-0,08778	0,11088	-0,79168	0,464428	-0,37280	0,19724
pH x Tempo	-0,00097	0,01478	-0,06585	0,950046	-0,03898	0,03703
[H ₂ O ₂] x Tempo	-0,00396	0,01109	-0,35685	0,735768	-0,03246	0,02455

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 3B – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de cor do efluente tratado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
pH (L)	48,520	1	48,5199	0,380800	0,550966
pH (Q)	415,019	1	415,0188	3,257201	0,101262
[H ₂ O ₂] (L)	198,779	1	198,7788	1,560080	0,240100
[H ₂ O ₂] (Q)	15,540	1	15,5404	0,121966	0,734154
Tempo (L)	14,552	1	14,5515	0,114205	0,742394
Tempo (Q)	563,868	1	563,8680	4,425419	0,061696
pH x [H ₂ O ₂]	0,189	1	0,1894	0,001487	0,970003
pH x Tempo	105,304	1	105,3040	0,826460	0,384685
[H ₂ O ₂] x Tempo	24,694	1	24,6944	0,193809	0,669128
Erro puro	1274,157	10	127,4157		
Soma de quadrados total	2744,399	19			

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 4A – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de cor do efluente tratado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	38,65879	34,37353	1,12467	0,287001	-37,9302	115,2478
pH (L)	-5,47387	5,83155	-0,93866	0,370021	-18,4674	7,5196
pH (Q)	0,60331	0,33428	1,80477	0,101262	-0,1415	1,3481
[H ₂ O ₂] (L)	2,61546	4,03167	0,64873	0,531128	-6,3677	11,5986
[H ₂ O ₂] (Q)	-0,07056	0,20205	-0,34924	0,734154	-0,5208	0,3796
Tempo (L)	1,24843	0,55455	2,25126	0,048076	0,0128	2,4840
Tempo (Q)	-0,00703	0,00334	-2,10367	0,061696	-0,0145	0,0004
pH x [H ₂ O ₂]	0,01282	0,33257	0,03856	0,970003	-0,7282	0,7538
pH x Tempo	-0,04031	0,04434	-0,90910	0,384685	-0,1391	0,0585
[H ₂ O ₂] x Tempo	-0,01464	0,03326	-0,44024	0,669128	-0,0887	0,0595

* Em vermelho as variáveis significativas

ANEXO C – Alternativa de Tratamento 3

Efluente tratado – Ultrafiltração + H₂O₂/UV

Tabela 1C – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
pH (L)	21,6473	1	21,64729	5,317412	0,069256
pH (Q)	3,1702	1	3,17020	0,778725	0,417931
[H ₂ O ₂] (L)	24,6468	1	24,64678	6,054203	0,057191
[H₂O₂] (Q)	28,1930	1	28,19298	6,925286	0,046444
Tempo (L)	0,0484	1	0,04842	0,011895	0,917395
Tempo (Q)	15,1413	1	15,14131	3,719291	0,111698
pH x [H ₂ O ₂]	7,2941	1	7,29408	1,791708	0,238355
pH x Tempo	21,7617	1	21,76167	5,345508	0,068733
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,2411	1	0,24113	0,059230	0,817387
Falta de ajustamento	99,3752	5	19,87504	4,882080	0,053347
Erro puro	20,3551	5	4,07102		
Soma de quadrados total	251,1342	19			

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 2C – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de DQO do efluente tratado ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	82,59376	6,144184	13,44259	0,000041	66,79964	98,38789
pH (L)	1,78154	1,042375	1,70912	0,148125	-0,89797	4,46105
pH (Q)	-0,05273	0,059752	-0,88245	0,417931	-0,20633	0,10087
[H ₂ O ₂] (L)	-1,43923	0,720650	-1,99713	0,102314	-3,29172	0,41326
[H₂O₂] (Q)	0,09504	0,036116	2,63159	0,046444	0,00220	0,18788
Tempo (L)	0,25589	0,099124	2,58150	0,049342	0,00108	0,51070
Tempo (Q)	-0,00115	0,000598	-1,92855	0,111698	-0,00269	0,00038
pH x [H ₂ O ₂]	0,07957	0,059446	1,33855	0,238355	-0,07324	0,23238
pH x Tempo	-0,01833	0,007926	-2,31204	0,068733	-0,03870	0,00205
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,00145	0,005945	0,24337	0,817387	-0,01383	0,01673

Tabela 3C – ANOVA para efeitos principais lineares e quadráticos e de interação linear para remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Soma de quadrados	GL	Quadrados médios	F	p
pH (L)	4,397	1	4,3974	0,09572	0,769505
pH (Q)	398,266	1	398,2661	8,66932	0,032094
[H ₂ O ₂] (L)	110,992	1	110,9924	2,41604	0,180814
[H ₂ O ₂] (Q)	527,481	1	527,4810	11,48202	0,019493
Tempo (L)	13,695	1	13,6952	0,29811	0,608537
Tempo (Q)	1,065	1	1,0646	0,02317	0,884960
pH x [H ₂ O ₂]	6,789	1	6,7885	0,14777	0,716481
pH x Tempo	4,509	1	4,5095	0,09816	0,766696
[H ₂ O ₂] x Tempo	0,954	1	0,9540	0,02077	0,891048
Falta de ajustamento	185,264	5	37,0529	0,80655	0,590372
Erro puro	229,699	5	45,9397		
Soma de quadrados total	1488,665	19			

* Em vermelho as variáveis significativas

Tabela 4C – Coeficientes de regressão do modelo quadrático para remoção de cor do efluente tratado ultrafiltrado no processo H₂O₂/UV

	Coeficiente	Erro puro	t(5)	p	Intervalo de confiança	
					-95%	+95%
Intercepto	126,2658	20,63986	6,11757	0,001692	73,2094	179,3223
pH (L)	-9,0453	3,50160	-2,58320	0,049241	-18,0465	-0,0442
pH (Q)	0,5910	0,20072	2,94437	0,032094	0,0750	1,1070
[H ₂ O ₂] (L)	-4,5656	2,42085	-1,88596	0,117971	-10,7886	1,6574
[H ₂ O ₂] (Q)	0,4111	0,12132	3,38851	0,019493	0,0992	0,7230
Tempo (L)	-0,0380	0,33298	-0,11402	0,913659	-0,8939	0,8180
Tempo (Q)	-0,0003	0,00201	-0,15223	0,884960	-0,0055	0,0049
pH x [H ₂ O ₂]	0,0768	0,19970	0,38441	0,716481	-0,4366	0,5901
pH x Tempo	0,0083	0,02663	0,31331	0,766696	-0,0601	0,0768
[H ₂ O ₂] x Tempo	-0,0029	0,01997	-0,14410	0,891048	-0,0542	0,0485

* Em vermelho as variáveis significativas