

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE
DE REÚSO DE EFLUENTES TÊXTEIS
APÓS TRATAMENTO COMPLEMENTAR
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

Belo Horizonte
2009

**AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE
DE REÚSO DE EFLUENTES TÊXTEIS
APÓS TRATAMENTO COMPLEMENTAR
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

**AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE
DE REÚSO DE EFLUENTES TÊXTEIS
APÓS TRATAMENTO COMPLEMENTAR
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientadora: Profª Mônica Maria Diniz Leão

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2009

∞ AGRADECIMENTOS ∞

À minha família por estar sempre ao meu lado, iluminar minha vida e manter a serenidade e confiança indispensáveis para a realização de mais esta etapa: à minha mãe, Claudia, pelo seu amor e dedicação; aos meus irmãos, Eduardo e Pedro, por nosso convívio e união; ao meu pai, Magno, por ser minha inspiração na busca pelo conhecimento; à Cristiane e à minha irmãzinha Elisa pelos sentimentos que renovaram e acrescentaram em minha vida.

Ao meu namorado Marcelo pelo carinho, apoio incondicional e interesse cotidiano neste percurso.

Aos meus amigos e demais familiares que me cercaram com atenção ou em pensamento durante esse período que me exigiu envolvimento total: obrigada pela companhia e compreensão.

A todos os professores que me acompanharam no curso de Engenharia Química, por formarem a base necessária para a condução deste trabalho.

Ao Professor Dario Windmöller, que me abriu as portas para a pesquisa e me despertou o gosto pelo exercício em laboratório.

À Eng^a. Ciomara de Carvalho pelo estímulo e por me possibilitar adquirir conhecimentos que me foram fundamentais para o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, por me proporcionar preparação, formação e desenvolvimento como pesquisadora.

À minha orientadora, Professora Mônica Leão, pela oportunidade deste trabalho, por impulsionar meu crescimento, pela sua atenção e prontidão decisivas e por apontar solução mesmo para problemas que pareciam insolúveis.

À Professora Liséte Lange pelo incentivo desde a graduação, pelos conselhos precisos e assistência preciosa.

Ao Professor Mauro Naghettini e à Eng^a. Silvia Correa pela disponibilidade desprendida e por me guiarem nos caminhos da estatística.

A Norma Abreu, Olivia Vasconcelos e Lucilaine Santos pela cordialidade e por compartilharem seus conhecimentos, laboratórios e experiência em química analítica.

À aluna bolsista de iniciação científica Paula Dutra e aos estudantes voluntários Mariana Sacramento e Leonardo Santos pela seriedade neste trabalho, pelo empenho, pela disposição até altas horas, pela estimada companhia.

Aos colegas e queridos amigos do mestrado: Margarita Dueñas, João Gilberto Ribeiro, Krisdany Cavalcante, Paulo Vieira, André Rosa e Uende Gomes. Por serem capazes de dividir os problemas e multiplicar as alegrias ao longo desses dois anos de convivência.

Aos colegas do doutorado Camila Amorim, Dângelle Oliveira e Miriam Amaral pelas sugestões e contribuições para o desenvolvimento e aperfeiçoamento deste trabalho.

À secretária Iara de Melo por seu comprometimento, presteza e cuidado.

A toda equipe da Ematex Têxtil - em especial ao gerente Wilson Barbosa, aos funcionários Joaquim Filho e Clauberto Sousa e à estagiária Fabrícia Gonçalves - por abrir suas portas, ceder seus efluentes e instalações, disponibilizar material e informações necessárias e pelo apoio na coleta e testes de reúso.

À FAPEMIG pela concessão de recursos através do Edital Universal 2006 - processo TEC 1123/06 - e à Fundação Christiano Ottoni pelo auxílio.

À CAPES pelo amparo financeiro na concessão de bolsa de estudo - PROF - e apoio pelo PROCAD 0064/05-0.

Enfim, agradeço a gentileza de todos que contribuíram para que a realização deste trabalho fosse repleta de prazer.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a verificação da possibilidade de reúso industrial de efluentes têxteis tratados convencionalmente por lodos ativados e submetidos a tratamento complementar por processos oxidativos avançados. São abordadas três alternativas de processos: Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). A avaliação dos efeitos dos tratamentos propostos é baseada no planejamento fatorial de experimentos tendo como variáveis resposta a máxima redução da demanda química de oxigênio e a mínima concentração de peróxido de hidrogênio residual no efluente tratado pelos diferentes processos. Resultados indicam como melhor alternativa, dentre as opções testadas, o reagente de Fenton na relação mássica $\text{DQO}/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 1:2:2. A técnica selecionada é aplicada em efluente real coletado à saída da estação de tratamento convencional de uma indústria têxtil. A qualidade do efluente, antes e após o tratamento complementar, é monitorada em termos de 16 parâmetros físico-químicos definidos como adequados para a caracterização de águas sujeitas a uso industrial têxtil. A degradação do efluente também é avaliada pela determinação da distribuição de sua massa molar, associada ao fracionamento por ultrafiltração da matéria orgânica, medida em termos de demanda química de oxigênio. Por fim, uma amostra do efluente após tratamento adicional é fornecida à indústria têxtil, onde testes de reúso, em escala piloto, são conduzidos para avaliação do impacto à qualidade de tingimento de tecidos produzidos com o efluente sujeito a reúso. Resultados obtidos demonstram a adequação parcial do efluente às diretrizes físico-químicas de qualidade para reúso. A maioria dos parâmetros atende aos limites propostos ou alcança redução significativa. São verificadas remoção e conversão de substâncias de alta e média massa molar em substâncias de baixa massa molar, além da degradação da maior parte da matéria orgânica presente no efluente. Os testes de reúso apresentam resultados positivos em relação às águas regularmente utilizadas na indústria, indicando a possibilidade de reutilização do efluente após tratamento complementar sugerido. A implantação da prática em escala industrial fica condicionada a uma avaliação técnica e econômica, considerando-se os benefícios do reúso, os inconvenientes da geração de um resíduo ao final do processo e os custos com reagentes e instalações. Um estudo de otimização do tratamento é recomendado.

Palavras-chave: reúso industrial, efluente têxtil, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

The purpose of this study is to verify the possibility of reusing textile wastewater treated by conventional activated sludge process and submitted to further treatment by advanced oxidative processes. Three alternative processes are discussed: Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ process. The evaluation of the treatments' effects is based on factorial experiment design in which the response variables are the maximum reduction in chemical oxygen demand and the minimum concentration of residual hydrogen peroxide in the wastewater treated by these different processes. Results indicate Fenton's reagent in COD/[H₂O₂]/[Fe²⁺] mass ratio of 1:2:2 as the best alternative among the tested options. The selected technique is applied to a real effluent from the conventional treatment station of a textile mill. The quality of the wastewater before and after the additional treatment is monitored in terms of 16 physical-chemical parameters defined as suitable for the characterization of waters subject to industrial textile use. The degradation of the wastewater is also evaluated by determining the distribution of its molecular weight, along with the organic matter fractionation by ultrafiltration, measured in terms of chemical oxygen demand. Finally, a sample of the wastewater after additional treatment is fed to the textile mill, where testing for reuse in a pilot scale is conducted in order to evaluate the impact on the quality of dyed fabrics. Results show partial compliance of the treated wastewater with the physical-chemical quality guidelines for reuse. Most of the parameters meet the proposed limits or achieve significant reduction. Removal and conversion of high and medium molecular weight substances into low molecular weight substances are observed, as well as degradation of most of the organic matter in the wastewater. The reuse tests show positive results in comparison with the waters regularly used in industry, indicating the possibility of wastewater reuse after the suggested additional treatment. The implementation of the practice on an industrial scale depends on a technical and economic evaluation, considering the reuse benefits, the inconvenience of generating a solid waste at the end of the process and the costs associated with reagents and facilities. A treatment optimization study is recommended.

Key-words: industrial reuse, textile wastewater, advanced oxidative processes.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL.....	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3 REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1 REÚSO DE ÁGUA.....	3
3.2 QUALIDADE DA ÁGUA PARA USO INDUSTRIAL TÊXTIL	6
3.3 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR	8
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	12
3.5 FUNDAMENTAÇÃO ESTATÍSTICA.....	15
3.5.1 <i>Cálculo do número de amostras.....</i>	<i>15</i>
3.5.2 <i>Planejamento fatorial e superfícies de resposta.....</i>	<i>18</i>
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL EM ESTUDO E SEUS EFLUENTES.....	22
4.2 ASPECTOS METODOLÓGICOS.....	26
4.3 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR	26
4.3.1 <i>Caracterização físico-química</i>	<i>27</i>
4.3.2 <i>Determinação da distribuição de massa molar.....</i>	<i>28</i>
4.3.2.1 <i>Pré-filtração da amostra</i>	<i>28</i>
4.3.2.2 <i>Ultrafiltração da amostra.....</i>	<i>28</i>
4.3.2.3 <i>Análise da DQO das frações retidas.....</i>	<i>29</i>
4.3.2.4 <i>Cálculo da DQO.....</i>	<i>30</i>
4.4 EXECUÇÃO DE ENSAIOS COM POA	30
4.4.1 <i>Fenton homogêneo</i>	<i>32</i>
4.4.2 <i>Foto-Fenton.....</i>	<i>33</i>
4.4.3 <i>Peroxidação/UV.....</i>	<i>34</i>
4.5 SELEÇÃO DA MELHOR OPÇÃO DE TRATAMENTO	35
4.6 AMOSTRAGEM.....	36
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA ETEI - APLICAÇÃO DO POA SELECIONADO - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS POA	36
4.8 REÚSO DE EFLUENTE TRATADO POR POA EM ESCALA PILOTO.....	37
4.9 AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO POR POA.....	39

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR	40
5.2	SELEÇÃO DA MELHOR OPÇÃO DE TRATAMENTO.....	42
5.2.1	<i>Comparação entre os resultados de degradação obtidos por cada processo.....</i>	<i>44</i>
5.2.2	<i>Tempo de reação</i>	<i>45</i>
5.2.3	<i>Branco de controle.....</i>	<i>46</i>
5.2.4	<i>Aspecto visual.....</i>	<i>47</i>
5.2.5	<i>Cálculo dos efeitos principais e de interação</i>	<i>47</i>
5.2.6	<i>Modelos de regressão e superfícies de resposta</i>	<i>50</i>
5.2.7	<i>Testes com as melhores alternativas</i>	<i>52</i>
5.3	APLICAÇÃO DO POA SELECIONADO	52
5.3.1	<i>Resultados sobre os parâmetros físico-químicos monitorados</i>	<i>57</i>
5.3.2	<i>Aspecto visual e quantificação de lodo e peróxido residual</i>	<i>59</i>
5.3.3	<i>Determinação da distribuição de massa molar.....</i>	<i>60</i>
5.4	REÚSO DE EFLUENTE TRATADO POR POA EM ESCALA PILOTO.....	61
5.5	AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO POR POA	62
6	CONCLUSÕES.....	66
7	RECOMENDAÇÕES.....	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE A – Diretrizes de qualidade da água para uso industrial têxtil.....	76
	ANEXO A – Tabela da Distribuição <i>t-Student</i>	77
	ANEXO B – Tabela da Distribuição F de <i>Fisher-Snedecor</i>	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Distribuição de massa molar do efluente em porcentagem da DQO inicial (adaptado de DULEKGURGEN <i>et al</i> , 2006).....	11
Figura 3.2: Distribuição de massa molar do efluente em termos de DQO diferencial..... (adaptado de DULEKGURGEN <i>et al</i> , 2006).....	11
Figura 4.1: Contribuição das fontes de água no consumo da indústria têxtil em estudo	22
Figura 4.2: Fluxograma das águas utilizadas no processo de tingimento	24
Figura 4.3: Diagrama de variação temporal da DQO à saída da ETEI – Período: 2005-2008..... (dados de monitoramento fornecidos pela empresa).....	25
Figura 4.4: <i>Box-plot</i> dos dados de DQO à saída da ETEI – Período: 2005-2008	25
Figura 4.5: Fluxograma representativo da metodologia.....	26
Figura 4.6: Célula Amicon 8400 e seu esquema de operação.....	29
Figura 4.7: Etapas do procedimento de operação da ultrafiltração da amostra.....	29
Figura 4.8: Montagem em <i>jar-test</i> utilizada nos experimentos com Fenton homogêneo	33
Figura 4.9: Foto-reator utilizado nos ensaios	34
Figura 4.10: Esquema do foto-reator	34
Figura 4.11: Equipamentos utilizados na simulação de tingimento.....	38
Figura 5.1: Efluente da ETEI	40
Figura 5.2: Determinação da cor do efluente da ETEI.....	41
Figura 5.3: Distribuição de massa molar do efluente da ETEI em porcentagem da DQO inicial.....	42
Figura 5.4: Distribuição de massa molar do efluente da ETEI em termos de DQO diferencial	42
Figura 5.5: Redução percentual da DQO nos ensaios com POA	44
Figura 5.6: Percentual de peróxido residual nos ensaios com POA.....	45
Figura 5.7: Resultados da execução dos ensaios com POA	48
Figura 5.8: Brancos de controle em cada processo	49
Figura 5.9: Superfície de resposta do planejamento fatorial para Fenton homogêneo	51
Figura 5.10: Superfície de resposta do planejamento fatorial para foto-Fenton	51

Figura 5.11: <i>Box-plot</i> dos resultados de DQO para os efluentes.....	53
Figura 5.12: <i>Box-plot</i> dos resultados de pH para os efluentes	53
Figura 5.13: <i>Box-plot</i> dos resultados de alcalinidade para os efluentes	53
Figura 5.14: <i>Box-plot</i> dos resultados de dureza para os efluentes.....	53
Figura 5.15: <i>Box-plot</i> dos resultados de condutividade para os efluentes.....	54
Figura 5.16: <i>Box-plot</i> dos resultados de SDT para os efluentes.....	54
Figura 5.17: <i>Box-plot</i> dos resultados de SST para os efluentes	54
Figura 5.18: <i>Box-plot</i> dos resultados de turbidez para os efluentes	54
Figura 5.19: <i>Box-plot</i> dos resultados de nitrato para os efluentes.....	55
Figura 5.20: <i>Box-plot</i> dos resultados de nitrito para os efluentes	55
Figura 5.21: <i>Box-plot</i> dos resultados de cloreto para os efluentes	55
Figura 5.22: <i>Box-plot</i> dos resultados de sulfato para os efluentes	55
Figura 5.23: <i>Box-plot</i> dos resultados de ferro para os efluentes	56
Figura 5.24: <i>Box-plot</i> dos resultados de manganês para os efluentes	56
Figura 5.25: <i>Box-plot</i> dos resultados de cobre para os efluentes	56
Figura 5.26: Determinação da cor dos efluentes	56
Figura 5.27: Resultado da aplicação de Fenton homogêneo na razão 1:2:2 ao efluente da ETEI	59
Figura 5.28: Resultado da decantação do lodo após 72 horas.....	59
Figura 5.29: Distribuição de massa molar dos efluentes em porcentagem da DQO inicial.....	60
Figura 5.30: Distribuição de massa molar dos efluentes em termos de DQO diferencial.....	61
Figura 5.31: Testes de tingimento de tecidos com as águas de produção e com o efluente tratado.....	62
Figura 5.32: Determinação da cor dos efluentes e das águas de produção	65
Figura 5.33: Comparação visual das amostras	65

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 3.1: Conversão entre unidades (SHON <i>et al</i> , 2006)	9
Tabela 3.2: Correlação entre unidades (DULEKGURGEN <i>et al</i> , 2006)	9
Tabela 3.3: Tabela de análise de variância para um planejamento fatorial com dois fatores.....	19
Tabela 4.1: Resumo do tratamento estatístico dos dados de monitoramento da DQO.....	25
Tabela 4.2: Relação de parâmetros físico-químicos e métodos analíticos utilizados.....	27
Tabela 4.3: Principais equipamentos utilizados nas análises e respectivas marcas e modelos	27
Tabela 4.4: Principais reagentes utilizados nas análises e respectivas marcas.....	28
Tabela 4.5: Pressões utilizadas para cada membrana.....	29
Tabela 4.6: Resumo do planejamento fatorial 3^2 para os experimentos Fenton e foto-Fenton	31
Tabela 4.7: Reagentes utilizados na determinação de peróxido de hidrogênio e respectivas marcas ...	31
Tabela 4.8: Matriz de planejamento fatorial 3^2	32
Tabela 4.9: Brancos de controle.....	32
Tabela 4.10: Matriz de planejamento para o processo peroxidação/UV	35
Tabela 4.11: Dados para o cálculo do número de amostras	36
Tabela 4.12: Produtos utilizados no tingimento branco	38
Tabela 4.13: Produtos utilizados nos tingimentos rosa e cinza	38
Tabela 5.1: Resultados da caracterização físico-química do efluente da ETEI.....	40
Tabela 5.2: Resultados dos ensaios com Fenton homogêneo.....	43
Tabela 5.3: Resultados dos ensaios com foto-Fenton	43
Tabela 5.4: Resultados dos ensaios com peroxidação/UV	43
Tabela 5.5: ANOVA para efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo.....	49
Tabela 5.6: ANOVA para efeitos principais e de interação – foto-Fenton	49
Tabela 5.7: Resultados dos ensaios com a melhor alternativa de cada POA	52
Tabela 5.8: Quantificação do lodo gerado no processo e concentração de peróxido	59
Tabela 5.9: Resultados da caracterização físico-química dos efluentes e das águas de produção	62

Equação 3.1	12
Equação 3.2	12
Equação 3.3	12
Equação 3.4	12
Equação 3.5	13
Equação 3.6	13
Equação 3.7	13
Equação 3.8	13
Equação 3.9	13
Equação 3.10	16
Equação 3.11	16
Equação 3.12	16
Equação 3.13	16
Equação 3.14	17
Equação 3.15	19
Equação 3.16	19
Equação 3.17	19
Equação 3.18	19
Equação 3.19	19
Equação 3.20	20
Equação 3.21	20
Equação 3.22	21
Equação 3.23	21
Equação 3.24	21
Equação 4.1	30
Equação 4.2	30
Equação 4.3	30
Equação 4.4	30
Equação 5.1	50
Equação 5.2	50
Equação 5.3	57
Equação 5.4	57
Equação 5.5	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

UNIDO	<i>United Nations Industrial Development Organization</i> (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental Americana)
DWAF	<i>Department of Water Affairs & Forestry</i> (Departamento de Águas e Florestas da África do Sul)
COPAM	Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais
CIRRA	Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
POA	processos oxidativos avançados
ETEI	estação de tratamento de efluentes industriais
UV	radiação ultravioleta
UF	ultrafiltração
MF	microfiltração
MWCO	<i>molecular weight cutoff</i> (massa molar de corte)
ANOVA	<i>analysis of variance</i> (análise de variância)
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
DQO	demanda química de oxigênio
SDT	sólidos dissolvidos totais
SST	sólidos suspensos totais
pH	potencial hidrogeniônico
Da	Dalton
cv	cavalo-vapor
rpm	rotações por minuto
σ	desvio padrão da população
s	desvio padrão da amostra
μ	média da população
$\hat{\mu}$	média estimada da população
\bar{x}	média da amostra
n	número de amostras
n_0	tamanho amostral provisório
$(1-\alpha)$	nível de confiança
gl	graus de liberdade
$t_{\alpha; gl}$	<i>t-Student</i> para $(1-\alpha)$ e gl
C	coeficiente de variação
E	erro admissível

A, B	fatores de um planejamento fatorial
a, b	números de níveis dos fatores
r	número de réplicas
F_0	efeito calculado
F_{tab}	ponto da distribuição F de <i>Fisher-Snedecor</i>
α	nível de significância
SQ	soma quadrática
MQ	média quadrática
x_i	variáveis do planejamento fatorial
X	matriz de variáveis do planejamento fatorial
y_i	variáveis resposta
y	matriz de variáveis resposta
β_i	coeficientes de regressão
β	matriz de coeficientes de regressão
R^2	coeficiente de determinação múltipla
V	volume inicial da amostra
v	volume final da amostra
F_c	fator de correção
$B1, B2, B3$	brancos de controle

1 INTRODUÇÃO

“A reciclagem ou reúso de água não é um conceito novo na história do nosso planeta. A natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando e reutilizando a água há milhões de anos, e com muita eficiência.”

(HESPANHOL *et al*, 2006)

A água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico. A escassez generalizada, a destruição gradual e o agravamento da poluição dos recursos hídricos em muitas regiões do mundo, ao lado da implantação progressiva de atividades sustentavelmente inviáveis e das recentes políticas de cobrança pelo uso da água, exigem um planejamento e um manejo integrados desses recursos. É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água nova utilizada e o lançamento de efluentes. Nesse contexto, o reúso de água no processo produtivo torna-se uma meta interessante a ser perseguida.

A indústria têxtil apresenta elevado potencial para aplicação de técnicas que viabilizem o reúso de água, dada a grande quantidade demandada desse insumo na produção, e as diversas possibilidades de condicionamento de seus efluentes, tratados por processos convencionais ou não. Geralmente as indústrias têxteis conduzem o tratamento de seus efluentes até o nível biológico, utilizando sistema de lodos ativados, capaz de adequá-los às condições legais de lançamento. O tratamento complementar vem como opção de polimento do efluente, inclusive visando a seu reúso.

Neste ponto inserem-se os processos oxidativos avançados (POA), que apresentam vantagens em relação aos demais tratamentos, pois destroem os poluentes ao invés de simplesmente transferi-los de fase. Os POA se caracterizam pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes. São processos de operação simples e podem degradar compostos não-biodegradáveis. Dentre os POA disponíveis, nesta pesquisa são estudados os efeitos de Fenton homogêneo, foto-Fenton, e peroxidação assistida por radiação ultravioleta.

Este trabalho vem dar continuidade a diversos estudos que vêm sendo desenvolvidos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, tendo como meta a caracterização, controle e prevenção da poluição procedente da indústria têxtil, aliando esta necessidade à atual tendência de busca por novas tecnologias de tratamentos e implantação de processos e iniciativas ambientalmente corretos.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Verificação da possibilidade de reúso industrial de efluentes têxteis tratados por sistema convencional, após aplicação de processos oxidativos avançados como forma de tratamento complementar.

2.2 *Objetivos específicos*

- Definição de parâmetros físico-químicos para a caracterização de águas/efluentes sujeitos a uso/reúso industrial têxtil e levantamento bibliográfico de recomendações, restrições e limites toleráveis estabelecidos para a qualidade da água requerida por indústrias têxteis;
- Caracterização físico-química do efluente têxtil tratado convencionalmente e avaliação da possibilidade de seu reúso sem tratamento adicional;
- Comparação entre as opções de tratamento complementar abordadas nesta pesquisa, através de planejamento fatorial, para determinação da técnica que possibilita obtenção de efluente com melhor qualidade para reúso, em termos de redução da demanda química de oxigênio e concentração de peróxido de hidrogênio residual;
- Avaliação do efeito da aplicação da melhor alternativa de tratamento complementar ao efluente têxtil tratado por sistema convencional, em relação aos parâmetros físico-químicos considerados relevantes à qualidade da água para uso industrial;
- Avaliação do efeito da aplicação da melhor alternativa de tratamento complementar ao efluente têxtil tratado por sistema convencional, através da análise de distribuição de massa molar e matéria orgânica do efluente antes e após intervenção pelo sistema de tratamento adicional sugerido;
- Verificação das limitações do processo de tratamento complementar proposto, em termos de geração de resíduos indesejáveis;
- Utilização prática do efluente, tratado adicionalmente pela técnica sugerida neste estudo, no processo de tingimento têxtil, em escala piloto, e avaliação de seu impacto na qualidade de tecidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Reúso de água*

A água, além de essencial à manutenção da vida em nosso planeta, é também indispensável para o desenvolvimento de diversas atividades criadas pelo ser humano. A necessidade de sua utilização na transformação e processamento de recursos naturais para produção de bens de consumo torna as indústrias grandes consumidoras de água. Em estabelecimentos industriais, a água pode ser empregada como matéria-prima, como fluido auxiliar, de transporte, de aquecimento e/ou refrigeração, de lavagem de instalações ou na geração de energia, entre outras funções.

Em decorrência da ilusória cultura da abundância de água, o setor industrial vinha trabalhando, até a década de 1990, sem manifestar grande preocupação com este insumo, tanto em termos de disponibilidade como sob o aspecto econômico (MIERZWA & HESPANHOL, 2005). Porém, conforme ALBIERO FILHO (2004), com o aumento gradativo de problemas relacionados à escassez e poluição dos recursos hídricos, surge um maior interesse por parte de vários setores econômicos pelas atividades nas quais a água é utilizada, o que também é motivado pelas recentes políticas de gerenciamento desses recursos.

Dessa forma, pode-se dizer que atualmente a indústria encontra-se submetida a dois grandes instrumentos de pressão. De um lado, as questões sócio-ambientais, junto às condicionantes legais de gestão das águas e, do outro, as imposições do comércio nacional e internacional pela melhoria da competitividade. Para se adaptar a este novo cenário, o setor industrial vem sentindo a necessidade de aprimorar seus processos e de desenvolver sistemas de gestão capazes de atender às especificações do mercado interno e externo (HESPANHOL *et al*, 2006).

A Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial – UNIDO (2003) declara que os planos racionais de utilização da água para o desenvolvimento de fontes de abastecimento de águas subterrâneas ou superficiais e de outras fontes potenciais devem ser baseados em medidas concomitantes de conservação e minimização do desperdício. Nesse mesmo contexto, a Agenda 21 propõe o desenvolvimento de fontes novas e alternativas de abastecimento de água, tais como aproveitamento de águas residuárias e reciclagem da água (CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO, 1996).

No Brasil, o CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (2005), considerando os princípios estabelecidos na Agenda 21, bem como a escassez de recursos hídricos observada em certas regiões do território nacional, em seus aspectos de quantidade e de qualidade e, ainda, que a prática de reúso de água reduz a descarga de poluentes em corpos receptores – e conseqüentemente os custos associados à poluição – contribuindo para a proteção do meio ambiente e da saúde pública, vem em sua Resolução N° 54 incentivar o reúso para fins industriais, abrangendo a utilização de água de reúso em processos, atividades e operações da indústria.

Também partindo desses princípios, a Lei Federal N° 9.433, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo o país (BRASIL, 1997). Embora essa prática ainda não esteja disseminada em todo o território nacional, a cobrança pelo uso de recursos hídricos trata-se de tendência irreversível de valorização desse insumo e objetiva, dentre outros aspectos, reconhecer a água como bem econômico, dando ao usuário uma indicação de seu real valor, e incentivar a racionalização do uso da água.

Segundo ALBIERO FILHO (2004), o resultado da implantação dessa cobrança vai representar um aumento nos custos de produção para o setor industrial que, repassando estes custos para seus produtos finais, enfrentará dificuldades em termos competitivos, especialmente no atual cenário econômico. Essa situação tem conduzido muitas indústrias à busca por um novo modelo para o gerenciamento da água em seus processos, considerando-se novas opções e soluções que impliquem em autonomia no abastecimento de água e racionalização no seu consumo. Assim, o reúso deixa de ser apenas uma garantia de crescimento sustentável, tornando-se instrumento de competitividade e sobrevivência.

Por todos esses aspectos, HESPANHOL (2007) atribui à água a conotação de “*commodity*” do século XXI, e defende o reúso como opção inteligente para alcançar a sustentabilidade. Ressalta, entretanto, que sendo elemento do gerenciamento de águas e efluentes e instrumento para preservação dos recursos naturais e controle da poluição ambiental, o reúso deve estar sempre associado a outras medidas que busquem a otimização do uso da água e demais recursos naturais.

Dentre as definições disponíveis na literatura, adotou-se, para este trabalho, o conceito de **reúso macro interno de efluentes após tratamento adicional** definido pelo Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA (2004):

“alternativa de reúso interno de efluentes tratados, provenientes de atividades realizadas na própria indústria, que necessitam de sistemas complementares de tratamento para reduzir a concentração de algum contaminante específico”

Ressalta-se que, dada a especificidade dos requisitos em função dos processos industriais, não há como detalhar um padrão geral de qualidade de água para reúso. O mesmo deve ser definido de acordo com sua aplicação.

De acordo com MIERZWA & HESPANHOL (2005), as principais aplicações práticas que as águas de reúso recebem na indústria estão associadas à sua utilização como águas de processo, em sistemas de refrigeração, alimentação de caldeiras, lavadores de gases, lavagem de pisos e peças ou irrigação de áreas verdes.

BRESAOLA & CANTELLI (2000), visando ao reúso industrial, avaliaram o tratamento de efluentes têxteis por lodos ativados seguido de coagulação/floculação, verificando a adequação parcial de parâmetros de qualidade aos padrões pré-estabelecidos. A utilização dos efluentes tratados, em substituição à água de processo no tingimento de tecidos, indicou inalteração da qualidade do produto final. Os autores sugerem, ainda, a possibilidade de reúso dos efluentes como água de lavagem de piso ou de descarga em banheiros.

Na tentativa de reutilizar águas residuais têxteis no processo de tingimento industrial, MOHAN *et al* (2007) propõem o tratamento eletroquímico. Para a comprovação de viabilidade de reúso dos efluentes tratados, vários ciclos de operação de tingimento foram realizados, e a qualidade da água foi analisada em cada ciclo. Os resultados indicam que o método é uma técnica factível e que as águas residuais tratadas eletroquimicamente podem ser reutilizadas para tingimento têxtil.

BES-PIÁ *et al* (2002) estudaram, em escala de bancada, a possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento físico-químico (coagulação/floculação) combinado à tecnologia de membranas (ultrafiltração e nanofiltração). Os resultados mostraram que a água obtida pelo tratamento físico-químico individual não alcançou qualidade suficiente para sua reutilização industrial. Já o permeado da nanofiltração foi considerado adequado para reúso.

Diversos outros estudos envolvem o reúso industrial de efluentes têxteis após tratamentos físicos, químicos, biológicos, avançados e combinações entre essas variações.

Destacam-se os tratamentos que utilizam tecnologia de membranas, tais como nanofiltração (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA *et al*, 2008), ultrafiltração e osmose reversa (MARCUCCI *et al*, 2001); tratamento eletroquímico, coagulação química e troca iônica (LIN & CHEN, 1997a), coagulação, adsorção e ultrafiltração (ABDESSEMED & NEZZAL, 2005); biorreator com membrana (BRIK *et al*, 2006), lodos ativados e nanofiltração (SAHINKAYA *et al*, 2007); ozonização e eletrofloculação (CIARDELLI & RANIERI, 2000).

3.2 Qualidade da água para uso industrial têxtil

Em função da aplicação, o grau exigido de qualidade da água pode variar significativamente. Muitas aplicações exigem que um maior número de parâmetros sejam atendidos, de modo que sejam minimizados os riscos ao processo, produto ou sistema no qual a água será utilizada. Na literatura, a qualidade da água a ser utilizada em processos têxteis possui limites de tolerância e restrições que variam conforme o autor. A determinação de parâmetros físico-químicos considerados relevantes à qualidade requerida da água para uso industrial têxtil em efluentes destinados ao reúso é essencial para a tomada de decisão acerca de sua aceitação.

De acordo com ARAÚJO & CASTRO (1984), a água deve atender às seguintes exigências de qualidade: não possuir excesso de ácido nem álcali; apresentar pH compreendido entre 5 e 9, mas o mais próximo possível de 7; não ser corrosiva para tanques e tubulações; não conter substâncias que formem espuma e odores desagradáveis.

A Agência de Proteção Ambiental Americana – USEPA (2004) ressalta que as águas utilizadas na produção de têxteis não podem causar manchas nos tecidos. Para tanto, devem ser livres de corantes e possuir baixos teores de turbidez, cor e ferro. Águas duras podem causar coágulos que se depositam nos tecidos e problemas em alguns dos processos que usam sabão. Nitratos e nitritos podem causar problemas na etapa de tingimento e recomenda-se que não estejam presentes em quantidades significativas.

Conforme publicação sul-africana do Departamento de Águas e Florestas – DWAF (1996) que estabelece diretrizes para a qualidade da água para uso industrial nesse país, o excesso de matéria orgânica é prejudicial ao produto e ao processo, na medida em que alguns ácidos orgânicos de origem húmica podem interferir na cor dos pigmentos utilizados na produção de têxteis, causando manchas e colorações não uniformes nos produtos. Além disso, a demanda adicional de oxigênio exercida pela elevada concentração de matéria orgânica em operações de branqueamento leva à necessidade de uso de agentes branqueadores em excesso.

A alcalinidade elevada, especialmente em águas duras ou em processos alcalinos, promove a precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio. Tais precipitados interferem em inúmeros processos na fabricação de tecidos, já que podem reagir com certos corantes e bloquear os difusores de umidificadores utilizados no processo têxtil (DWAF, 1996).

Devido à irregularidade provocada, a aderência desigual de sólidos em suspensão aos produtos tingidos gera tecidos de qualidade prejudicada, podendo também influenciar no brilho obtido em tais tecidos (DWAF, 1996).

Já a presença de manganês interfere nas operações de branqueamento, uma vez que a oxidação do manganês a permanganato pode causar manchas, descoloração e opacidade no tecido. Além disso, a formação de complexos de manganês com corantes é capaz de torná-los inativos (DWAF, 1996).

O controle da condutividade é freqüentemente discutido na literatura (LIN & CHEN, 1997a; BRIK *et al*, 2006; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA *et al*, 2008), especialmente em trabalhos que abordam o reúso de efluentes, por ser um indicador da quantidade de eletrólitos, em geral utilizados nos processos têxteis, seja na forma de sais, ácidos, bases e surfactantes, entre outros produtos, e que dificilmente são removidos pelos sistemas de tratamento usuais.

No entanto, assim como os sólidos dissolvidos, a condutividade não apresenta riscos diretos ao processo industrial ou ao produto. Sua importância está associada principalmente a um provável acúmulo, uma vez que a elevação exagerada na quantidade de sais dissolvidos no efluente pode prejudicar o desenvolvimento de microorganismos e conseqüentemente levar a uma perda de eficiência ou até mesmo a um colapso do sistema de tratamento biológico que eventualmente possa ser utilizado para depuração das águas residuais após sua utilização (OLIVEIRA & GALVÃO, 2006).

O **Apêndice A** apresenta a compilação de dados sobre requisitos da água para aplicação na indústria têxtil, obtida através de um levantamento bibliográfico realizado com base em recomendações, restrições e limites toleráveis estabelecidos para a qualidade da água requerida por indústrias têxteis, disponíveis em estudos acadêmicos, manuais de uso e reúso de água, livros, cartilhas e publicações destinados à utilização e conservação de água na indústria.

O CIRRA (2004) ressalta que o grau de qualidade da água requerido para um determinado uso hoje pode ser diferente do que tenha sido padrão no passado ou do que venha a sê-lo no futuro, pois o desenvolvimento tecnológico, bem como problemas associados a escassez de recursos e poluição, podem causar restrições quanto ao grau de qualidade até então considerado adequado. Os limites de referência apresentados no **Apêndice A** são valores indicativos. Muitos se referem a indústrias estrangeiras e apresentam divergências entre si, mas podem ser úteis para uma avaliação inicial e para a seleção de parâmetros para controle da eficácia do tratamento de efluentes visando a seu reúso.

3.3 Distribuição de massa molar

Além da caracterização físico-química convencional, uma outra ferramenta útil para a verificação da eficácia do tratamento de efluentes sujeitos a reúso é a caracterização coletiva. A caracterização coletiva de um efluente pode fornecer sua “impressão digital” e, em consequência, subsídios para a seleção das tecnologias e procedimentos operacionais mais adequados para seu tratamento (DULEKGURGEN *et al*, 2006).

Conforme AQUINO (2003), a determinação da distribuição de massa molar através de ultrafiltração é uma ferramenta de caracterização coletiva que permite avaliar a distribuição da matéria orgânica em função da massa molar, associada ao tamanho de partículas, dos compostos presentes em efluentes, avaliando-se a demanda química de oxigênio (DQO) das diversas frações retidas por membranas de diferentes porosidades.

Nesta técnica, gás pressurizado é aplicado à célula de ultrafiltração. Solutos de tamanho superior aos poros da membrana são retidos na célula, enquanto o solvente e solutos inferiores à porosidade da membrana passam através da célula, compondo o filtrado (SHON *et al*, 2006). As frações retidas são separadamente submetidas à análise de DQO, fornecendo a distribuição de massa molar da amostra e permitindo uma comparação entre as características identificadas no efluente tratado por sistema convencional e após intervenção pelo sistema de tratamento complementar.

O processo de separação por ultrafiltração não envolve apenas a seleção de componentes por tamanho. O fluxo através dos poros também é influenciado por fatores tais como distribuição e tortuosidade dos poros, interações entre a solução e os constituintes da membrana e interações dos componentes da solução entre si (KULKARNI *et al*, 1992). Desse modo, uma limitação da técnica de ultrafiltração envolve a seleção de espécies não só por tamanho molar, mas também por forma estrutural e carga, aspecto que pode mascarar resultados (SHON *et al*, 2006).

Durante o processo de ultrafiltração, é natural a ocorrência do efeito indesejável de polarização de partículas na superfície das membranas e como consequência o *fouling* ou obstrução de seus poros, prejudicando a permeabilidade das membranas. Alguns procedimentos tais como diluição da amostra com água deionizada e agitação sem pressurização são necessários para evitar esses problemas. Além disso, durante a agitação, deve-se atentar para que a altura do *vortex* formado na célula de ultrafiltração esteja em conformidade com as recomendações estipuladas pelo fabricante. A seqüência de procedimentos corretos de limpeza e esterilização das membranas também é fundamental para evitar problemas de acúmulos em sua superfície (FANE, 1994; KARAHAN *et al*, 2008).

No âmbito da ultrafiltração, a porosidade das membranas é referida como massa molar ou massa molecular de corte (MWCO – *molecular weight cutoff*) ou ainda porosidade nominal, como sendo a massa molar do soluto cuja retenção alcança 90-95% de eficiência (FANE, 1994). As unidades mais comumente utilizadas para denotar o tamanho molar da matéria orgânica são o nanômetro (nm) e o Dalton (Da). O Da é uma unidade de medida de massa utilizada para expressar a massa atômica de elementos ou compostos, definida como $1/12$ da massa de um átomo de carbono-12 em seu estado fundamental (IUPAC, 1997). Entretanto, a conversão entre essas unidades não é simples, devido a diferenças nas estruturas geométricas dos compostos orgânicos. A **Tabela 3.1** apresenta uma regra de conversão prática (SHON *et al*, 2006). Nota-se que outros métodos de conversão também estão disponíveis na literatura e são considerados válidos. DULEKGURGEN *et al* (2006) propõem a correlação entre unidades apresentada na **Tabela 3.2**, baseada em MCGREGOR (1986) e CHERYAN (1986), a qual será adotada neste trabalho para efeito de comparação entre resultados.

Tabela 3.1: Conversão entre unidades
(SHON *et al*, 2006)

Da	nm
500*	0,39
1.000*	0,50
5.000*	0,85
7.000*	0,95
10.000*	1,1
20.000*	1,3
100.000	10
500.000	50

Tabela 3.2: Correlação entre unidades
(DULEKGURGEN *et al*, 2006)

kDa	nm
1	2
3	3
10	5
30	8
100	13

NOTA: 1 kDa = 1.000 Da

Cálculo pela equação: $(nm) = [0,1(Da)^{0,3321}]/2$

Conforme TCHOBANOGLIOUS & SCHORODER (1985), os sólidos presentes em soluções aquosas podem ser distribuídos em três classes de acordo com seu tamanho: são considerados sólidos dissolvidos aqueles com diâmetro inferior a $10^3 \mu\text{m}$ (1nm); sólidos coloidais aqueles com diâmetro compreendido entre 10^{-3} e $1 \mu\text{m}$ ($1-10^3 \text{nm}$); e sólidos em suspensão aqueles com diâmetro superior a $1 \mu\text{m}$ (10^3nm).

Já MALPEI *et al* (1997) e DULEKGURGEN *et al* (2006) explicam que as partículas em efluentes são, por questões operacionais, convenientemente agrupadas em categorias de tamanho denominadas dissolvidas (<1nm), coloidais ($1-10^3 \text{nm}$), supra-coloidais (10^3-10^5nm) e sedimentáveis ($>10^5 \text{nm}$).

No contexto deste estudo, seguindo o mesmo princípio utilizado por DULEKGURGEN *et al* (2006) para facilitar a interpretação dos resultados da distribuição do tamanho das partículas por ultrafiltração, o material retido pelo filtro de fibra de vidro ($>1500 \text{nm}$) é definido como sólidos em suspensão, embora inclua também o material sedimentável ($>10^5 \text{nm}$) e a maior parte das substâncias supracoloidais (10^3-10^5nm). O permeado obtido pela filtração com a membrana de 1 kDa (<2nm), incluindo a maioria dos componentes dissolvidos (<1nm), é aceito como a porção solúvel. Finalmente, a porção com distribuição de partículas na faixa de 2 nm (membrana de 1 kDa) até 1500nm (filtro de fibra de vidro), é designada como a faixa coloidal.

MALPEI *et al* (1997) examinaram a distribuição de massa molar por ultrafiltração a partir da análise de carbono orgânico total de efluentes mistos (têxteis/domésticos) tratados por lodos ativados e após tratamentos adicionais envolvendo filtros de areia/antracito, floculação/sedimentação e adsorção por carvão ativado. O efluente do tratamento biológico apresentou maior concentração de matéria orgânica nas faixas de partículas de massa $> 300 \text{ kDa}$ e $< 10 \text{ kDa}$.

DULEKGURGEN *et al* (2006), em estudo realizado com indústria têxtil, utilizaram a técnica de ultrafiltração para comparar a distribuição de massa molar de efluentes antes e após tratamento biológico por lodos ativados, identificando a remoção de material em suspensão e a bio-transformação de matéria orgânica na faixa coloidal em substâncias mais solúveis. Após submissão ao sistema de lodos ativados, os efluentes têxteis apresentaram 73% da DQO total concentrada nas substâncias dissolvidas (**Figuras 3.1 e 3.2**). Este resultado é reproduzido aqui para futuras comparações.

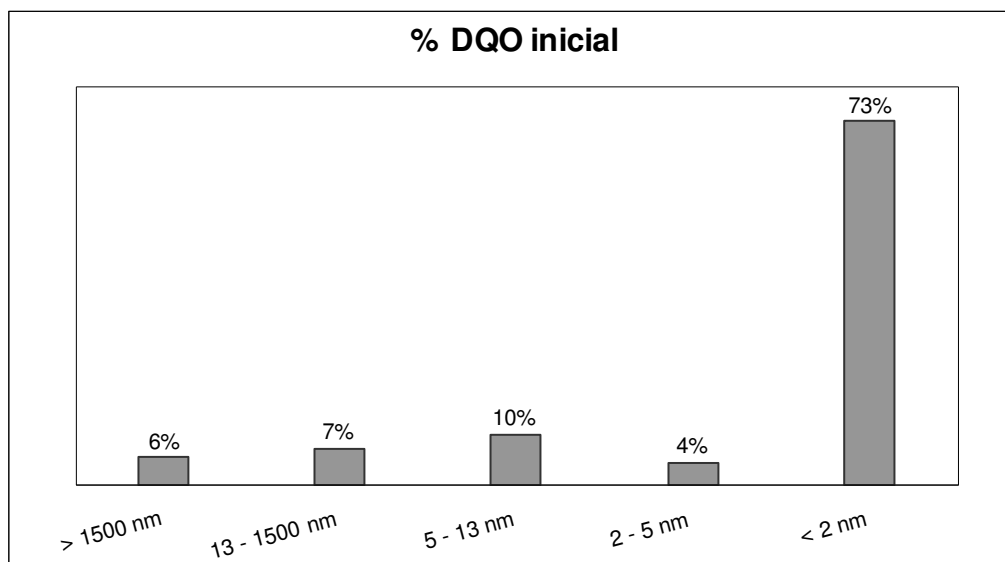


Figura 3.1: Distribuição de massa molar do efluente em porcentagem da DQO inicial (adaptado de DULEKGURGEN et al, 2006)

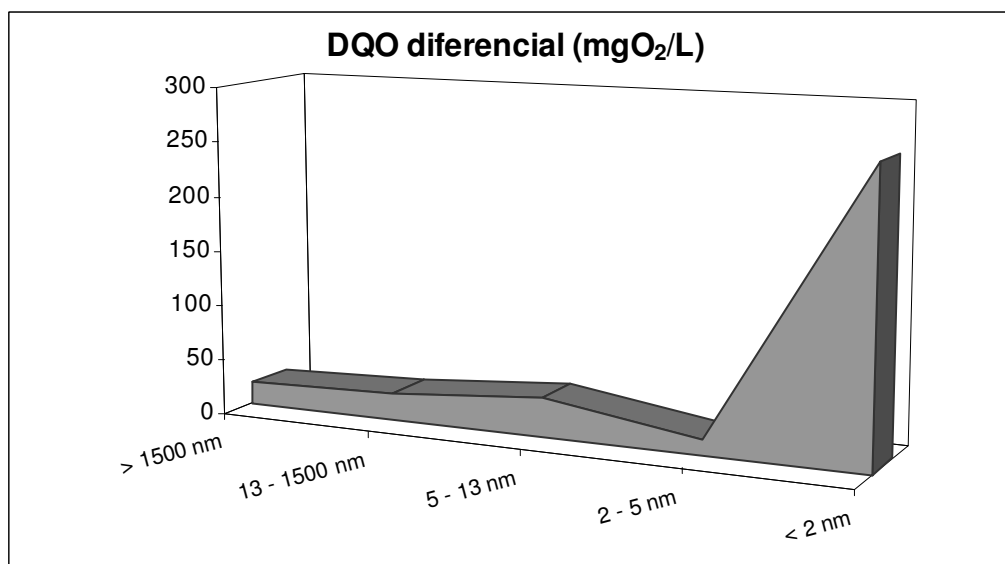


Figura 3.2: Distribuição de massa molar do efluente em termos de DQO diferencial (adaptado de DULEKGURGEN et al, 2006)

Na literatura encontram-se diversos outros exemplos em que a técnica de ultrafiltração é adotada para a determinação da distribuição de massa molar de resíduos líquidos, tais como efluentes de curtumes (KARAHAN *et al*, 2008), esgotos domésticos (VAILLANT *et al*, 1999; ABDESSEMED *et al*, 2002; DULEKGURGEN *et al*, 2006; GLÓRIA *et al*, 2007) e lixiviados de aterros sanitários (AMARAL, 2007; ZIYANG & YOUCAI, 2007; BERTHE *et al*, 2008). Observe-se que os procedimentos utilizados costumam variar de estudo para estudo, o que faz com que muitas vezes os resultados obtidos apresentem divergências entre si.

3.4 Processos oxidativos avançados

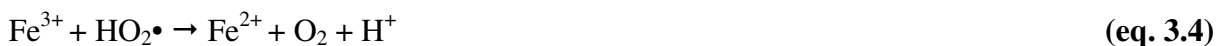
Os processos oxidativos avançados – POA – são definidos como processos que envolvem a geração e emprego de espécies transitórias oxidantes (radicais livres), principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais apresentam alto poder oxidante e são gerados em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Os POA são processos considerados limpos pelo fato de destruírem os poluentes, ao contrário da maioria dos processos de tratamento que apenas transferem-nos de fase e, por serem não seletivos, possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes tóxicos e recalcitrantes, independentemente da presença de outros compostos, em tempos relativamente curtos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A formação de radicais pode se dar a partir de processos homogêneos ou heterogêneos, conforme ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, formando uma ou duas fases, que podem estar submetidos ou não a radiação. Os tipos de POA abordados nesta pesquisa são os processos Fenton homogêneo, foto-Fenton e peroxidação assistida por radiação UV.

Com o uso do reagente Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), os radicais hidroxila são gerados pela decomposição de peróxido (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), conforme **Equação 3.1**.



Os íons férricos (Fe^{3+}) também podem reagir com H_2O_2 em processo conhecido por *Fenton-like* (Fenton modificado), regenerando íons ferrosos (Fe^{2+}) e dando continuidade ao processo Fenton, de acordo com as **Equações 3.2, 3.3 e 3.4** (PÉREZ *et al*, 2002).



No processo foto-Fenton, o sistema é irradiado com luz ultravioleta (UV) e, segundo DANTAS (2005), a degradação de compostos proporcionada geralmente é maior, devido à regeneração conseguida através da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}), também devido às reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação com substratos orgânicos e, ainda, à fotólise do H_2O_2 (**Equações 3.5 a 3.8**).



Já a combinação de H_2O_2 com radiação UV é um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxila (RODRIGUEZ *et al*, 2002). A principal reação de dissociação de peróxido de hidrogênio que ocorre na presença de radiação UV é a fotólise primária do H_2O_2 , apresentada na **Equação 3.8**, já citada anteriormente.

Assim, a reação de oxidação de um poluente genérico provocada pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é representada pela **Equação 3.9** (NEYENS & BAEYENS, 2003).



É importante salientar que diversos mecanismos paralelos às reações descritas acima ocorrem simultaneamente, sendo muitos deles prejudiciais aos processos de oxidação por seqüestram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), reduzindo a capacidade efetiva do tratamento. Para cada sistema de POA existem condições ótimas de operação que devem ser estudadas e definidas previamente. As principais variáveis na condução dos processos oxidativos avançados são a dosagem de reagentes, o pH do meio e a temperatura. O tempo de reação, a velocidade de agitação e o comprimento de onda, quando o sistema utiliza radiação, também são fatores importantes.

No processo Fenton, assim como para o processo foto-Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia do tratamento e varia de acordo com o tipo de efluente. Enquanto a quantidade de peróxido é importante no sentido de obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de ferro exerce influência sobre a cinética da reação (CHAMARRO *et al*, 2001). Entretanto, a presença desses reagentes em excesso pode ser prejudicial, pois ambos podem capturar radicais hidroxila. Além disso, o excesso de ferro produz um lodo indesejável ao final do processo.

Segundo FONSECA (2007), a faixa típica de relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ é de 5:1 a 25:1 em massa. Estudo realizado por OLIVEIRA (2000), utilizando o reagente de Fenton para dar polimento a efluentes têxteis previamente tratados em uma estação piloto de lodos ativados, indica resultados eficazes para relações $\text{DQO}/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ entre 5:5:1 e 15:5:1 em massa.

WANG *et al* (2008) combinaram coagulação, tratamento anaeróbio e oxidação por Fenton na relação mássica $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 2:1 em efluente têxtil, alcançando remoção decorrente do processo oxidativo avançado de 52% para cor e 65% para DQO. FONGSATITKUL *et al* (2004), também tratando efluente têxtil, utilizaram reatores em batelada (SBR) seguidos de reagente de Fenton na proporção $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1:8 em massa, obtendo ao final do tratamento remoção total de 90% da DQO.

Conforme NEYENS & BAEYENS (2003), o reagente de Fenton pode apresentar diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$. Quando a quantidade de H_2O_2 excede a de Fe^{2+} , o tratamento tende a ter efeito oxidante. Do contrário, o tratamento assume caráter de coagulação química. Assim como a oxidação, a função coagulante é inerente ao reagente de Fenton, sendo principalmente devida à formação de complexos hidróxido-férricos. Sob valores de pH superiores a 4, os íons ferrosos facilmente se convertem a íons férricos que, na presença de hidróxido, produzem os complexos hidróxido-férricos, capazes de coagular e precipitar não só a matéria orgânica como também outros sólidos remanescentes à oxidação por Fenton (WANG *et al*, 2008). A coagulação no processo Fenton atua, portanto, como uma etapa essencial do tratamento que envolve, por definição, quatro fases: ajuste de pH; reação de oxidação; neutralização/coagulação; e precipitação (BIDGA, 1995).

O pH do meio reacional é fator essencial para que ocorra a máxima produção de radicais hidroxila. Diversos autores definem o pH ótimo na faixa de 3,0. A queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitação de ferro na forma $Fe(OH)_3$, prejudicando a produção de $\bullet OH$. Por outro lado, em meio mais ácido que o recomendado, ocorre a formação de diferentes espécies complexadas de ferro em solução, que reagem mais lentamente com o peróxido, além da formação do íon estável $H_3O_2^+$, que reduz a possibilidade de produção de $\bullet OH$ (PÉREZ *et al*, 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; GULKAYA *et al*, 2006; BAUTISTA *et al*, 2007).

Esses mesmos autores ressaltam que embora a taxa de reação aumente com o aumento da temperatura, acima de 40-50°C a eficiência do processo diminui, devido à acelerada decomposição de H_2O_2 em oxigênio e água. A maioria das aplicações de Fenton ocorre a temperaturas entre 20-40°C.

De acordo com BIDGA (1995), o tempo de reação está relacionado à temperatura e à dosagem de reagentes. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato a ser oxidado.

As fontes luminosas de radiação podem ser naturais ou artificiais. A maioria dos trabalhos utilizando POA empregam lâmpadas de vapor de mercúrio de 40 a 100 W que emitem radiação UV principalmente no comprimento de onda de 253,7 nm. A emissão na região de 254 nm favorece a fotólise direta de compostos orgânicos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

HERNANDEZ *et al* (2002) e DE LAAT *et al* (2004) advertem que alguns íons inorgânicos – carbonato e bicarbonato, fosfato, sulfato e cloreto – se presentes no meio reacional, podem seqüestrar radicais hidroxila, prejudicando a reação de oxidação por POA.

Os processos oxidativos avançados têm sido estudados e aplicados como possibilidade de pré-tratamento, tratamento principal ou adicional para efluentes das mais diversificadas tipologias industriais. No setor têxtil, Fenton, foto-Fenton e peroxidação assistida por radiação ultravioleta são opções abordadas individualmente ou acompanhadas de outros processos de tratamento de efluentes reais ou sintéticos e ainda de corantes têxteis (LIN & CHEN, 1997b; LIN & LO, 1997; PÉREZ *et al*, 2002; RODRIGUEZ *et al*, 2002; KANG *et al*, 2002; XU *et al*, 2004, BALI *et al*, 2004; LIU *et al*, 2007, NUNES *et al*, 2007).

3.5 Fundamentação estatística

3.5.1 Cálculo do número de amostras

No campo estatístico, existem diversas fórmulas disponíveis para o cálculo do tamanho da amostra, adequadas para diferentes situações. Essas fórmulas geralmente são simples e de fácil manejo, e são um critério fundamental para a validação dos experimentos, pois fornecem o número ótimo de amostras a serem estudadas para cada problema. Enquanto a utilização de um número de amostras inferior ao calculado pode invalidar a pesquisa, por outro lado, o uso desnecessário de um número de amostras maior que o estimado demanda tempo e custos que poderiam ser poupados (DIAMOND, 1989).

Entretanto, é sempre importante que seja feita uma análise realística dos resultados obtidos na estimativa do tamanho de amostra necessário. Algumas vezes, a escolha desse número precisa ser baseada não só na fórmula estatística, mas também no tempo e/ou recursos financeiros disponíveis. Esse conflito pode ser solucionado admitindo-se uma margem de erro maior à variável estimada pelo número de amostras selecionado, desde que a incerteza pré-determinada seja aceitável no escopo do experimento (DIAMOND, 1989).

Dessa forma, o número de amostras necessárias para se calcular uma estimativa da média populacional de um parâmetro qualquer depende essencialmente do conhecimento da variabilidade de tal parâmetro e da precisão requerida para a média, isto é, do intervalo no qual a média apresenta uma probabilidade definida de se encontrar.

Para a definição do tamanho amostral visando a estimar a média populacional de parâmetros físico-químicos da caracterização de um efluente, pode-se utilizar a **Equação 3.10**, apropriada para os casos em que o desvio padrão da população (σ) não é conhecido, porém, em que se pode fazer uma aproximação pelo desvio padrão de uma amostra (s) do efluente, previamente estudada (MAGALHÃES *et al*, 2002).

De acordo com CALLEGARI-JACQUES (2003), a obtenção do número de amostras (n) é feita a partir da fórmula do intervalo de confiança que estima a média populacional (μ):

$$\hat{\mu} = \bar{x} \pm t_{\alpha;gl} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq. 3.10})$$

na qual:

$\hat{\mu}$ = média estimada da população;

\bar{x} = média da amostra;

s = desvio padrão da amostra;

n = número de amostras;

$t_{\alpha; gl}$ = *t-Student* para um nível de confiança $(1-\alpha)$ e grau de liberdade ($gl = n-1$).

O limite inferior desse intervalo de confiança é dado pela **Equação 3.11**:

$$\hat{\mu}_1 = \bar{x} - t_{\alpha;gl} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq. 3.11})$$

Simplificando para $\hat{\mu}_1 = \mu$, reunindo as médias e multiplicando ambos os lados da igualdade por (-1) , tem-se a **Equação 3.12**, que se tiver seus elementos reordenados e os dois lados da igualdade elevados ao quadrado, resulta na expressão dada pela **Equação 3.13**:

$$\bar{x} - \mu = t_{\alpha;gl} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq. 3.12})$$

$$n = \left[\frac{t_{\alpha;gl} s}{(\bar{x} - \mu)} \right]^2 \quad (\text{eq. 3.13})$$

na qual:

$(\bar{x} - \mu)$ = diferença admissível de estimativa, ou seja, entre a média da amostra e a média da população, em valores absolutos.

Essa expressão pode ainda ser simplificada, usando C , coeficiente de variação, ao invés de s , desvio padrão; e substituindo $(\bar{x} - \mu)$ por E , conforme **Equação 3.14**:

$$n = \left(\frac{t_{\alpha;gl} C}{E} \right)^2 \quad (\text{eq. 3.14})$$

na qual:

n = número de amostras;

C = coeficiente de variação = $s/\bar{x} \cdot 100$, em %;

E = erro admissível da média estimada por n resultados, em valores relativos (%);

$t_{\alpha;gl}$ = *t-Student* para um nível de confiança $(1-\alpha)$ e grau de liberdade $(gl = n-1)$.

Como o grau de liberdade não é conhecido, a equação deve ser resolvida por iteração. Escolhe-se um tamanho amostral provisório n_0 , calcula-se gl a partir dos valores de n_0 e de α estipulados previamente e obtém-se $t_{\alpha;gl}$ da tabela de distribuição *t-Student*. Utilizando essas informações na **Equação 3.14**, encontra-se novo n e volta-se à tabela para obter novo valor de $t_{\alpha;gl}$. Os cálculos são realizados iterativamente, até a convergência do valor de n .

O erro admissível E também deve ser pré-estabelecido, de acordo com os propósitos e condições de desenvolvimento do estudo. No cálculo de n , a aproximação é sempre feita para o inteiro imediatamente superior. A distribuição *t-Student* encontra-se disponível no **Anexo A**.

É importante ressaltar que o número de amostras obtido por meio dos cálculos apresentados referem-se a amostras simples. Amostras simples são coletadas da origem num determinado instante e mantidas como elementos individuais, sendo representativas da origem no instante exato da coleta, desde que respeitadas as técnicas corretas de preservação, armazenamento e transporte de amostras. Conforme BRAILE & CAVALCANTI (1993), compõem o método de amostragem mais adequado em situações de investigação de particularidades de sistemas.

Já as amostras compostas podem ser preparadas pela mistura de um determinado número de amostras simples, ou pela coleta contínua de uma fração do efluente durante um período de tempo pré-estabelecido, a fim de minimizar o número de amostras a ser analisado. Esse tipo de amostra é apropriado quando deve ser avaliada a qualidade média do efluente (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

A escolha do tipo de amostra deve ser feita de acordo com os objetivos definidos para o estudo, sendo de fundamental importância que sejam utilizadas técnicas adequadas para a coleta das amostras para garantir dados representativos e reproduzíveis.

3.5.2 Planejamento fatorial e superfícies de resposta

O planejamento fatorial é um método de planejamento de análises no qual as variáveis de interesse que apresentam influências significativas na resposta são avaliadas simultaneamente. Este procedimento geralmente não determina valores ótimos em uma única etapa, mas indica o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto (BRERETON, 1987).

Para realizar um planejamento fatorial, selecionam-se os fatores (ou variáveis) a serem estudados e efetuam-se experimentos de modo que cada fator percorra diferentes valores, denominados níveis. São realizados experimentos para todas as combinações possíveis entre os níveis selecionados. Para um planejamento fatorial de dois fatores e três níveis, por exemplo, tem-se um total de: $(\text{níveis})^{(\text{fatores})} = (3)^{(2)} = 9$ experimentos.

Nos planejamentos experimentais em que os fatores são quantitativos e explorados em três níveis, é comum codificar os níveis baixo, intermediário e alto por (-1), (0) e (+1), respectivamente. Esta codificação de fatores permite esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento e é de grande valia quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo (efeitos), além de facilitar o ajuste de um modelo de regressão relacionando a resposta aos níveis dos fatores (MONTGOMERY, 1997).

As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Os efeitos são definidos como a alteração ocorrida na resposta quando se move de um nível mais baixo para um nível mais alto e podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

Efeito principal é o efeito causado no sistema por um dos fatores quando seus níveis passam de um valor para outro. Efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de fatores.

Conforme MONTGOMERY *et al* (2003), os cálculos dos efeitos são geralmente apresentados em uma tabela de análise de variância, tal como a **Tabela 3.3**, em que A e B são os fatores, a e b são os números de níveis dos fatores, r é o número de réplicas, F_0 são os efeitos calculados e F_{tab} são pontos da distribuição F (**Anexo B**) tabelados para um nível de significância α .

Tabela 3.3: Tabela de análise de variância para um planejamento fatorial com dois fatores

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_0	F_{tab}
A	SQ_A	$a-1$	$MQ_A = \frac{SQ_A}{a-1}$	$\frac{MQ_A}{MQ_E}$	$F_{\alpha, a-1, ab(r-1)}$
B	SQ_B	$b-1$	$MQ_B = \frac{SQ_B}{b-1}$	$\frac{MQ_B}{MQ_E}$	$F_{\alpha, b-1, ab(r-1)}$
Interação	SQ_{AB}	$(a-1)(b-1)$	$MQ_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{ab-1}$	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_E}$	$F_{\alpha, (a-1)(b-1), ab(r-1)}$
Erro	SQ_E	$ab(r-1)$	$MQ_E = \frac{SQ_E}{ab(r-1)}$		
Total	SQ_T	$abr-1$			

As fórmulas de cálculo para as somas quadráticas em uma análise de variância com dois fatores são apresentadas nas **Equações 3.15 a 3.19**, em que y são as variáveis de resposta (MONTGOMERY *et al*, 2003).

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abr} \quad \text{na qual:} \quad y_{\dots} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk} \quad (\text{eq. 3.15})$$

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i\cdot\cdot}^2}{br} - \frac{y_{\dots}^2}{abr} \quad \text{na qual:} \quad y_{i\cdot\cdot} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk} \quad (\text{eq. 3.16})$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{\cdot j\cdot}^2}{ar} - \frac{y_{\dots}^2}{abr} \quad \text{na qual:} \quad y_{\cdot j\cdot} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^r y_{ijk} \quad (\text{eq. 3.17})$$

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij\cdot}^2}{r} - \frac{y_{\dots}^2}{abr} - SQ_A - SQ_B \quad \text{na qual:} \quad y_{ij\cdot} = \sum_{k=1}^r y_{ijk} \quad (\text{eq. 3.18})$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{AB} - SQ_A - SQ_B \quad (\text{eq. 3.19})$$

A significância e a interpretação dos efeitos principais e de interação são obtidas pela comparação entre F_0 e F_{tab} , para cada fonte de variação.

O método de análise de superfícies de resposta também é um método simultâneo, sendo utilizado na etapa de otimização. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação.

Neste método são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas respectivamente como etapa de deslocamento e de modelamento, freqüentemente são repetidas várias vezes, de forma a mapear a superfície de respostas obtidas na direção da região do ponto de ótimo desejado. A modelagem geralmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos. Um modelo de regressão relacionando a resposta y a dois fatores A e B (x_1 e x_2) para um planejamento fatorial do tipo 3^2 (três níveis e dois fatores) é dado pela **Equação 3.20** (MONTGOMERY, 1997).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{eq. 3.20})$$

A estimação de parâmetros pode ser feita pelo método dos mínimos quadrados. No ajuste de um modelo de regressão múltipla, é conveniente expressar as operações matemáticas usando a notação matricial. Para um planejamento 3^2 , considerando o modelo da **Equação 3.20**, os coeficientes de regressão são estimados pela **Equação 3.21** (MONTGOMERY *et al*, 2003).

$$\beta = (X' X)^{-1} X' y \quad (\text{eq. 3.21})$$

na qual:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & x_{11} x_{12} & x_{11}^2 & x_{12}^2 \\ 1 & x_{21} & x_{22} & x_{21} x_{22} & x_{21}^2 & x_{22}^2 \\ 1 & x_{31} & x_{32} & x_{31} x_{32} & x_{31}^2 & x_{32}^2 \\ 1 & x_{41} & x_{42} & x_{41} x_{42} & x_{41}^2 & x_{42}^2 \\ 1 & x_{51} & x_{52} & x_{51} x_{52} & x_{51}^2 & x_{52}^2 \\ 1 & x_{61} & x_{62} & x_{61} x_{62} & x_{61}^2 & x_{62}^2 \\ 1 & x_{71} & x_{72} & x_{71} x_{72} & x_{71}^2 & x_{72}^2 \\ 1 & x_{81} & x_{82} & x_{81} x_{82} & x_{81}^2 & x_{82}^2 \\ 1 & x_{91} & x_{92} & x_{91} x_{92} & x_{91}^2 & x_{92}^2 \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \\ \beta_5 \\ \beta_6 \end{bmatrix}$$

O coeficiente de determinação múltipla, R^2 , é uma medida da adequação do modelo de regressão, e é definido pelas **Equações 3.22 a 3.24** (MONTGOMERY *et al*, 2003).

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (\text{eq. 3.22})$$

$$SQ_R = \beta' X' y - \frac{(\sum_{i=1}^r y_i)^2}{r} \quad (\text{eq. 3.23})$$

$$SQ_T = y' y - \frac{(\sum_{i=1}^r y_i)^2}{r} \quad (\text{eq. 3.24})$$

Os métodos de planejamento fatorial e de superfícies de resposta vêm sendo largamente explorados em estudos para reconhecimento do comportamento de variáveis em processos químicos e físico-químicos, bem como para a otimização de processos.

AHMADI *et al* (2005) estudaram o efeito da oxidação por Fenton em efluentes do processamento de óleo de oliva variando a relação entre reagentes, pH e a concentração do efluente em três níveis, apresentando como variáveis resposta a remoção de DQO, cor, fenóis e aromaticidade. Verificaram-se condições ótimas para pH e concentração oleosa em níveis intermediários (4 e 70%, respectivamente) e relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ no nível mais alto (8,33). O ajuste e controle de pH exerceram maior influência na remoção de DQO em comparação à remoção de fenóis. A capacidade de remoção de cor pelo reagente de Fenton mostrou-se pouco pronunciada.

Outro estudo interessante na otimização do processo Fenton refere-se ao tratamento de efluentes de um laboratório universitário, tendo como fatores a concentração de reagentes e pH, visando obter maior remoção de DQO com a mínima formação de lodo. Os resultados mostraram que a otimização da remoção de DQO levou simultaneamente à mínima formação de lodo (BENATTI *et al*, 2006).

Por fim, cita-se o estudo da utilização de lama vermelha, um resíduo do processo de produção de alumina, através de adsorção e como fonte de ferro para o reagente de Fenton na remoção de corantes em efluentes têxteis. Têm-se como variáveis nesse planejamento fatorial a massa de lama vermelha, agitação e tempo de contato com o resíduo. A agitação e a massa de lama vermelha utilizadas foram as variáveis que apresentaram maior influência sobre o processo (MOTTA *et al*, 2008).

O presente trabalho utiliza o planejamento fatorial principalmente como projeto experimental, visando à investigação da influência de cada fator em diferentes níveis sobre as variáveis resposta. Sua função é servir de subsídio para a seleção da melhor alternativa de tratamento do efluente, dentre as opções propostas e testadas. Não compreende, portanto, a exploração de novas alternativas de otimização do processo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 A indústria têxtil em estudo e seus efluentes

A indústria têxtil selecionada para este estudo é uma empresa de grande porte que situa-se no distrito de Justinópolis, em Ribeirão das Neves, Minas Gerais. Tal escolha foi baseada na grande disponibilidade da empresa em contribuir para a pesquisa e também em sua localização de fácil acesso.

De acordo com pesquisa realizada por OLIVEIRA (2005) e informações obtidas na própria empresa, a indústria têxtil em questão atualmente alcança uma produção mensal média de 400 toneladas de tecido acabado, operando continuamente em três turnos durante 24 horas diárias, com pausas apenas aos domingos, feriados e por um período de recesso de 15 dias entre os meses de dezembro e janeiro.

A empresa apresenta um consumo mensal médio total de água de 48,3 mil m³, possuindo duas fontes principais de provisão, cujas contribuições percentuais são exibidas na **Figura 4.1**.

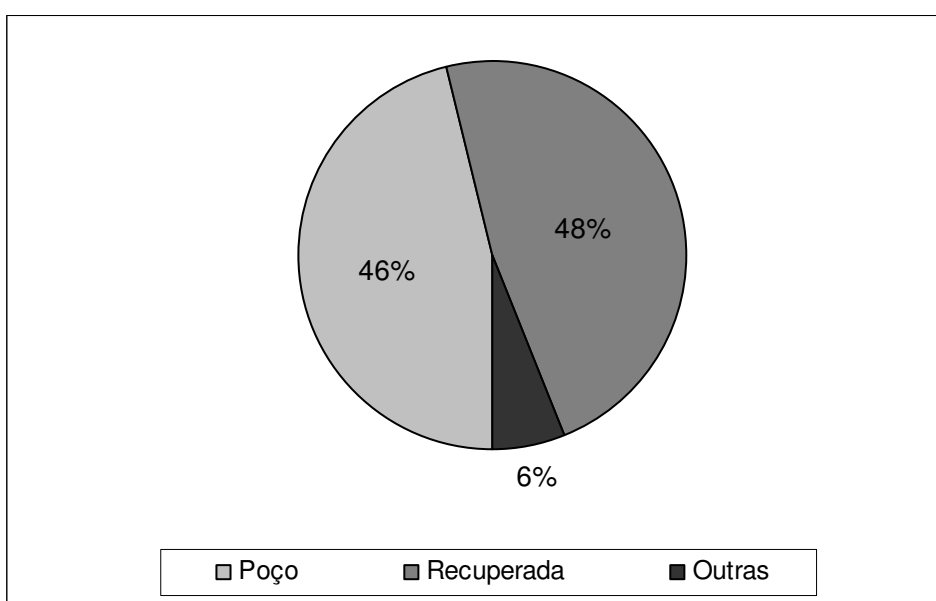


Figura 4.1: Contribuição das fontes de água no consumo da indústria têxtil em estudo

A “água limpa” (ou água do poço) é a água subterrânea extraída de quatro poços tubulares para ser usada no tingimento específico de tecidos claros. Sua utilização não se restringe apenas à produção, sendo também empregada nos setores de limpeza, refeitório, caldeira, irrigação e vestiário.

A “água industrial” (ou recuperada) é proveniente do tratamento de parte do efluente gerado na produção e sua utilização se reserva a tecidos de cores escuras, devido a sua qualidade inferior. Esta água, se utilizada na produção de tecidos de cores claras, gera manchas visíveis. Ainda sob este cuidado, sua utilização implica o uso de produtos auxiliares que dispersem as impurezas da água. É usada também no lavador de gases da caldeira, para irrigação e como água de resfriamento do trocador de calor.

Essas duas fontes de água, denominadas “águas de produção”, são armazenadas em tanques distintos e após passarem pelo processo de tingimento podem ter dois destinos de acordo com suas características: ou seguem para as lagoas de recuperação ou para a estação de tratamento de efluentes – ETEI – para descarte.

Existem duas lagoas de recuperação. A primeira recebe a água de produção que não possua alta concentração de produtos químicos, sabão ou cor escura. Periodicamente recebe também a contribuição da água do poço, que é adicionada para elevar o nível da lagoa em sua capacidade máxima e diluir a concentração total de sólidos e produtos químicos remanescentes.

Ainda nesta primeira lagoa, provida de dois misturadores, tem-se a adição de hipoclorito de sódio, para desinfecção. A água então passa por gravidade por um sistema simples de gradeamento e através de bombeamento é levada a três filtros de areia. Em seguida ela atravessa um último filtro de membranas para reter sólidos menores, estando finalmente apta a ser reutilizada na produção e ficando acumulada na segunda lagoa.

Já a água de produção que possua características de alta concentração de produtos químicos, espumas e corantes pesados é destinada à ETEI. O esgoto sanitário gerado pela empresa não é misturado a estes efluentes industriais. Existe uma fossa de armazenamento e a coleta do esgoto é realizada regularmente por uma empresa terceirizada.

A indústria trata seus efluentes para descarte através de uma estação convencional que inclui etapas de gradeamento, equalização, neutralização e sistema biológico de lodos ativados, composto por um reator de seção circular com 7 m de profundidade e cerca de 90 m de diâmetro. O aporte de oxigênio no sistema é efetuado por um compressor de 100 cv de potência e a recirculação do lodo é realizada por duas bombas submersas com 10 cv cada uma. A ETEI opera 24 horas por dia durante todos os dias do ano. A vazão média de lançamento de efluentes da ETEI é de 24,4 mil m³/mês.

Os efluentes são lançados no Ribeirão Areias, na bacia do Rio das Velhas. Conforme Deliberação Normativa nº 20/97 (COPAM, 1997), que dispõe sobre o enquadramento das águas da bacia hidrográfica do rio das Velhas, este corpo de água enquadra-se na classe 2 de águas doces estaduais.

A **Figura 4.2** apresenta um fluxograma simplificado das águas utilizadas no processo.

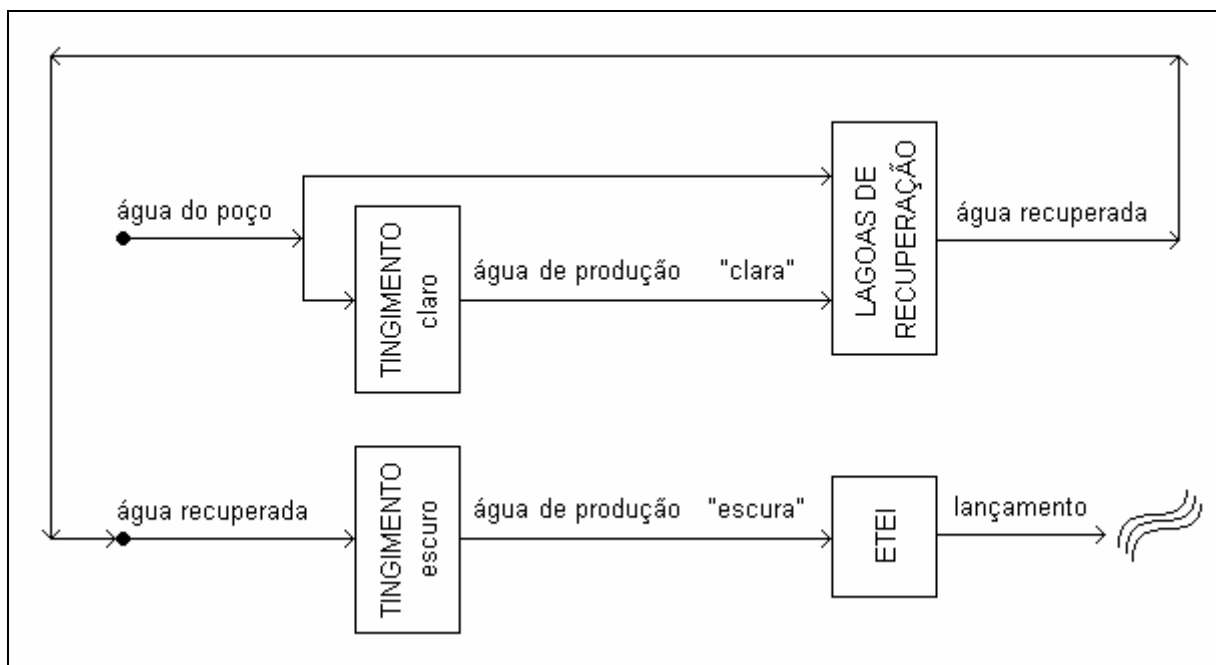


Figura 4.2: Fluxograma das águas utilizadas no processo de tingimento

O sistema de lodos ativados é muito utilizado e considerado eficaz na intenção de tratar o efluente têxtil, que geralmente alcança os padrões legais de lançamento. Entretanto, devido à menor disponibilidade de água e elevada demanda dessas indústrias, uma alternativa mais vantajosa seria melhorar a qualidade do efluente a partir de um tratamento adicional, de modo a elevar seu padrão de qualidade e possibilitar seu reúso (LIN & CHEN, 1997a).

Os efluentes gerados em indústrias têxteis geralmente se caracterizam pela extensa flutuação temporal em termos de quantidade e carga poluidora, dependendo da demanda dos clientes, do tipo de materiais manufaturados e da escala de produção (ALINSAFI *et al*, 2006). O estudo dos dados de monitoramento fornecidos pela empresa, relativos ao período de 2005 a 2008, confirma essa tendência. As **Figuras 4.3 e 4.4** e a **Tabela 4.1** apresentam, respectivamente, os tratamentos dos dados em forma gráfica e o resumo do tratamento estatístico descritivo realizado sobre os dados de monitoramento da demanda química de oxigênio – DQO – do efluente da ETEI no referido período.

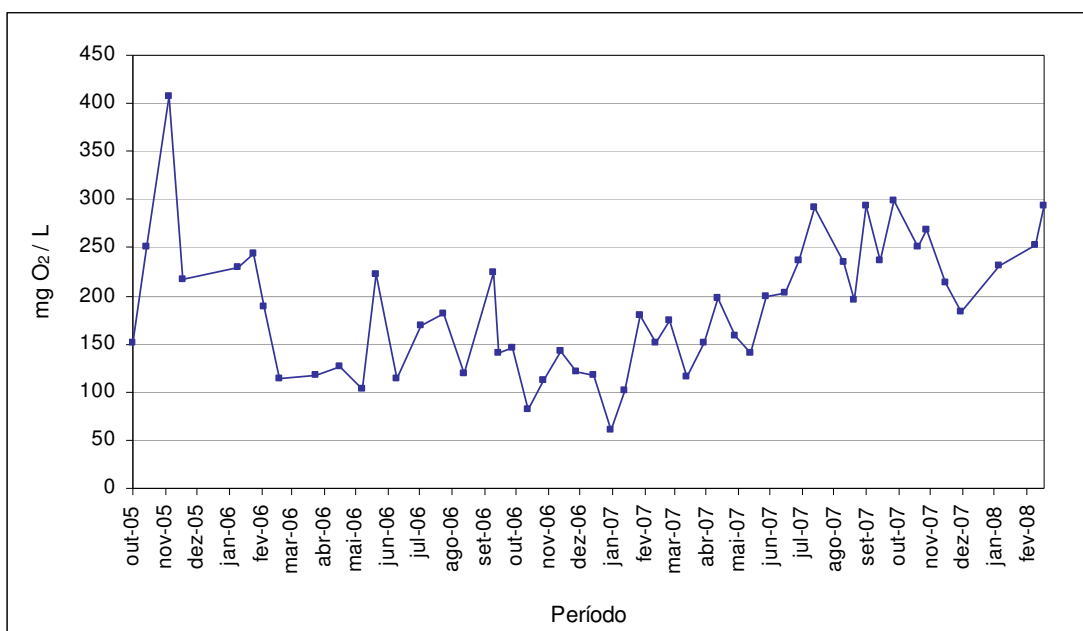


Figura 4.3: Diagrama de variação temporal da DQO à saída da ETEI – Período: 2005-2008 (dados de monitoramento fornecidos pela empresa)

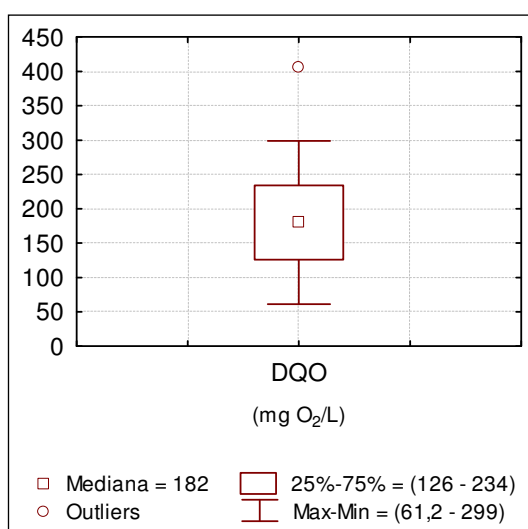


Figura 4.4: Box-plot dos dados de DQO à saída da ETEI - Período: 2005-2008

Tabela 4.1: Resumo do tratamento estatístico dos dados de monitoramento da DQO

N° de dados	50
Média	183
Mediana	182
Mínimo	61,2
Máximo	299
Desvio Padrão	61,4
Coefficiente Variação (C)	34%

Os dados apresentados exibem a notável variação típica da DQO do efluente da ETEI. Essa informação é necessária para se conhecer as características do efluente e o comportamento dos dados que serão o foco deste trabalho. A DQO é uma das principais variáveis abordadas nesta pesquisa e muitas das discussões apresentadas aqui se baseiam em sua quantificação. O tratamento estatístico de dados referentes ao monitoramento da DQO é peça fundamental na definição do número ótimo de amostras para que os testes e resultados apresentados neste estudo sejam representativos do sistema investigado.

4.2 Aspectos metodológicos

A **Figura 4.5** ilustra o plano metodológico utilizado nesta pesquisa. Cada uma das etapas e sub-etapas é descrita nos itens a seguir.

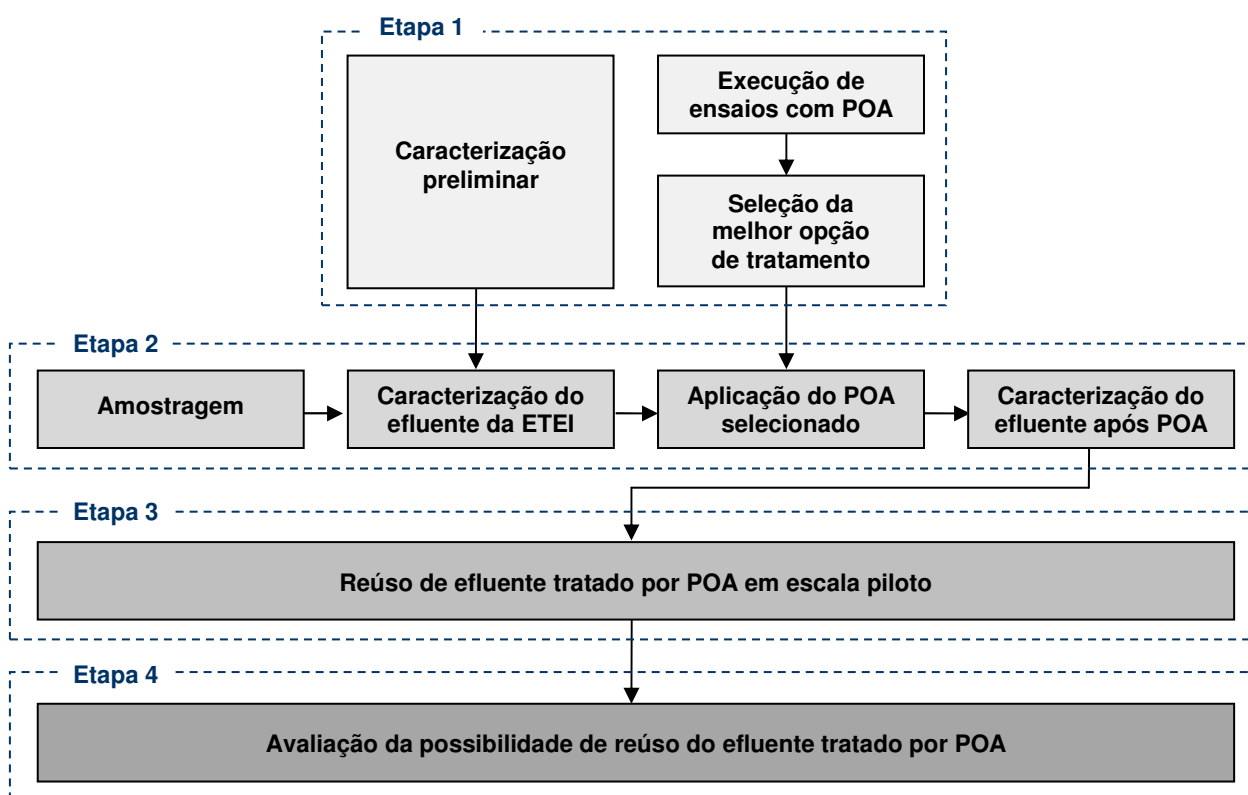


Figura 4.5: Fluxograma representativo da metodologia

4.3 Caracterização preliminar

Esta sub-etapa precede a caracterização do efluente da ETEI, visando ao reconhecimento de seus principais constituintes, à seleção de parâmetros e métodos analíticos e ao desenvolvimento de metodologias aplicáveis à sua caracterização a rigor.

A amostragem do efluente no estudo da caracterização preliminar compreendeu uma amostra composta de cinco frações de 1L coletadas diariamente no período de uma semana, à saída da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil.

As operações de coleta, preservação, armazenamento e transporte das amostras foram realizadas de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987): NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - e recomendações da Agência de Proteção Ambiental Americana – USEPA (1982).

A caracterização físico-química foi realizada por meio da análise de 16 parâmetros elegidos com base nas diretrizes de qualidade da água para uso em processos têxteis, conforme **Apêndice A**. A pré-caracterização também foi composta pela determinação da distribuição de massa molar do efluente da ETEI.

4.3.1 Caracterização físico-química

Na caracterização físico-química do efluente foram empregados os parâmetros e métodos de análise apresentados na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2: Relação de parâmetros físico-químicos e métodos analíticos utilizados

Parâmetro	Método analítico	Referência (APHA, 2005)
Demanda Química de Oxigênio - DQO	Colorimétrico, refluxo fechado	Standard Methods 5220 D
pH	Potenciométrico	Standard Methods 4500-H ⁺ B
Alcalinidade total	Titulometria potenciométrica	Standard Methods 2320 B
Dureza total	Titulométrico	Standard Methods 2340 C
Condutividade	Potenciométrico	Standard Methods 2510 B
Sólidos Dissolvidos Totais - SDT	Gravimétrico, secagem a 180 °C	Standard Methods 2540 C
Sólidos Suspensos Totais - SST	Gravimétrico, secagem a 103-105 °C	Standard Methods 2540 D
Turbidez	Nefelométrico	Standard Methods 2130 B
Nitrato	Colorimétrico (salicilato de sódio)	Rodier & Rodi, 1981
Nitrito	Colorimétrico	Standard Methods 4500-NO ₂ ⁻ B
Cloreto	Titulométrico	Standard Methods 4500-Cl ⁻ B
Sulfato	Turbidimétrico	Standard Methods 4500-SO ₄ ²⁻ E
Ferro total	Absorção atômica	Standard Methods 3111 C
Manganês total	Absorção atômica	Standard Methods 3111 C
Cobre total	Absorção atômica	Standard Methods 3111 C
Cor	Espectrofotométrico de varredura	De Mio & Campos, 1998

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG. As **Tabelas 4.3** e **4.4** listam os principais equipamentos e reagentes utilizados nas análises físico-químicas.

Tabela 4.3: Principais equipamentos utilizados nas análises e respectivas marcas e modelos

Equipamento	Marca/ Modelo	Equipamento	Marca/ Modelo
Absorção atômica	Perkin Elmer 3300	Chapa elétrica	LHG
Agitador magnético	Fisatom 752	Condutivímetro	Hach
Aparato de banho-maria	Marconi MA 156	Espectrofotômetro	Hach DR 2000
Balança analítica	Bel Eng. Mark 205 A	Estufa	Fanem Retilinea
Bloco digestor de DQO	Merck TR 420	Medidor de pH	Hach EC10
Bomba a vácuo	Millipore	Turbidímetro	Hach 2100 AN

Tabela 4.4: Principais reagentes utilizados nas análises e respectivas marcas

Reagente	Marca	Reagente	Marca
Acetato de sódio trihidratado	Reagen	Hidrogenoftalato de potássio	Merck
Ácido acético glacial	Merck	Hidróxido de amônio	Merck
Ácido fosfórico	Synth	Hidróxido de sódio	Vetec
Ácido nítrico	Quimex	N-(1-naftil)-etilenodiamina	Merck
Ácido sulfúrico	Quimex	Nitrato de mercúrio	Merck
Azul de bromofenol	Merck	Nitrato de potássio	Merck
Carvão ativado	Synth	Oxalato de sódio	Vetec
Cloreto de amônio	Grupo Química	Permanganato de potássio	Merck
Cloreto de bário	Orbeco-Hellige	Salicilato de sódio	Reagen
Cloreto de magnésio hexahidratado	Synth	Sulfanilamida	Synth
Cloreto de sódio	Vetec	Sulfato de magnésio heptahidratado	Merck
Dicromato de potássio	Merck	Sulfato mercúrico	Synth
Difenilcarbazona	Merck	Sulfato de prata	Synth
EDTA de sódio dihidratado	Merck	Sulfato de sódio anidro	Reagen
Eriocromo black T	Merck	Tartarato de sódio e potássio	Vetec

4.3.2 Determinação da distribuição de massa molar

4.3.2.1 Pré-filtração da amostra

Devido a presença de materiais em suspensão, a amostra foi previamente submetida a uma filtração a vácuo utilizando-se filtro de fibra de vidro com porosidade de 1,5 μm (Whatman 934-AH) e bomba a vácuo (Millipore).

4.3.2.2 Ultrafiltração da amostra

Nesta fase, foram utilizadas célula de ultrafiltração (Amicon, modelo 8400), **Figura 4.6**, e membranas (Millipore, série PL) com porosidade nominal de 1, 10 e 100 kDa. Também fez-se uso de agitador magnético (Fisatom 752), cilindro de gás N_2 industrial (Air Products) e regulador de pressão (SM). A operação de ultrafiltração foi conduzida em paralelo, ou seja, a amostra submetida à pré-filtração foi dividida em três alíquotas de igual volume e cada alíquota foi destinada a uma membrana. O procedimento descrito a seguir foi repetido para cada membrana.

Em uma proveta, foram medidos 200 mL da amostra e o conteúdo foi transferido para a célula de ultrafiltração, pressurizada com gás N_2 industrial, de acordo com as faixas de pressão pré-determinadas pelo fabricante para cada membrana (**Tabela 4.5**), e mantida sob agitação magnética.

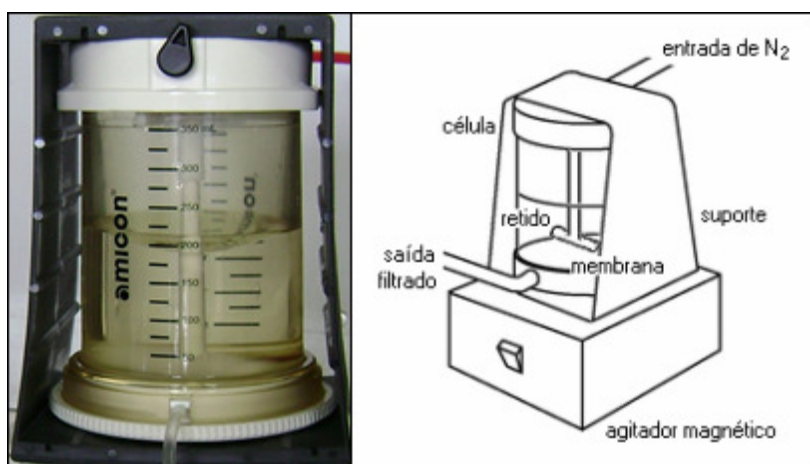


Tabela 4.5:
Pressões utilizadas para cada membrana

Membrana	Pressão
1 kDa	200 kPa
10 kDa	200 kPa
100 kDa	50 kPa

Figura 4.6: Célula Amicon 8400 e seu esquema de operação

Quando o volume na célula atingiu 50 mL, despressurizou-se o sistema e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Em seguida, a célula foi aberta e o volume completado com água deionizada até 200 mL. O sistema foi novamente pressurizado e a agitação magnética permaneceu durante toda a ultrafiltração.

Assim que o volume na célula alcançou uma marca perceptivelmente inferior a 50 mL, a célula foi despressurizada e a agitação magnética mantida por mais 10 minutos. Finalmente, transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, cujo volume foi aferido com água deionizada.

O procedimento de ultrafiltração é ilustrado pela **Figura 4.7**.

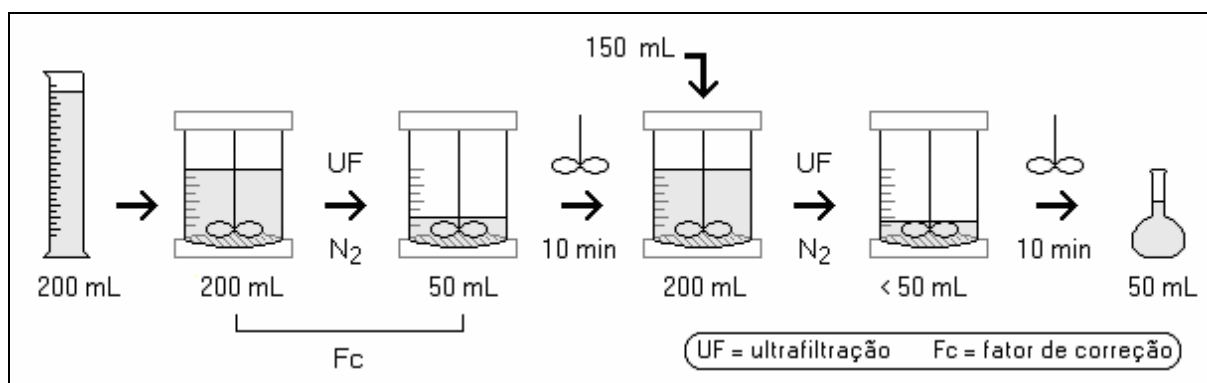


Figura 4.7: Etapas do procedimento de operação da ultrafiltração da amostra

4.3.2.3 Análise da DQO das frações retidas

Foram retiradas alíquotas das amostras de cada balão resultante das operações de ultrafiltração com as membranas de 1, 10 e 100 kDa, além da amostra derivada da microfiltração a vácuo. Cada uma dessas quatro alíquotas foi submetida à análise de DQO pelo método colorimétrico, refluxo fechado (APHA, 2005).

4.3.2.4 Cálculo da DQO

O balanço de massa para obtenção das frações de DQO é dado pelas **Equações 4.1 a 4.4**.

$$\text{DQO (1,5 } \mu\text{m} > \text{ fração} > 100 \text{ kDa)} = \text{DQO}_{\text{UF 100}} \times \frac{1}{F_c} \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$\text{DQO (100 kDa} > \text{ fração} > 10 \text{ kDa)} = (\text{DQO}_{\text{UF 10}} - \text{DQO}_{\text{UF 100}}) \times \frac{1}{F_c} \quad (\text{eq. 4.2})$$

$$\text{DQO (10 kDa} > \text{ fração} > 1 \text{ kDa)} = (\text{DQO}_{\text{UF 1}} - \text{DQO}_{\text{UF 10}}) \times \frac{1}{F_c} \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$\text{DQO (fração} < 1 \text{ kDa)} = \text{DQO}_{\text{MF 1,5}} - \text{DQO}_{\text{UF 1}} \times \frac{1}{F_c} \quad (\text{eq. 4.4})$$

nas quais:

$\text{DQO}_{\text{UF 100}}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 100 kDa, em mg/L

$\text{DQO}_{\text{UF 10}}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 10 kDa, em mg/L

$\text{DQO}_{\text{UF 1}}$ = DQO da alíquota retida pela membrana de 1 kDa, em mg/L

$\text{DQO}_{\text{MF 1,5}}$ = DQO da alíquota permeada pelo filtro de 1,5 μm , em mg/L

V = volume inicial de amostra = 200 mL

v = volume final de amostra = 50 mL

F_c = fator de correção (concentração) = $\frac{V}{v} = \frac{200 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 4$

4.4 Execução de ensaios com POA

A amostragem no estudo dos processos oxidativos avançados compreendeu três amostras compostas de cinco frações de 5L coletadas diariamente no período de uma semana, à saída da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil, respeitando as normas de coleta, preservação, armazenamento e transporte de efluentes. Cada amostra destinou-se a um POA.

A aplicação de POA ao efluente têxtil foi executada em batelada, seguindo três linhas diferentes: Fenton homogêneo, foto-Fenton e peroxidação assistida por radiação ultravioleta. Tais tratamentos foram aplicados diretamente ao efluente da ETEI, sendo realizados ensaios em duplicata. Certas condições de operação foram mantidas fixas em todos os experimentos: pH, temperatura, velocidade de agitação e tempo máximo de reação.

A DQO das amostras foi determinada anteriormente a sua submissão ao processo. A partir da DQO inicial foram estipuladas variações sobre as quantidades iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} utilizadas nos processos, de modo que cada um dos dois fatores, as relações $[H_2O_2]/DQO$ e $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, percorresse três níveis de concentração (baixo, médio e alto). Dessa forma, foram realizados 9 experimentos com Fenton e 9 experimentos com foto-Fenton, **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6: Resumo do planejamento fatorial 3^2 para os experimentos Fenton e foto-Fenton

	Fatores	Níveis			Número de experimentos
		-1	0	+1	
A	$[H_2O_2]/DQO$	0,5	1	2	$N = (\text{níveis})^{(\text{fatores})}$
B	$[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$	0,25	0,5	1	$N = 3^2 = 9$

Os experimentos com peroxidação/UV não seguiram o planejamento fatorial, já que nesse caso tem-se apenas um fator, $[H_2O_2]/DQO$, e experimentou-se também a condução do processo a pH bruto (neutro), totalizando 6 experimentos. Utilizou-se radiação UV a 254 nm, nos casos em que foi aplicada.

Ao final de todos os experimentos foram determinadas a concentração de peróxido residual e a DQO das amostras de efluente tratadas por POA. A determinação de peróxido residual se fez por titulação, através do método iodométrico (US PEROXID, 2008). Os reagentes utilizados nesta análise são apresentados na **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7: Reagentes utilizados na determinação de peróxido de hidrogênio e respectivas marcas

Reagente	Marca	Reagente	Marca
Ácido sulfúrico	Quimex	Molibdato de amônio	Merck
Amido solúvel	Merck	Nitrato de amônio	Reagen
Carbonato de sódio anidro	Synth	Permanganato de potássio	Reagen
Iodeto de potássio	Merck	Tiosulfato de sódio pentahidratado	Reagen

O peróxido de hidrogênio, por ser um agente oxidante mais fraco que o cromo hexavalente, atua como redutor na reação de oxi-redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , provocando uma interferência positiva na determinação da DQO. Por isso, a DQO foi mensurada pelo método colorimétrico, refluxo fechado (APHA, 2005), após pré-tratamento das amostras com uma solução de enzima catalase (Sigma) em tampão de fosfato, à base de fosfato de potássio monobásico (Merck) e fosfato de sódio dibásico dodecahidratado (Reagen). A catalase é capaz de remover a interferência causada pela presença de peróxido residual, decompondo-o em água e oxigênio.

Todos os experimentos foram realizados no laboratório do DESA, na Escola de Engenharia da UFMG. Os procedimentos detalhados dos experimentos são descritos a seguir.

4.4.1 Fenton homogêneo

Utilizou-se reagente de Fenton, à base de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso heptahidratado, ambos do fabricante Merck. Para acidificação e neutralização das amostras, foram utilizados ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, marca Synth e Merck, respectivamente.

Após determinação da DQO de uma amostra do efluente da ETEI, transferiu-se para 9 béqueres envoltos por papel alumínio, de forma a evitar interferências causadas pela luz, um volume de 1000 mL da amostra, que foi acidificada até pH 3, seguida de adição de solução aquosa de sulfato ferroso 50 g/L e de solução de peróxido de hidrogênio 55 g/L em volumes suficientes para que fossem estabelecidas as relações mássicas determinadas pela matriz de planejamento fatorial apresentada na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8: Matriz de planejamento fatorial 3^2

Experimento	Relação	Fatores	
	DQO/[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]/DQO	[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]
1	8:4:1	0,5	0,25
2	4:2:1	0,5	0,5
3	2:1:1	0,5	1
4	4:4:1	1	0,25
5	2:2:1	1	0,5
6	1:1:1	1	1
7	2:4:1	2	0,25
8	1:2:1	2	0,5
9	1:2:2	2	1

Também foram conduzidos mais 3 experimentos denominados “brancos” para controle do processo, em que a relação mássica do experimento central (2:2:1) foi modificada pela omissão alternada de cada um dos componentes: DQO, H₂O₂ ou Fe²⁺, conforme **Tabela 4.9**. No experimento B3 o efluente foi substituído por água deionizada para simular DQO zero.

Tabela 4.9: Brancos de controle

Experimento	Relação
	DQO/[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]
B1	2:2:0
B2	2:0:1
B3	0:2:1

Utilizando-se aparelho *jar-test* (PoliControl, modelo Floc Control II), o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 120 minutos, a 100 rpm, e temperatura de aproximadamente 25°C. Em seguida, promoveu-se a neutralização das soluções contidas nos béqueres e posterior decantação do lodo formado. Finalmente, foram determinadas a concentração de peróxido residual e a DQO das amostras obtidas. A **Figura 4.8** apresenta parte do sistema montado para a execução dos ensaios.

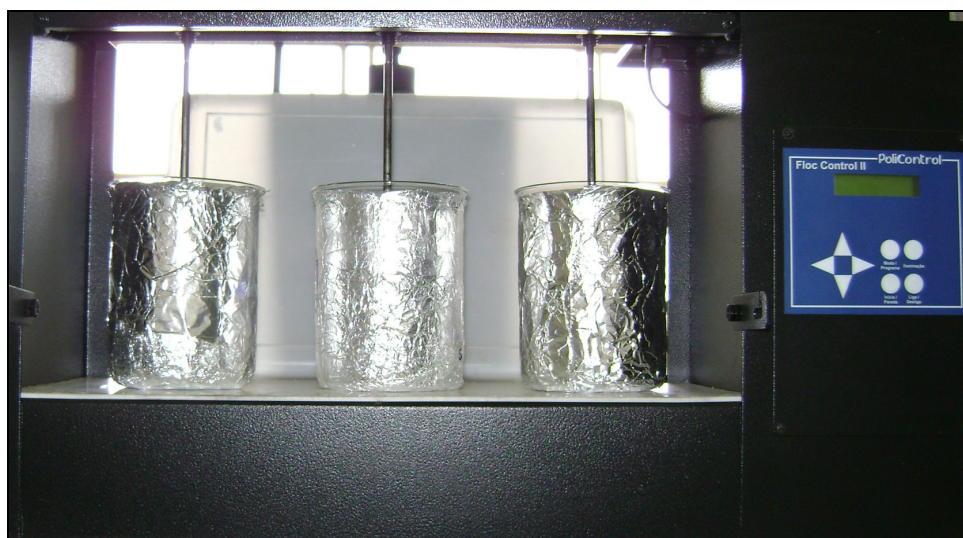


Figura 4.8: Montagem em *jar-test* utilizada nos experimentos com Fenton homogêneo

4.4.2 Foto-Fenton

O mesmo procedimento descrito para o Fenton homogêneo foi seguido nos experimentos empregando foto-Fenton. A matriz de planejamento fatorial (**Tabela 4.8**) e os brancos de controle (**Tabela 4.9**) também são aplicáveis aos experimentos com foto-Fenton. No entanto, ao invés do aparelho de *jar-test*, foi utilizado um foto-reator construído em PVC provido de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W que emite radiação ultravioleta na faixa de 254 nm.

O foto-reator é equipado com um sistema de refrigeração líquida que possibilita a circulação de água fria em torno do recipiente de vidro que contém a mistura de reação, evitando assim o aumento excessivo da temperatura do sistema, que pode ser monitorada com um controle de temperatura adaptado ao refrigerador. A temperatura foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ nos experimentos.

A agitação da mistura é feita pela inserção de uma barra magnética no interior do recipiente e a utilização de agitador magnético (Fisatom 752) posicionado sob o reator, e ajustado de forma que a velocidade de agitação seja mantida constante. Foi utilizada agitação de 100 rpm.

O tempo de reação foi considerado suficiente para cada experimento a partir do momento em que fosse verificada a ausência de peróxido residual no meio reacional. Para tanto, alíquotas foram retiradas e analisadas a cada 30 minutos e esse intervalo de tempo foi ampliado ou reduzido de acordo com a concentração obtida na última medida. Os ensaios para os quais não houve total consumo do peróxido foram conduzidos até o limite de 120 minutos.

Ao final de cada experimento, promoveu-se a neutralização das soluções contidas nos béqueres e posterior decantação do lodo formado. Em seguida foi determinada a DQO das amostras obtidas.

As **Figuras 4.9 e 4.10** apresentam o foto-reator utilizado neste procedimento.

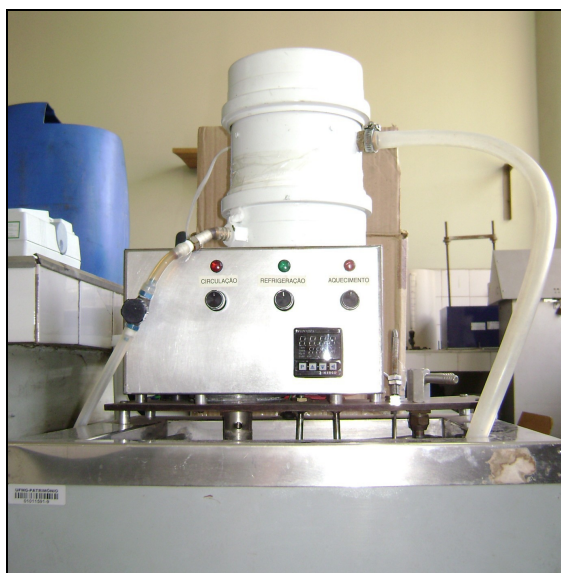


Figura 4.9: Foto-reator utilizado nos ensaios

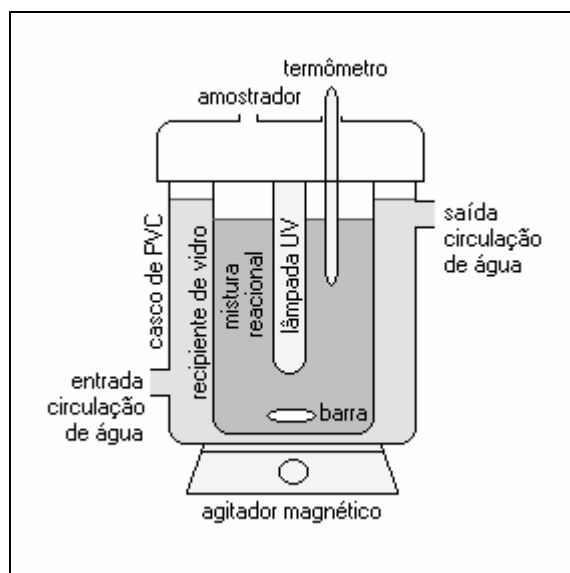


Figura 4.10: Esquema do foto-reator

4.4.3 Peroxidação/UV

Nesta fase foram utilizados foto-reator e agitador magnético, e os reagentes peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, cujas marcas já foram citadas anteriormente.

No processo de peroxidação assistida por radiação ultravioleta os experimentos seguiram um planejamento diferente. Devido à ausência de Fe^{2+} , há somente um fator a ser modificado, a relação $[H_2O_2]/DQO$. A título de curiosidade, foi experimentada também a condução de experimentos ao pH bruto da amostra de efluente ($pH \approx 7$). Dessa forma, foram realizados 6 experimentos. A matriz de planejamento para o processo peroxidação/UV é apresentada na **Tabela 4.10**.

Tabela 4.10: Matriz de planejamento para o processo peroxidação/UV

Experimento	Relação		Fatores
	DQO/[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]/DQO	pH
1	2:1	0,5	3
2	2:1	0,5	7
3	1:1	1	3
4	1:1	1	7
5	1:2	2	3
6	1:2	2	7

Foi empregado apenas um branco de controle, no qual foi utilizada água deionizada em substituição ao efluente. A concentração de peróxido seguiu a razão mássica 1:1 em relação à DQO do efluente e o experimento foi conduzido em pH 3.

Da mesma forma que nos processos Fenton homogêneo e foto-Fenton, em todos os experimentos a temperatura foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e foi utilizada agitação de 100 rpm. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada durante os ensaios a cada 30 minutos para determinação do tempo de reação até o limite de 120 minutos. Ao final de cada experimento, promoveu-se a neutralização das soluções que haviam sido acidificadas e em seguida foi determinada a DQO das amostras obtidas.

4.5 Seleção da melhor opção de tratamento

A degradação produzida sobre as amostras por cada ensaio foi acompanhada pelo monitoramento da DQO ao final de cada processo e pela determinação da concentração de peróxido residual. A partir dos resultados alcançados, foi efetuada uma comparação entre as técnicas e condições empregadas, para definição da melhor alternativa na obtenção de efluente com maior degradação em termos de DQO e menor quantidade de peróxido residual.

Essa avaliação foi feita com subsídio do cálculo dos efeitos principais e de interação através da análise de variância, utilizando o *software* Excel e, ainda, do ajuste a modelos de regressão e superfícies de resposta pelo método dos mínimos quadrados, com apoio dos *softwares* Matlab e Statistica.

Para comprovação prática dos resultados, foram conduzidos mais 3 experimentos com a melhor alternativa de cada processo (Fenton, foto-Fenton e peroxidação/UV). Os testes foram realizados com uma única amostra composta de cinco frações de 1L coletadas diariamente no período de uma semana para evitar possíveis interferências ocasionadas pela variação entre amostras.

4.6 Amostragem

O efluente utilizado para a execução dos experimentos foi coletado à saída da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil. A frequência de coleta do efluente em estudo foi definida de acordo com a demanda dos ensaios a serem realizados, de forma que abrangesse os períodos seco e chuvoso. O volume de amostra considerado adequado para a execução dos ensaios necessários foi de 4L em cada campanha.

Para que as amostras coletadas fossem representativas do efluente, realizou-se um cálculo prévio para determinação do número de amostras, utilizando-se o coeficiente de variação da DQO obtido do monitoramento de 2005 a 2008 ($C = 34\%$, conforme **Tabela 4.1**), considerando-se um nível de confiança de 90%, um erro admissível E de 20%, e partindo-se de um tamanho amostral n_0 igual a 30. Nessas condições, utilizando a **Equação 3.14**, estima-se que um total de 10 amostras simples seja suficiente para a validação do experimento, de acordo com a **Tabela 4.11**.

Tabela 4.11: Dados para o cálculo do número de amostras

Iteração	Nível de confiança	α	n_0	gl	$t_{\alpha;gl}$	C	E	n	n_0
1	90	0,10	30	29	1,69913	34	20	8,3	9
2	90	0,10	9	8	1,85955	34	20	10,0	10
3	90	0,10	10	9	1,83311	34	20	9,7	10

As operações de coleta, preservação, armazenamento e transporte das amostras foram realizadas de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987): NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - e recomendações da Agência de Proteção Ambiental Americana - USEPA (1982).

4.7 Caracterização do efluente da ETEI - Aplicação do POA selecionado - Caracterização do efluente após POA

Foram realizadas 10 campanhas. Os procedimentos descritos a seguir foram executados do início ao fim para cada uma das amostras coletadas, e foram repetidos para as amostras seguintes, à medida que fossem concluídas todas as fases para cada campanha.

Inicialmente, cada amostra foi dividida em duas partes iguais de 2L. Metade do efluente foi destinado à sua caracterização, na qual realizaram-se os mesmos testes utilizados na caracterização preliminar do efluente, considerando-se as adaptações necessárias identificadas na sub-etapa de pré-caracterização, apresentadas adiante na discussão dos resultados.

A outra metade foi destinada à aplicação do POA selecionado e em seguida passou por nova caracterização, a fim de verificar os efeitos produzidos pelo tratamento complementar proposto.

Como poderá ser verificado posteriormente, no capítulo de resultados e discussão, o processo que apresentou melhores respostas aos testes de tratamento do efluente e, conseqüentemente, foi selecionado para aplicação nesta pesquisa, foi o Fenton homogêneo empregado na proporção 1:2:2 em relação a DQO/[H₂O₂]/[Fe²⁺].

Dessa forma, o efluente recebeu tratamento proposto, seguindo os mesmos cuidados conferidos na etapa de testes. Após determinação da DQO da amostra de efluente da ETEI, transferiu-se para um béquer envolto por papel alumínio um volume de 2000 mL da amostra, que foi acidificada até pH 3 com ácido sulfúrico, seguida de adição de solução aquosa de sulfato ferroso 50 g/L e de solução de peróxido de hidrogênio 55 g/L em volumes suficientes para que fosse estabelecida a relação mássica 1:2:2. O sistema foi mantido em aparelho *jar-test* sob agitação mecânica por 120 minutos, a 100 rpm, e temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se à neutralização da solução contida no béquer com hidróxido de sódio e posterior decantação do lodo formado.

Por fim, o efluente tratado foi submetido a uma nova caracterização, utilizando-se os mesmos procedimentos aplicados na caracterização do efluente da ETEI, na fase anterior ao tratamento complementar. Também foi verificada a concentração de peróxido residual na amostra. O lodo formado foi separado e disposto em provetas, onde permaneceu decantando por 72 horas para medição de seu volume. O lodo ainda foi seco em cadinho de porcelana, em banho-maria, seguido de estufa, a temperatura de 100°C por uma hora e ao final teve sua massa pesada.

4.8 Reúso de efluente tratado por POA em escala piloto

A técnica selecionada foi utilizada na produção de uma amostra de efluente tratado por POA que foi fornecida à indústria têxtil, onde testes de reúso foram realizados na produção de tecidos, em escala piloto, para verificação da possibilidade de tratamento sugerido, através da análise de impactos sobre o produto final.

Para tanto, tomou-se nova amostra do efluente da ETEI, de volume igual a 2L, que foi submetida a tratamento complementar nas mesmas condições aplicadas às amostras na etapa anterior. Essa amostra tratada foi levada ao laboratório da indústria têxtil, e foi utilizada na simulação do tingimento de tecidos, em equipamentos específicos (Aponus e Rápido Eletrotex),

Figura 4.11.

Esses equipamentos são repletos de água ou glicerina e possuem encaixes para acomodação de pequenos cilindros metálicos que são preenchidos com tecido, água, corantes e demais produtos químicos utilizados no processo, e são capazes de alcançar as temperaturas utilizadas nas operações de tingimento de tecidos.



Figura 4.11: Equipamentos utilizados na simulação de tingimento

Experimentou-se o tingimento de tecido cru tipo viscocrepe, composto de viscose e algodão, que corresponde a 42% da atual produção industrial, utilizando-se corantes reativos polifuncionais. Foram reproduzidas três cores do catálogo da empresa: branco, rosa 514 e cinza 68.

As **Tabelas 4.12** e **4.13** apresentam, respectivamente, os produtos utilizados no tingimento branco e nos tingimentos rosa e cinza, seguidos de sua função.

Tabela 4.12: Produtos utilizados no tingimento branco

Produto	Função	Produto	Função
Blancolux TH4C	Corante ótico	Sidertex DT 327	Detergente/ umectante
Barrilha	Álcali	Sidertex EZ 174	Estabilizador de peróxido
Peróxido de hidrogênio	Alvejante	Sidertex SQ 70	Seqüestrante (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu)

Tabela 4.13: Produtos utilizados nos tingimentos rosa e cinza

Produto	Função	Produto	Função
Amarelo Sidercron PF4GL	Corante (rosa)	Cloreto de sódio	Transporte de corante
Vermelho Sidercron PF3B NG	Corante (rosa)	Sidertex AL 80	Álcali líquido
Amarelo Polyfix MFR	Corante (cinza)	Sidertex DS 209	Dispersante/ complexante (Ca, Mg)
Azul Polyfix MF RC	Corante (cinza)	Sidertex DT 327	Detergente/ umectante
Vermelho Polyfix MFD	Corante (cinza)		

No tingimento branco, todos os produtos foram dosados de acordo com a formulação da cor e dissolvidos em 100 mL de água. Uma amostra de 10 g foi recortada do tecido e colocada, juntamente com a solução de tingimento, dentro de um cilindro metálico que foi mantido em agitação no equipamento por 30 minutos, a uma temperatura de 95°C.

Nos tingimentos rosa e cinza, foram dissolvidos em 100 mL de água todos os produtos de acordo com a dosagem recomendada pela formulação das cores e dispostos nos cilindros juntamente com as amostras de tecido de 10 g cada uma. Os cilindros permaneceram no equipamento sob agitação por 20 minutos a 60°C. O processo foi então interrompido para adição de mais álcali à solução e seguiu por mais 20 minutos a 60°C, sob agitação.

Para o tecido de cor branca, foram conduzidos testes com a “água limpa” e com o efluente tratado por POA. Já para o tingimento com as cores rosa e cinza, foram utilizados ora a “água industrial”, ora o efluente tratado. Após o tingimento, as amostras de tecido foram lavadas e secas em secadora de roupas (Enxuta).

Os tecidos de mesma cor foram submetidos a comparação visual, realizada por técnicos da indústria, para verificação da ocorrência de descolorações, manchas, ou diferenças de coloração de uma amostra para outra, de acordo com o procedimento padrão da empresa para aceitação de tecidos tingidos.

4.9 Avaliação da possibilidade de reúso do efluente tratado por POA

A avaliação se deu pela comparação entre a qualidade do efluente antes e após intervenção do tratamento proposto, e também pelo confronto com as diretrizes de qualidade da água para uso industrial têxtil, dispostas no **Apêndice A**.

Para aproximação à realidade experimentada pela empresa, a qualidade do efluente tratado também foi comparada à qualidade das águas regularmente utilizadas no processo industrial. Foram tomadas amostras da “água industrial” e da “água limpa”, em uma única coleta, para avaliação geral de sua qualidade. Todos os parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do efluente foram aplicados às amostras. A avaliação da distribuição de massa molar não foi realizada para as águas “limpa” e “industrial”, pois essa ferramenta objetiva apenas avaliar a degradação de matéria orgânica produzida no efluente após o tratamento.

Os resultados dos testes de reúso realizados na fábrica também serviram como base para a decisão acerca da aceitação do efluente tratado para reúso industrial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização preliminar

Os resultados da caracterização físico-química preliminar, referentes à análise única de uma amostra composta, são apresentados na **Tabela 5.1**. Observa-se que com exceção de pH, turbidez e ferro, que se enquadram em pelo menos um dos valores limites apresentados no **Apêndice A**, os demais parâmetros ultrapassam todas as diretrizes de qualidade, indicando a impropriedade para reúso do efluente sem tratamento complementar, fato que é evidenciado pela **Figura 5.1**, que apresenta a aparência da amostra coletada à saída da ETEI. A forte tonalidade marrom e a presença de grande quantidade visível de sólidos suspensos obviamente excluem a possibilidade de utilização deste efluente de forma direta na produção têxtil.

Todos os parâmetros selecionados para a caracterização manifestam-se de forma relevante e por isso devem ser mantidos na caracterização anterior e posterior ao tratamento complementar. As metodologias propostas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), da forma como utilizadas, mostraram-se adequadas para a determinação dos parâmetros DQO, pH, alcalinidade, dureza, condutividade, sólidos, turbidez, nitrito, cloreto, sulfato, ferro e manganês. Nota-se que o limite de detecção para a determinação de cobre não foi suficiente para a avaliação de sua influência sobre a qualidade do efluente, sendo necessário o ajuste da concentração da amostra submetida à análise. Para a quantificação de nitrato, o método descrito por RODIER & RODI (1981) mostrou-se adequado.

Tabela 5.1: Resultados da caracterização físico-química do efluente da ETEI

Parâmetro	Unidade	Resultado
DQO	mgO ₂ /L	195
pH	-	7,7
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	368
Dureza	mgCaCO ₃ /L	105
Condutividade	mS/cm	6,9
SDT	mg/L	4220
SST	mg/L	31
Turbidez	UNT	11
Nitrato	mg/L	3,1
Nitrito	mg/L	0,65
Cloreto	mg/L	1856
Sulfato	mg/L	267
Ferro	mg/L	0,29
Manganês	mg/L	0,15
Cobre	mg/L	<0,05



Figura 5.1: Efluente da ETEI

Em adaptação ao método espectrofotométrico proposto por DE MIO & CAMPOS (1998), para determinação de cor em efluentes têxteis, a cor do efluente foi mensurada por absorvância utilizando-se varredura do espectro na faixa de 300 a 900 nm. O espectro de absorção obtido, apresentado na **Figura 5.2**, revela que a partir de aproximadamente 700 nm não há variação da absorvância observada. Dessa forma, definiu-se que para a determinação de cor, neste estudo, a varredura do espectro restringe-se à faixa de 300 a 700 nm.

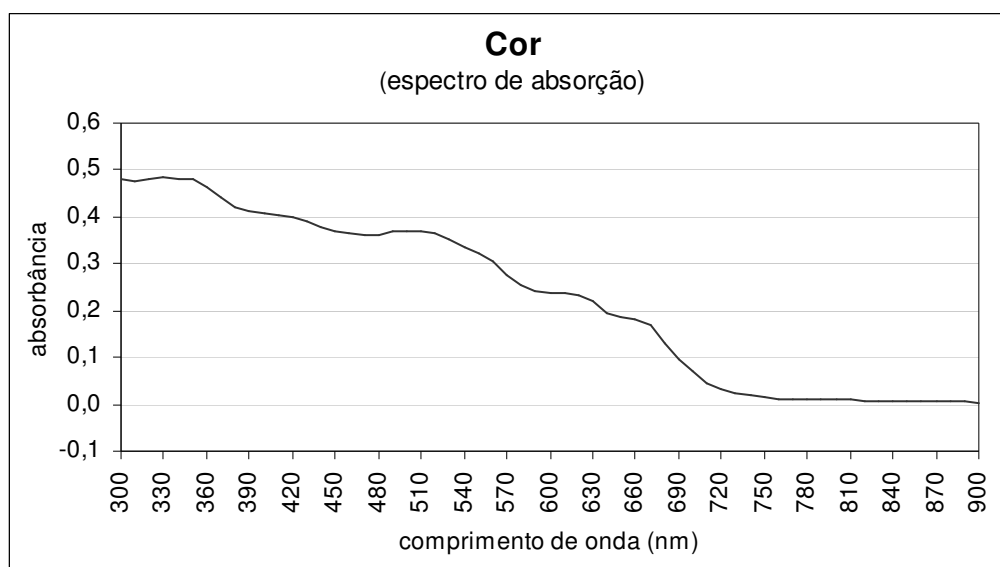


Figura 5.2: Determinação da cor do efluente da ETEI

O fracionamento da DQO do efluente pôde ser determinado pela metodologia proposta e apresenta-se nos gráficos ilustrados pelas **Figuras 5.3** e **5.4** que exibem, respectivamente, a contribuição percentual de partículas de diferentes tamanhos para a DQO do efluente da ETEI e o perfil da distribuição da DQO por faixas de tamanho de partículas.

Como pode ser observado nesta caracterização preliminar, o efluente em estudo apresenta um perfil composto de três picos: material em suspensão ($>1500\text{nm}$), correspondendo a 17% da DQO, colóides na faixa de 5-13nm, responsáveis por 20% da DQO e, de forma predominante, as substâncias solúveis ($<2\text{nm}$), que respondem por 44% da carga orgânica do efluente à saída da ETEI. Os restantes 19% da DQO são bem distribuídos entre os demais sólidos na faixa coloidal.

O perfil da distribuição da DQO obtido para o efluente da ETEI da indústria têxtil em estudo não se assemelha ao resultado apresentado por DULEKGURGEN *et al* (2006), exceto pela forte influência que a presença de matéria solúvel ($<2\text{nm}$) exerce sobre a DQO.

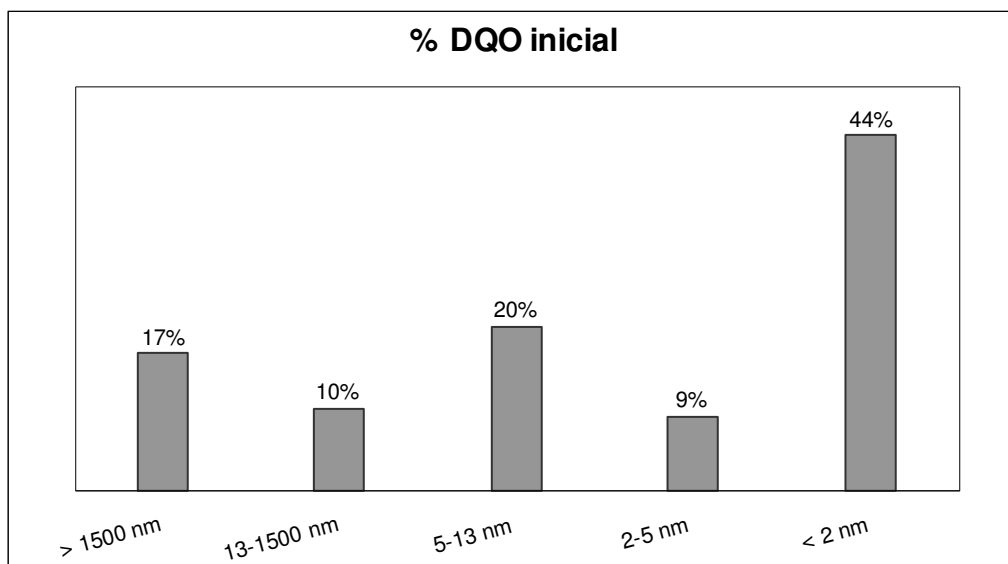


Figura 5.3: Distribuição de massa molar do efluente da ETEI em porcentagem da DQO inicial

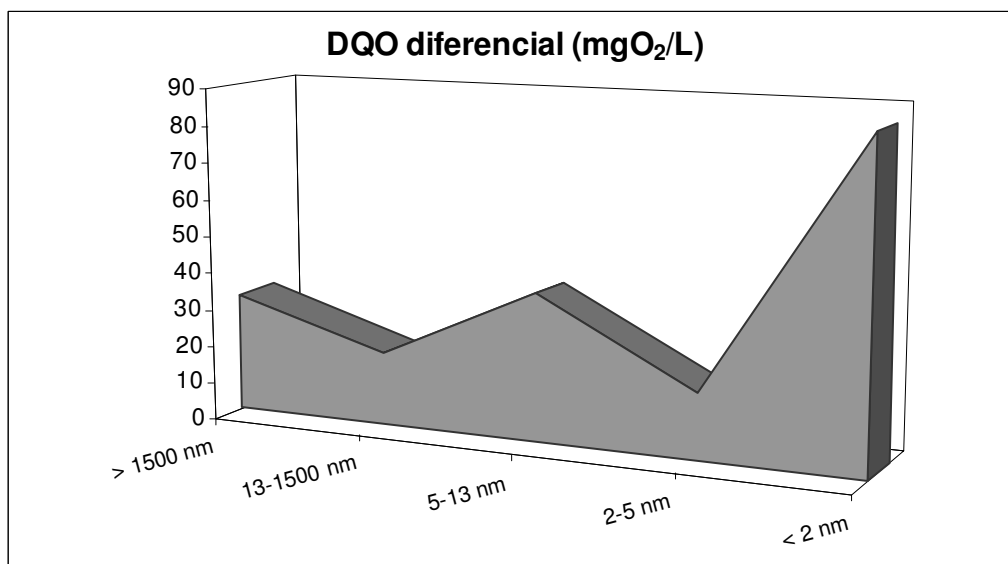


Figura 5.4: Distribuição de massa molar do efluente da ETEI em termos de DQO diferencial

5.2 Seleção da melhor opção de tratamento

Os resultados obtidos pelos ensaios com os três processos experimentados, bem como os brancos de controle, apresentam-se nas **Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4**. As variáveis resposta monitoradas foram a redução da DQO e a concentração de peróxido residual, em valores percentuais, relativos à DQO inicial e à concentração de peróxido utilizada em cada ensaio. Para os processos foto-Fenton e peroxidação/UV tem-se também como variável resposta o tempo total de reação.

Tabela 5.2: Resultados dos ensaios com Fenton homogêneo

Experimento	Relação DQO/[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Fatores		Variáveis resposta	
		[H ₂ O ₂]/DQO	[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]	Redução DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (%)
1	8:4:1	0,5	0,25	45	67
2	4:2:1	0,5	0,5	54	40
3	2:1:1	0,5	1	64	16
4	4:4:1	1	0,25	51	62
5	2:2:1	1	0,5	59	23
6	1:1:1	1	1	65	12
7	2:4:1	2	0,25	61	31
8	1:2:1	2	0,5	66	12
9	1:2:2	2	1	64	0
B1	2:2:0	-	-	0	67
B2	2:0:1	-	-	41	0
B3	0:2:1	-	-	0	8

Tabela 5.3: Resultados dos ensaios com foto-Fenton

Experimento	Relação DQO/[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Fatores		Redução DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (%)	Tempo (min)
		[H ₂ O ₂]/DQO	[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]			
1	8:4:1	0,5	0,25	37	9	120
2	4:2:1	0,5	0,5	42	0	75
3	2:1:1	0,5	1	50	0	30
4	4:4:1	1	0,25	43	2	120
5	2:2:1	1	0,5	55	0	45
6	1:1:1	1	1	62	0	30
7	2:4:1	2	0,25	55	0	90
8	1:2:1	2	0,5	66	0	60
9	1:2:2	2	1	68	0	45
B1	2:2:0	-	-	20	14	120
B2	2:0:1	-	-	38	0	120
B3	0:2:1	-	-	0	0	45

Tabela 5.4: Resultados dos ensaios com peroxidação/UV

Experimento	Relação DQO/[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Fatores		Redução DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (%)	Tempo (min)
		[H ₂ O ₂]/DQO	pH			
1	2:1:0	0,5	3	22	69	120
2	2:1:0	0,5	7	1	49	120
3	1:1:0	1	3	25	68	120
4	1:1:0	1	7	5	59	120
5	1:2:0	2	3	28	52	120
6	1:2:0	2	7	16	54	120
B1	0:1:0	-	-	0	0	120

5.2.1 Comparação entre os resultados de degradação obtidos por cada processo

Os resultados mostram reduções notáveis da DQO para os efluentes tratados pelos processos Fenton homogêneo (45-66%) e foto-Fenton (37-68%). Já para o processo de peroxidação assistida por UV, percebe-se que a degradação alcançada não compete com as anteriores, por mostrar-se bastante inferior (1-28%). O gráfico ilustrado pela **Figura 5.5** auxilia na comparação dos resultados.

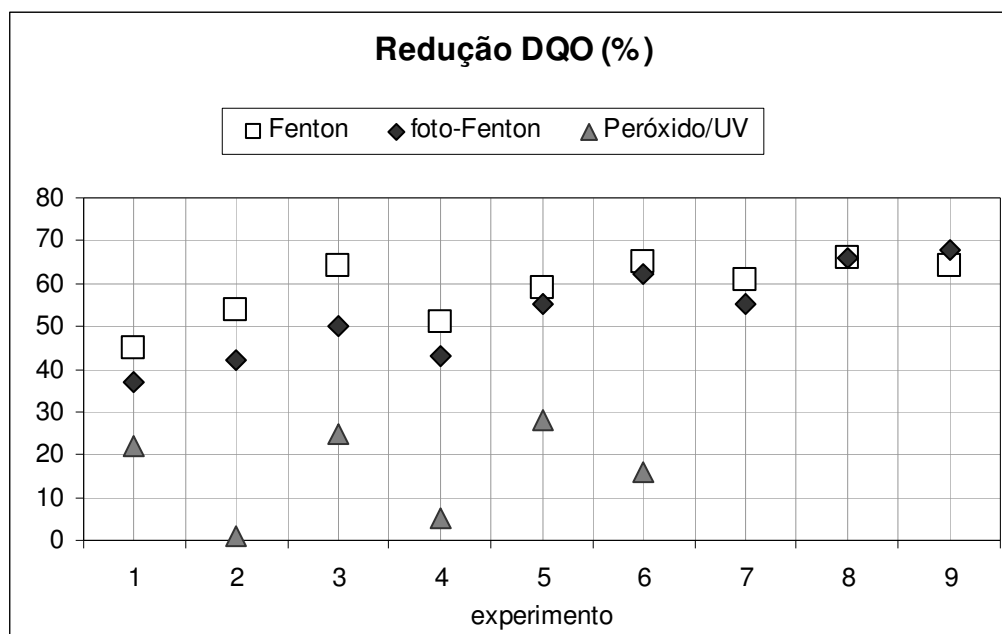


Figura 5.5: Redução percentual da DQO nos ensaios com POA

Pela **Figura 5.6** nota-se também a superioridade dos processos Fenton e foto-Fenton sobre a peroxidação/UV em relação à quantidade de peróxido residual. Os resultados apresentados em todos os ensaios para este último processo são inaceitáveis do ponto de vista econômico, pelo fato de não haver o consumo da maior parte do peróxido aplicado (49-69%) e também sob o ponto de vista de reúso, já que H_2O_2 em excesso pode descolorir e causar manchas nos tecidos. A baixa decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser devida à presença de cor dissolvida e sólidos suspensos, que absorvem a radiação UV, prejudicando a formação de $\bullet OH$.

O processo foto-Fenton mostrou-se mais efetivo que o Fenton no consumo de peróxido, conforme **Figura 5.6**. Resultado previsível, considerando-se que no processo foto-Fenton a decomposição do peróxido em radicais hidroxila é papel desempenhado não somente pelos íons ferrosos mas também pela radiação ultravioleta, que proporciona a fotólise do H_2O_2 . Apesar desse fato, observa-se pela **Figura 5.5** que os experimentos com foto-Fenton em geral não alcançaram índices de degradação de DQO superiores aos obtidos por Fenton, contrariando as expectativas, já que no processo foto-Fenton a degradação de compostos costuma ser maior (DANTAS, 2005). Essa tendência pode ser explicada pelo possível consumo dos radicais hidroxila pelo ferro presente em solução.

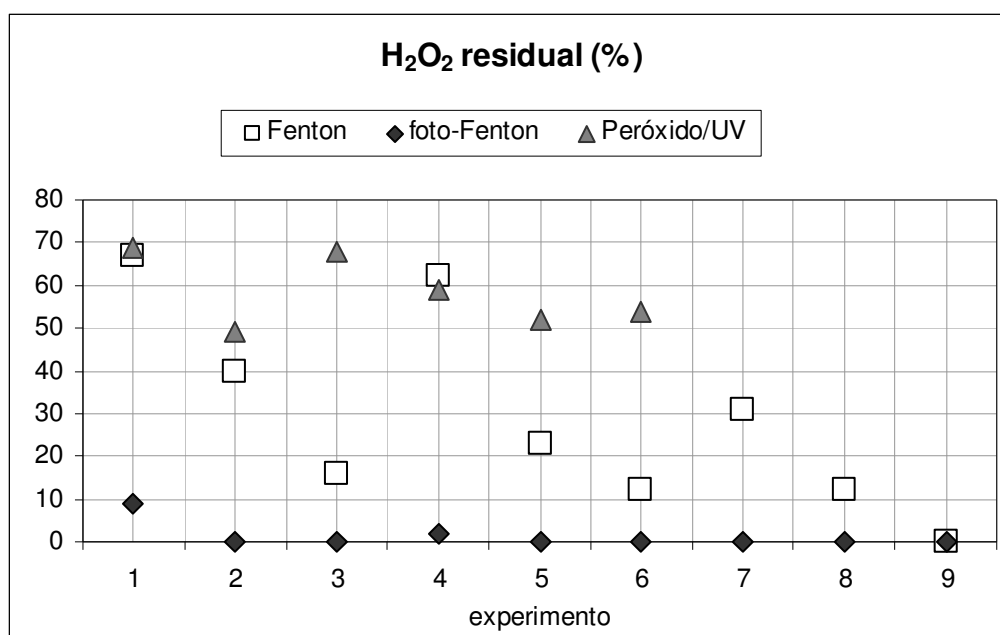


Figura 5.6: Percentual de peróxido residual nos ensaios com POA

Apenas no experimento Fenton de número 9 houve consumo total do peróxido utilizado, apresentando-se, a princípio, como a melhor opção de tratamento dentre os ensaios executados, por possibilitar remoção de DQO em nível similar ao experimento foto-Fenton correspondente, sem a necessidade de radiação ultravioleta, fator este que eleva o custo do tratamento.

5.2.2 Tempo de reação

De acordo com a **Tabela 5.3**, pode-se inferir que o tempo de reação, admitido como o tempo necessário para o consumo total do peróxido disponível no sistema, está relacionado de forma inversamente proporcional à concentração inicial de ferro. Observa-se que em todos os ensaios com foto-Fenton, quanto maior a relação $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ empregada, menor foi o tempo de reação requerido, resultado em concordância com KANG & HWANG (2000).

No entanto, este resultado só é observado para o caso em que os catalisadores são utilizados simultaneamente. Percebe-se que para os processos Fenton e peroxidação assistida por UV, que empregam íons ferrosos e radiação separadamente, foi necessário levar o tempo de reação até o limite máximo estipulado neste estudo.

As **Tabelas 5.2 e 5.4** revelam que, pelo menos no tempo proposto, a utilização individual dos catalisadores não foi suficiente para a decomposição total do peróxido em radicais hidroxila, exceto para o experimento Fenton de número 9.

5.2.3 Brancos de controle

Os brancos de controle empregados nos experimentos levam a algumas deduções. O primeiro branco, B1, referente ao processo Fenton homogêneo, mostra que mesmo sem a aplicação de catalisador o peróxido se decompõe, seja pela presença de metais na composição do efluente, que podem desempenhar o papel de catalisadores (ferro, manganês, cobre) ou pela simples decomposição, ainda que lenta, do peróxido em água e oxigênio. A última alternativa parece a mais razoável, já que não foi verificada redução detectável na DQO do efluente.

O branco B2, ainda referente ao processo Fenton, comprova o efeito coagulante do sulfato ferroso, que por si só já é capaz de reduzir a DQO em 41% e, conseqüentemente, revela o forte caráter coagulante que o reagente de Fenton assume nesse sistema.

Já o branco B3 mostra que na ausência de substrato, o reagente de Fenton age intensamente, provocando a decomposição do peróxido em sua quase totalidade e apresentando concentração de peróxido residual inferior à maioria dos experimentos conduzidos sobre o efluente.

Tratando-se dos brancos referentes aos ensaios com foto-Fenton, o branco B1 revela que a utilização individual de radiação ultravioleta como catalisador é capaz de causar pouca degradação no efluente (20%) e aponta resultados condizentes em relação à remoção de DQO, considerando-se que este ensaio é equivalente ao experimento com peroxidação/UV de número 3 (relação $DQO/[H_2O_2] = 1$, ausência de ferro e $pH = 3$). Entretanto, comparando-se esses dois experimentos, percebe-se uma discrepância nas quantidades de peróxido residual, já que no branco esse valor apresenta-se consideravelmente baixo (14%) enquanto no outro ensaio denota-se muito maior (68% de peróxido residual).

A respeito do branco B2 empregado no processo foto-Fenton, a remoção de DQO de 38% compara-se à obtida no branco B2 relativo ao Fenton, ambas devidas à ação coagulante do ferro. Este branco indica que a radiação UV não influi no sistema na ausência de peróxido.

Na ausência de efluente, caracterizada pelo branco B3, verifica-se que todo o peróxido é decomposto pelos catalisadores em pouco tempo.

Finalmente, o branco B1 relativo ao processo de peroxidação/UV mostra que foi necessário um tempo maior para o consumo de todo o peróxido, na ausência de efluente, quando utiliza-se apenas a radiação UV.

5.2.4 Aspecto visual

Na **Figura 5.7** são apresentadas as amostras de efluente antes e após cada tratamento aplicado, com o intuito de mostrar as alterações na aparência provocadas pelos processos oxidativos avançados e demonstrar que, muitas vezes, embora perceba-se remoção visível de cor, não significa necessariamente que o tratamento tenha sido efetivo em termos de degradação de poluentes. Dessa forma, visando à identificação da melhor alternativa de tratamento, o parâmetro cor pode – e deve – ser tomado como uma variável auxiliar no acompanhamento dos resultados, mas não como a variável principal.

A **Figura 5.8** apresenta o aspecto visual dos brancos de controle utilizados na condução de cada processo. Observa-se que, para o processo Fenton, o branco B1 sofreu pouca alteração de cor, enquanto o branco B2 tornou-se esverdeado. Essa coloração pode ser devida à formação de complexos de ferro, pela reação dos íons ferrosos em excesso com oxigênio e o hidróxido de sódio adicionado para neutralização.

A tonalidade esverdeada também pode ser percebida, de forma mais sutil, em algumas das amostras tratadas por foto-Fenton (**Figura 5.7**), indicando a presença remanescente de íons ferrosos em solução ao término da reação. Nesses casos, como o peróxido estava exposto a dois agentes de decomposição, a quantidade de ferro aplicada pode ter sido demasiada para a quantidade de peróxido disponível no meio reacional, já que a radiação também exerceu seu papel de catalisador.

Em relação aos brancos do processo foto-Fenton, reforçando a idéia do primeiro parágrafo, observa-se que embora o branco B2 tenha alcançado nível mais alto de remoção da DQO, foi o branco B1 que apresentou maior descoloração.

Em todos os brancos de controle em que o efluente foi substituído por água, nota-se que as amostras mantiveram-se incolores após o processo.

5.2.5 Cálculo dos efeitos principais e de interação

Para a determinação dos efeitos principais e de interação dos fatores sobre a redução da DQO, recorreu-se à análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos. As **Tabelas 5.5** e **5.6** apresentam o resumo dessa análise para os processos Fenton homogêneo e foto-Fenton, respectivamente. Tal análise não foi realizada sobre os dados relativos ao processo de peroxidação/UV, por não se tratar de um planejamento completo do tipo 3².

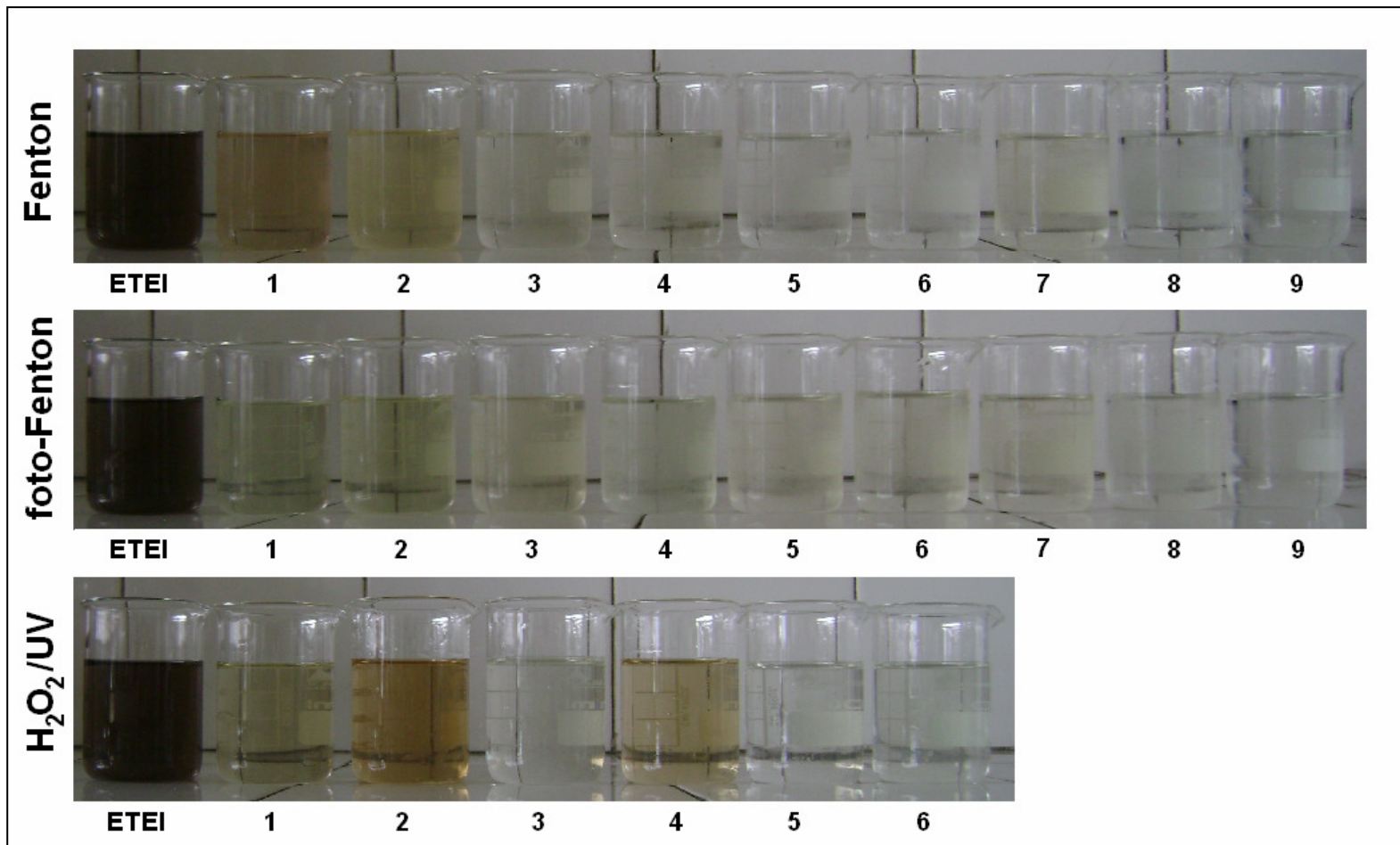


Figura 5.7: Resultados da execução dos ensaios com POA

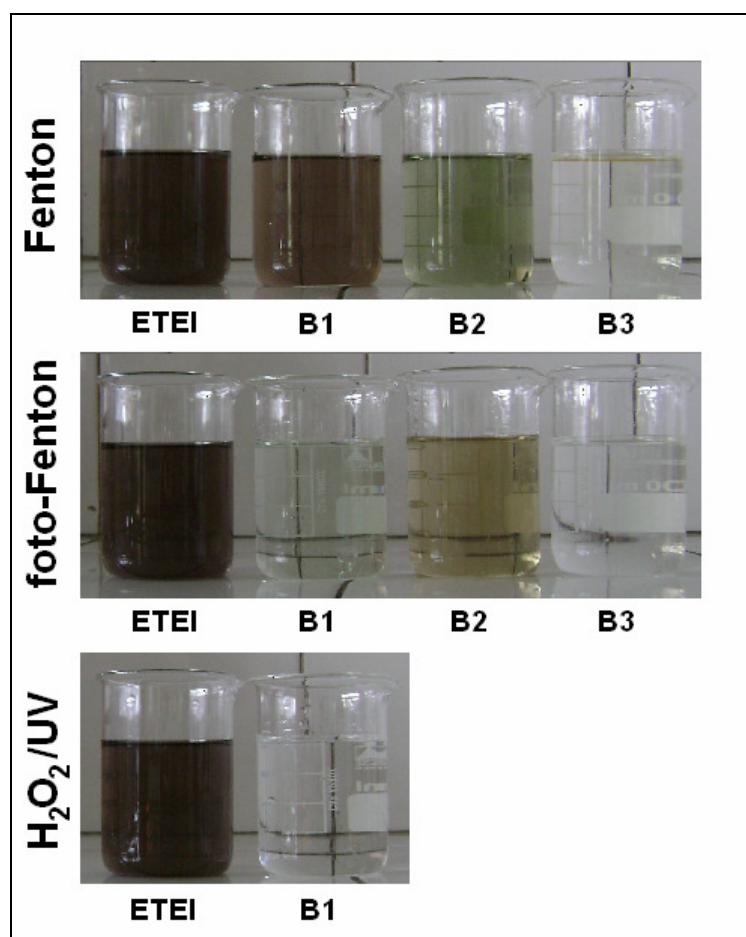


Figura 5.8: Brancos de controle em cada processo

Tabela 5.5: ANOVA para efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F ₀	F _{tab}
[H ₂ O ₂]/DQO	261,81	2	130,90	15,55	4,26
[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]	449,93	2	224,97	26,73	4,26
Interação	133,64	4	33,41	3,97	3,63
Erro	75,76	9	8,42	-	-
Total	921,13	-	-	-	-

Tabela 5.6: ANOVA para efeitos principais e de interação – foto-Fenton

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F ₀	F _{tab}
[H ₂ O ₂]/DQO	1230,63	2	615,32	301,73	4,26
[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]	649,91	2	324,96	159,35	4,26
Interação	47,84	4	11,96	5,87	3,63
Erro	18,35	9	2,04	-	-
Total	1946,74	-	-	-	-

O teste de análise de variância realizado para o processo Fenton (**Tabela 5.5**) mostra que tanto os efeitos principais quanto o de interação são significativos, ao nível de 5%, do ponto de vista estatístico ($F_0 > F_{\text{tab}}$), sendo a relação $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ responsável por exercer poder predominante na redução da DQO se comparada à relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}$. Nota-se que o efeito de interação entre os fatores tem valor pouco significativo.

Já para o processo foto-Fenton, conforme **Tabela 5.6**, observam-se efeitos principais e de interação significativos ao nível de 5%, porém, comportamento contrário quanto à participação das relações $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}$ e $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ sobre a redução da DQO. Tem-se, neste caso, que a concentração de peróxido exerce maior influência no resultado do que a concentração de ferro.

Entretanto, os resultados pouco satisfatórios da peroxidação assistida por UV (**Tabela 5.4**) comprovam que a presença de ferro é indispensável à eficiência de degradação do efluente.

5.2.6 Modelos de regressão e superfícies de resposta

Os modelos de regressão dos dados experimentais, ajustados para os processos Fenton e foto-Fenton, são expressos respectivamente pelas **Equações 5.1 e 5.2**.

$$Y = 21,9012 + 18,0905 A + 70,8543 B - 13,9268 AB - 1,5075 A^2 - 30,8208 B^2 \quad (\text{eq. 5.1})$$

$$Y = 6,4109 + 33,8378 A + 62,0258 B - 1,5104 AB - 7,7841 A^2 - 32,6428 B^2 \quad (\text{eq. 5.2})$$

nas quais:

Y = redução da DQO, em %

A = relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}$, em números decimais

B = relação $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, em números decimais

Para o processo Fenton foi verificado coeficiente de determinação $R^2 = 0,91598$ e para foto-Fenton, $R^2 = 0,96679$, ambos indicando ajustes aceitáveis dos modelos.

Estas equações permitem o estudo da otimização da relação $\text{DQO}/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, pela substituição dos fatores A e B, em níveis considerados adequados, obtendo-se a redução de DQO em valores percentuais. No entanto, existem limitações tanto em relação às faixas de variação dos fatores A e B quanto aos índices de redução de DQO que podem ser estimados com estes modelos, lembrando que se tratam de ajustes aos dados experimentais, o que não significa que qualquer novo dado possa ser inserido aos modelos, nem que possam ser feitas extrapolações.

Dessa forma, os modelos encontrados podem auxiliar a prever a redução da DQO do efluente em estudo, utilizando-se processos Fenton e foto-Fenton, para quaisquer relações $[H_2O_2]/DQO$ variando de 0,5 a 2 e para relações $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ na faixa de 0,25 a 1. As superfícies de contorno apresentadas nas **Figuras 5.9 e 5.10** permitem a visualização dos resultados e a identificação de áreas de pontos ótimos (áreas mais claras). Ressalta-se que os pontos destacados nos gráficos se referem aos experimentos executados de acordo com o planejamento fatorial.

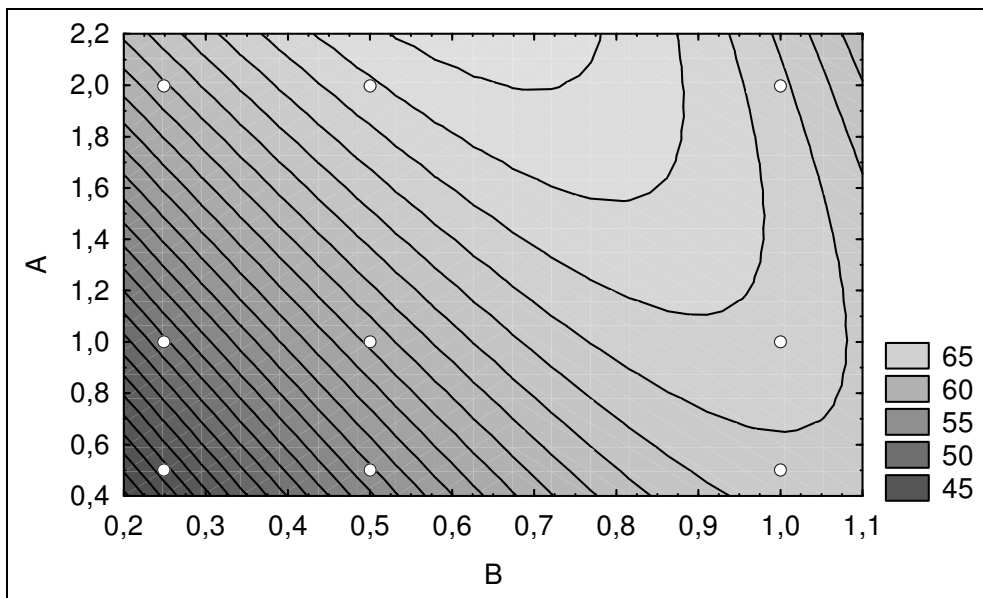


Figura 5.9: Superfície de resposta do planejamento fatorial para Fenton homogêneo
 $A = [H_2O_2]/DQO$; $B = [Fe^{2+}]/[H_2O_2]$; Superfície = redução da DQO (%)

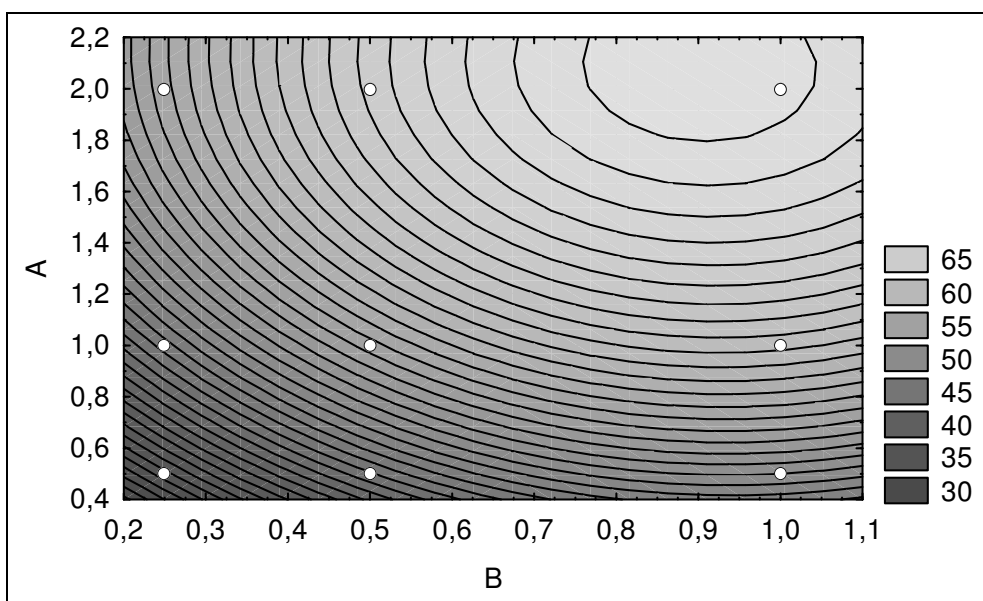


Figura 5.10: Superfície de resposta do planejamento fatorial para foto-Fenton
 $A = [H_2O_2]/DQO$; $B = [Fe^{2+}]/[H_2O_2]$; Superfície = redução da DQO (%)

Como este trabalho não teve o objetivo de otimizar a relação $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, mas apenas de verificar qual a melhor das opções de tratamento utilizadas, fica a proposta de exploração dos resultados aqui apresentados, em trabalhos futuros. Dentro do escopo deste estudo, os modelos de regressão e superfícies de resposta foram exibidos somente para a observação do comportamento da variável resposta (redução de DQO do efluente) em relação aos fatores $[H_2O_2]/DQO$ e $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$.

5.2.7 Testes com as melhores alternativas

A **Tabela 5.7** resume os resultados obtidos na repetição dos ensaios que apresentaram melhores respostas, para cada um dos três POA estudados.

Tabela 5.7: Resultados dos ensaios com a melhor alternativa de cada POA

POA	Experimento	Relação $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Variáveis resposta	
			Redução DQO (%)	H_2O_2 residual (%)
Fenton	9	1:2:2	77	4
Foto-Fenton	9	1:2:2	70	0
Peróxido/UV	5	1:2:0 (pH = 3)	25	63

Tais resultados vêm comprovar a conjectura já discutida anteriormente, referente à superioridade do tratamento pelo processo Fenton na proporção 1:2:2 em relação aos demais. Dessa vez, observa-se que este experimento apresentou o melhor resultado na redução de DQO, superando inclusive o processo foto-Fenton, embora tenha sido detectada a presença de 4% de peróxido residual. Ainda assim, tratando-se de uma quantidade muito baixa de peróxido, e considerando-se a economia proporcionada pela dispensa da radiação UV, o tratamento por Fenton na proporção 1:2:2 ($DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) foi selecionado como a melhor opção de tratamento para o efluente em estudo, dentre as possibilidades testadas.

5.3 Aplicação do POA selecionado

As **Figuras 5.11 a 5.25** apresentam o tratamento estatístico com gráficos do tipo *Box-plot* efetuado com os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos monitorados nas 10 campanhas realizadas com o efluente. Os gráficos comparam a qualidade do efluente antes e após a aplicação do tratamento complementar proposto e fornecem informações sobre o comportamento do conjunto de dados. A comparação entre a cor média apresentada pelo efluente antes e após tratamento é exibida pela curva da **Figura 5.26**.

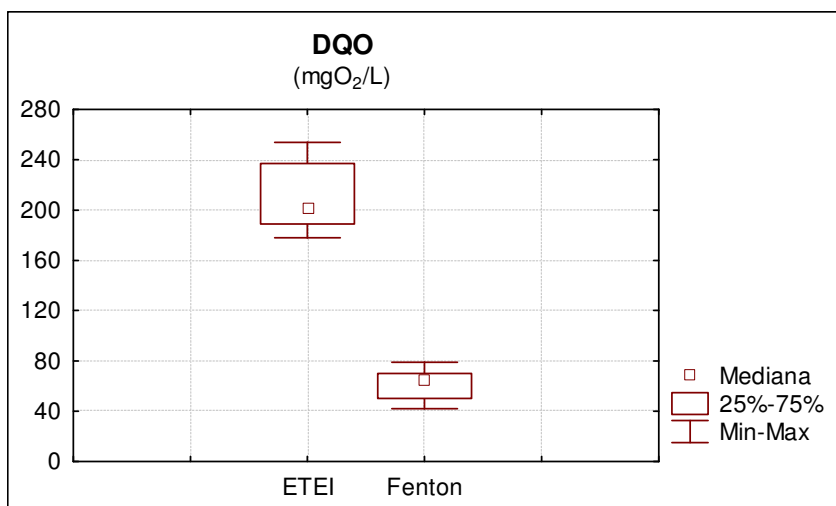


Figura 5.11: Box-plot dos resultados de DQO para os efluentes

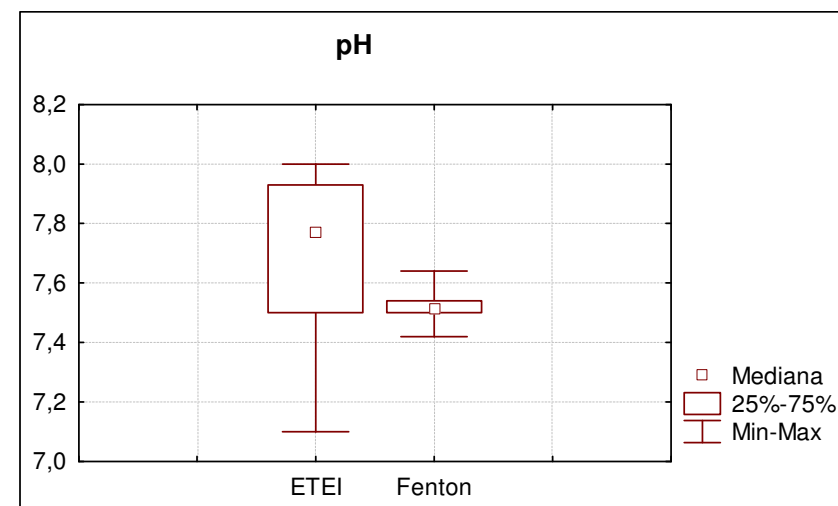


Figura 5.12: Box-plot dos resultados de pH para os efluentes

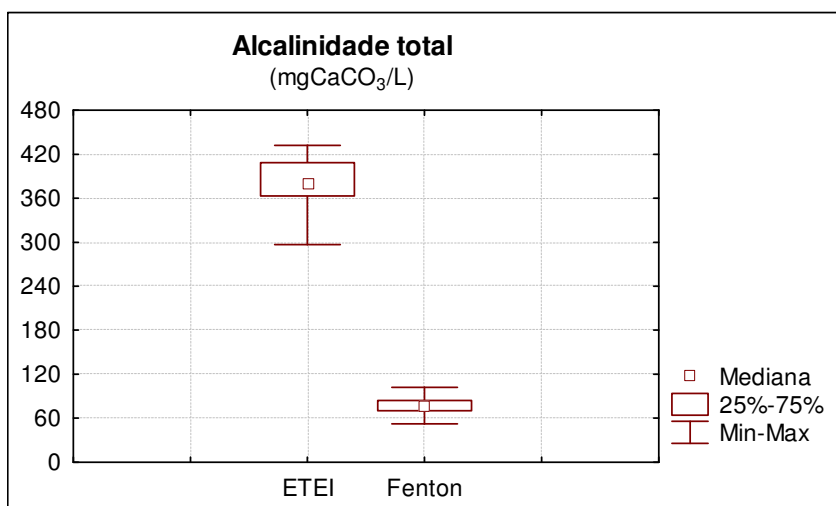


Figura 5.13: Box-plot dos resultados de alcalinidade para os efluentes

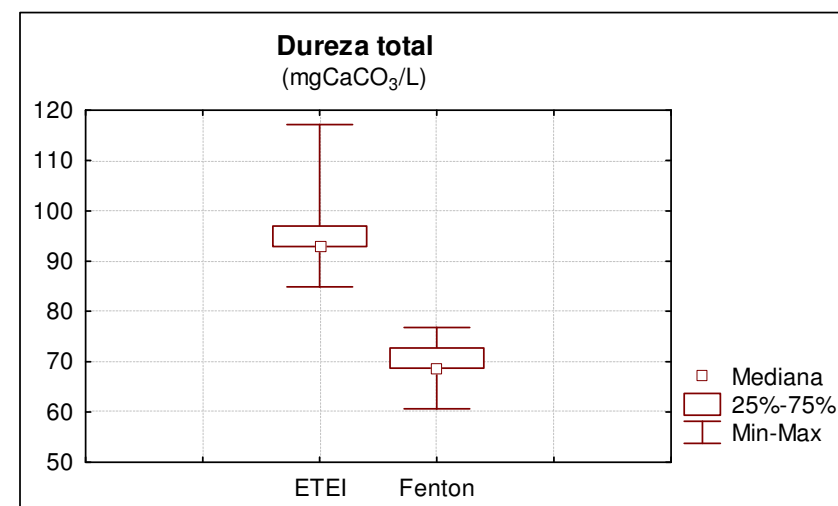


Figura 5.14: Box-plot dos resultados de dureza para os efluentes

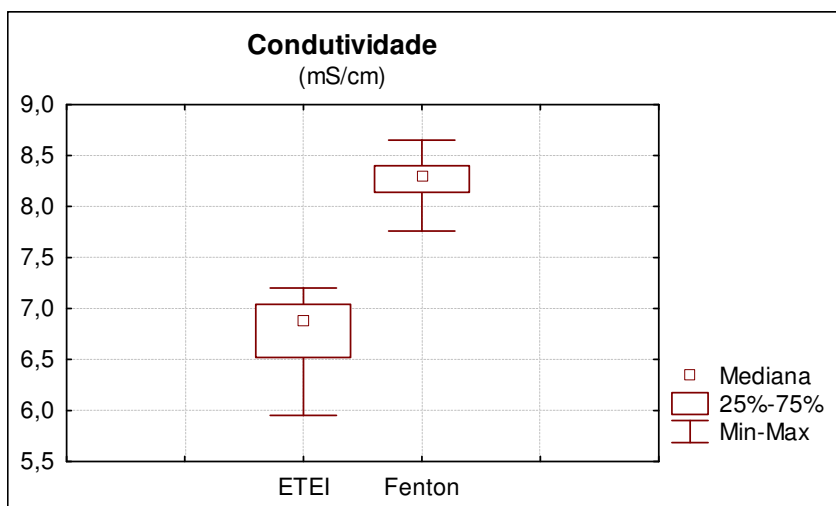


Figura 5.15: Box-plot dos resultados de condutividade para os efluentes

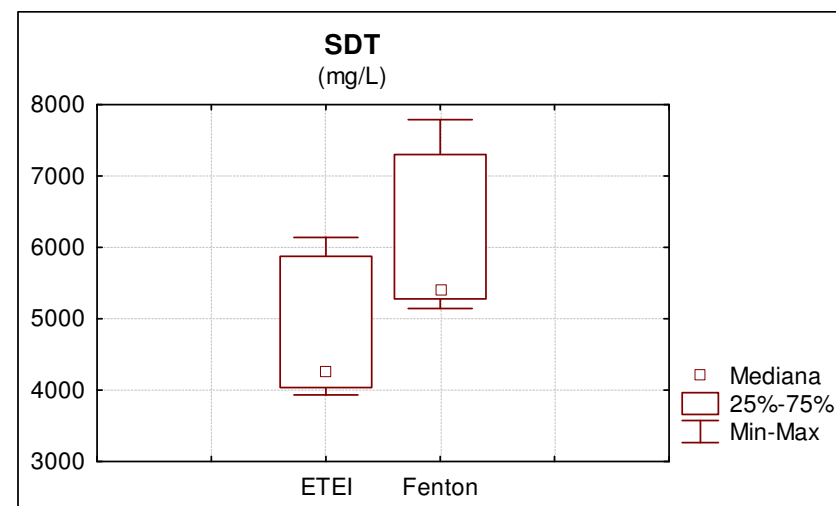


Figura 5.16: Box-plot dos resultados de SDT para os efluentes

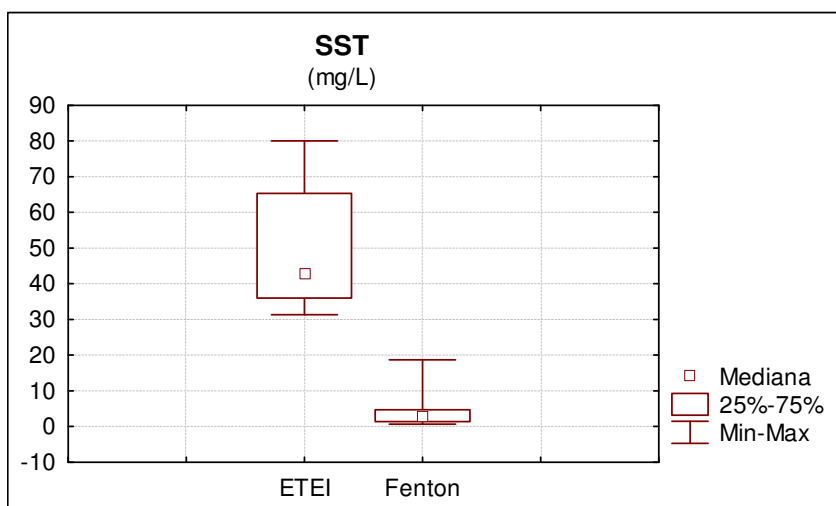


Figura 5.17: Box-plot dos resultados de SST para os efluentes

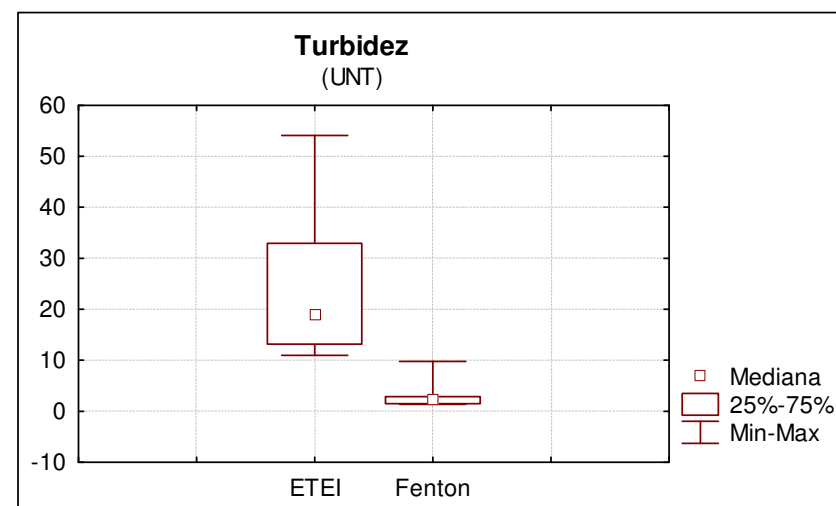


Figura 5.18: Box-plot dos resultados de turbidez para os efluentes

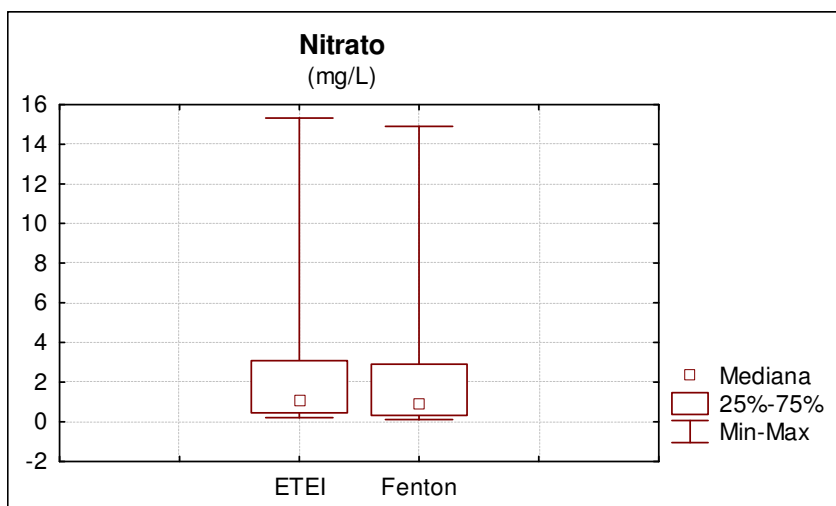


Figura 5.19: Box-plot dos resultados de nitrato para os efluentes

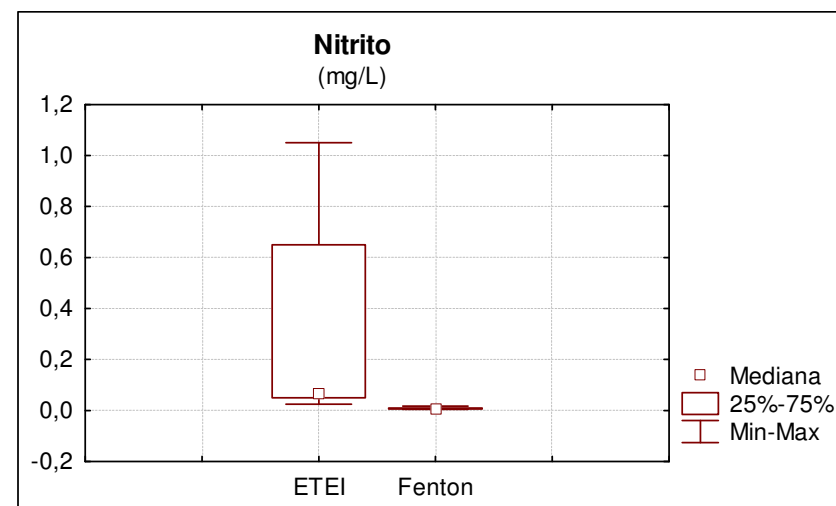


Figura 5.20: Box-plot dos resultados de nitrito para os efluentes

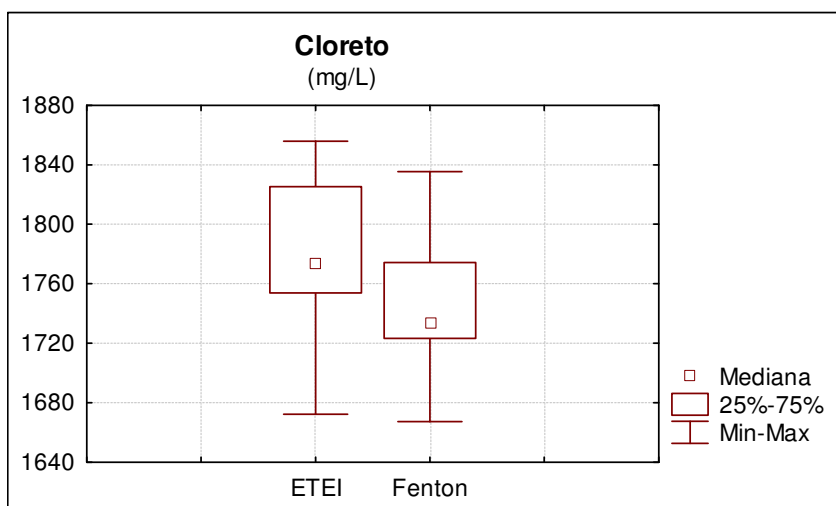


Figura 5.21: Box-plot dos resultados de cloreto para os efluentes

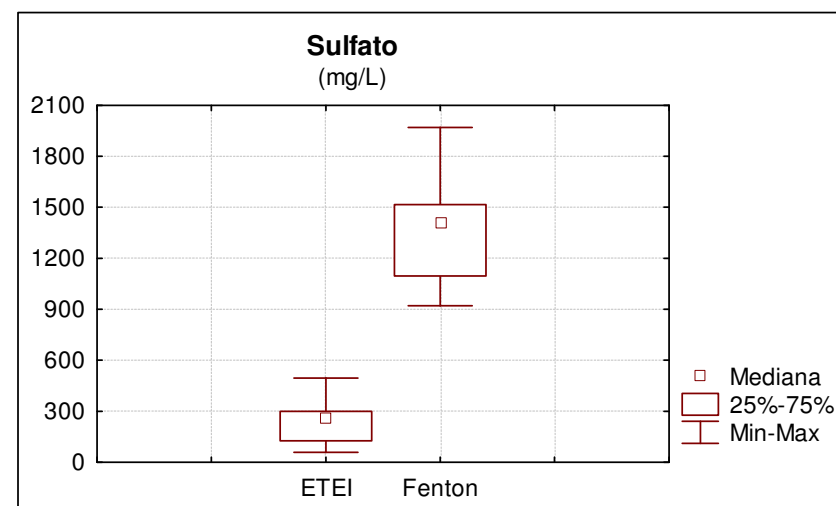


Figura 5.22: Box-plot dos resultados de sulfato para os efluentes

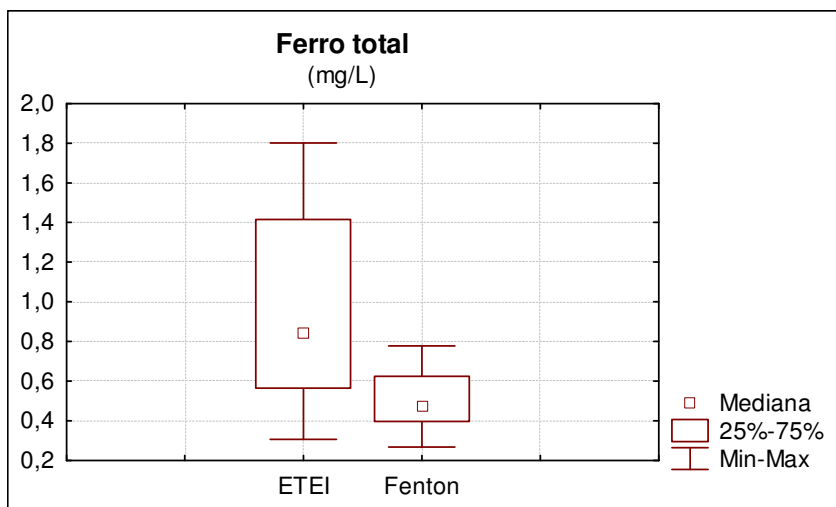


Figura 5.23: Box-plot dos resultados de ferro para os efluentes

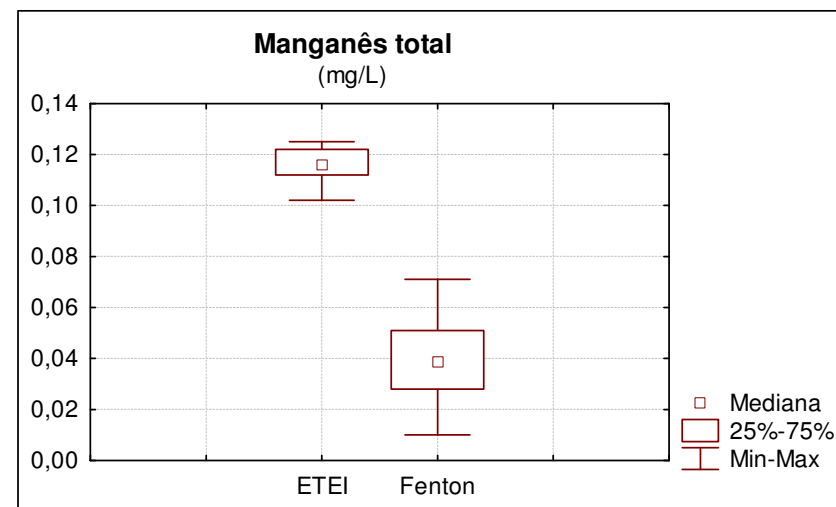


Figura 5.24: Box-plot dos resultados de manganês para os efluentes

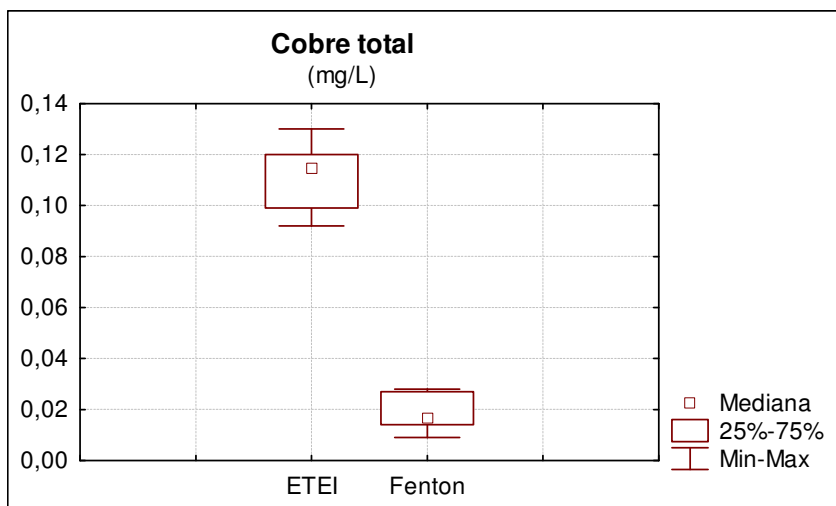


Figura 5.25: Box-plot dos resultados de cobre para os efluentes

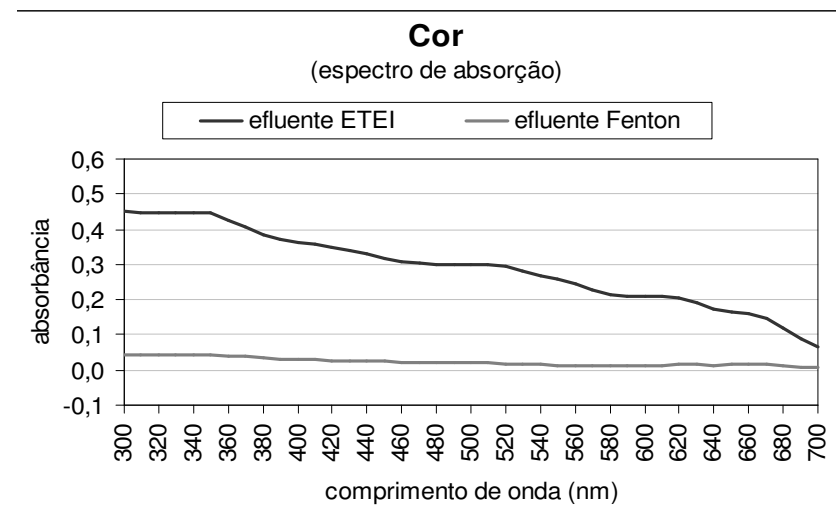


Figura 5.26: Determinação da cor dos efluentes

5.3.1 Resultados sobre os parâmetros físico-químicos monitorados

De um modo geral, o efluente apresentou melhora de sua qualidade após a aplicação do reagente de Fenton. Todos os parâmetros sofreram redução em suas concentrações iniciais, com exceção apenas de sulfato, que por conseqüência, influenciou no aumento também da concentração de sólidos dissolvidos totais e da condutividade.

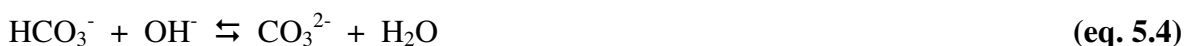
Via de regra, os resultados apresentados pelo efluente à saída da ETEI mostraram-se mais dispersos do que após a aplicação do processo Fenton. Isso se justifica pela variação característica da qualidade a que estão sujeitos efluentes tratados por sistemas biológicos e pela maior facilidade de se controlar um processo físico-químico conduzido em laboratório.

Entretanto, a maioria dos valores extremos, destoantes do conjunto de dados, detectados na análise físico-química de amostras de efluente da ETEI, mantiveram este comportamento mesmo após tratamento com Fenton.

A demanda química de oxigênio foi consideravelmente reduzida, em cerca de 71% de sua condição inicial, resultado este em conformidade com os testes realizados em etapa anterior. O tratamento complementar foi capaz de degradar a maior parte da matéria orgânica refratária ao tratamento biológico, conjugando os poderes oxidante e coagulante do processo Fenton.

Não houve grande variação sobre o pH do efluente, que já apresentava resultados neutros à saída da ETEI. A única alteração após o tratamento com Fenton foi a homogeneização dos dados, já que o procedimento de controle do pH, feito durante a etapa de neutralização do sistema, é mais preciso.

A alcalinidade apresentou quase 80% de redução após o tratamento proposto, enquanto a dureza foi reduzida em aproximadamente 28%. Tais resultados não estão relacionados à oxidação pelo reagente de Fenton, mas são devidos à etapa de neutralização do efluente que, possuindo originalmente alcalinidade e dureza, sob a adição de hidróxido, proporciona a precipitação simultânea de $Mg(OH)_2$ e $CaCO_3$, pelas reações expressas nas **Equações 5.3 a 5.5** (SAWYER *et al*, 1994).



A condutividade e a concentração de sólidos dissolvidos sofreram aumento de 22% e 27%, respectivamente, devido principalmente ao acréscimo da quantidade de íons sulfato, e foram também acentuadas pelos íons Na^+ adicionados pela neutralização do efluente. É possível estabelecer uma correlação entre estes dois parâmetros (SDT e condutividade), para verificação da validade dos resultados medidos. A razão do primeiro pelo segundo deve estar compreendida entre 0,55 e 0,7 (APHA, 2005). Foram verificadas para o efluente, antes e após a aplicação de Fenton, relações compatíveis com esses limites, indicando a coerência dos resultados obtidos.

Os parâmetros sólidos suspensos totais e turbidez apresentaram comportamentos bastante similares, apresentando elevadas reduções (89% e 88%, respectivamente). As partículas em suspensão, bem como as coloidais, ambas responsáveis pela turbidez, são removidas pela coagulação proporcionada pelo sulfato ferroso, que em pH na faixa de 7-8 apresenta efeito coagulante ótimo (VENDRUSCOLO & MARTINS, 2006).

Para a concentração de nitrato não foi verificada remoção notável após tratamento proposto. Já o nitrito foi reduzido em 97%, devido à sua conversão a nitrato após oxidação.

O teor de cloreto apresentou diminuta redução. Sua presença no efluente da ETEI deve-se à etapa de desinfecção e principalmente aos sais utilizados no tingimento. O tratamento complementar não é capaz de removê-lo. O sulfato sofreu aumento de sua concentração em cerca de 6 vezes, em relação à sua condição inicial. Tal fato deve-se não só à adição de sulfato ferroso ao efluente, mas também à utilização de ácido sulfúrico para ajuste de pH anterior à adição do reagente de Fenton.

A respeito dos metais, observou-se que ferro, manganês e cobre tiveram suas concentrações iniciais reduzidas, por precipitação. Os resultados de ferro, que se apresentavam bastante dispersos à saída da ETEI, mostraram-se mais homogêneos após a aplicação de Fenton. Ressalta-se que não só o ferro originalmente presente no efluente é favorável ao tratamento proposto, atuando como catalisador na formação de radicais oxidantes, como também manganês e cobre, na presença de H_2O_2 , podem atuar como catalisadores no processo Fenton (BRITTO & RANGEL, 2008).

Observa-se pelas curvas de absorção, obtidas da varredura do espectro, que a cor alcançou remoção praticamente total. A remoção de cor é devida tanto ao caráter oxidante como ao caráter coagulante do reagente de Fenton, pois mesmo antes da neutralização do sistema já foi possível observar e remoção de grande parte da cor, sendo que somente após a coagulação e decantação do lodo atingiu-se a coloração final.

5.3.2 Aspecto visual e quantificação de lodo e peróxido residual

A **Figura 5.27** apresenta o aspecto visual do efluente da ETEI e sua aparência após a aplicação de tratamento complementar pelo processo Fenton na relação $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1:2:2, evidenciando a visível remoção de cor.

A **Figura 5.28** exibe o lodo formado no processo, após decantação por 72 horas. Este lodo tem aspecto gelatinoso e coloração marrom-alaranjada. A quantificação do lodo e do peróxido residual são apresentados na **Tabela 5.8**.

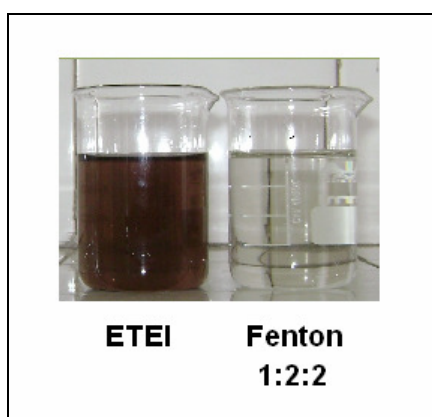


Figura 5.27: Resultado da aplicação de Fenton homogêneo na razão 1:2:2 ao efluente da ETEI



Figura 5.28: Resultado da decantação do lodo após 72 horas

Tabela 5.8: Quantificação do lodo gerado no processo e concentração de peróxido

Variável		unidade	média	desvio padrão
Lodo	volume *	mL/L	62	6,4
Lodo	peso seco	g/L	1,20	0,23
Peróxido residual	concentração	mg/L	24,5	7,5

* após 72 h de decantação

O lodo gerado pode apresentar-se como um fator limitante à adoção do processo como tratamento complementar visando ao reúso de água na indústria têxtil, considerando-se que a empresa atualmente faz lançamento médio de 24,4 mil m³/mês de efluente. Se todo este efluente fosse tratado, geraria um volume de cerca de 1,5 mil m³/mês de lodo, equivalente à geração de aproximadamente 30 t/mês de resíduo seco. Os gastos com armazenamento e disposição desse lodo devem ser levados em conta na avaliação desta alternativa, assim como o dimensionamento da área necessária para contenção deste resíduo até sua secagem.

O peróxido de hidrogênio residual do processo é também um fator indesejável e, embora apresente-se em baixa quantidade – considerando-se a relação $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1:2:2, corresponde a menos de 6% da concentração inicial utilizada – em um mês isso representaria o desperdício de quase 600 kg de peróxido de hidrogênio.

Esses dois fatores não impedem a possibilidade de aplicação do tratamento proposto em termos de qualidade da água produzida para reúso, mas podem ser empecilho à aceitabilidade do processo em relação à inviabilidade técnica e econômica que oferecem. Este problema pode ser suavizado ou até mesmo sanado com a otimização do processo, visando à redução da formação de lodo e redução ou eliminação total da quantidade de peróxido residual.

5.3.3 Determinação da distribuição de massa molar

O fracionamento da DQO do efluente antes e após a aplicação de tratamento complementar é apresentado pelas **Figuras 5.29** e **5.30**. A análise dos resultados mostra a predominância de substâncias dissolvidas (<2nm) responsáveis pela carga orgânica dos efluentes têxteis antes e após a intervenção de tratamento por Fenton.

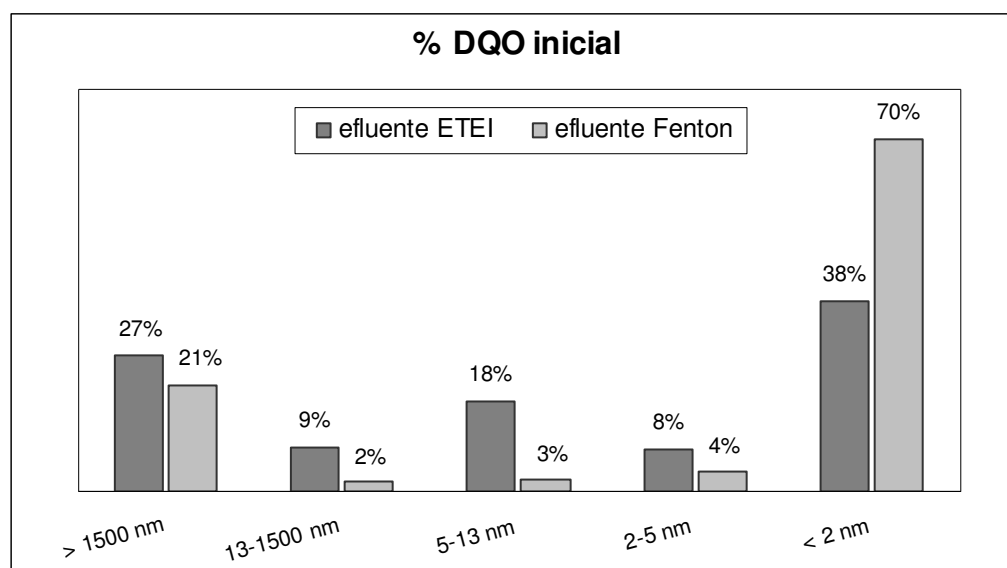


Figura 5.29: Distribuição de massa molar dos efluentes em porcentagem da DQO inicial

Pela observação da **Figura 5.29** nota-se uma redução na distribuição de matéria nas faixas intermediárias (2-1500nm) e um aumento na distribuição relativa à faixa de baixa massa molar (<2nm). Além de efeito da coagulação, tal resultado pode inferir a degradação parcial de substâncias de massa molar intermediária originando substâncias de menor massa.

Observa-se que o aumento percentual na proporção de substâncias dissolvidas responsáveis pela DQO também é devido aos sólidos em suspensão que são removidos pelo tratamento. No entanto, embora tenham sido reduzidos em 89%, a DQO devida aos sólidos suspensos só diminuiu de 27% para 21%, indicando que a DQO do material em suspensão remanescente apresenta característica bastante refratária.

Após a aplicação de tratamento complementar, o efluente apresenta um perfil bastante simples, com dois picos importantes, relativos às porções nos dois extremos da escala de distribuição de tamanho: material em suspensão (>1500nm), que corresponde a 21% da DQO e, de forma predominante, as substâncias dissolvidas (<2nm), responsáveis por 70% da carga orgânica do efluente tratado por reagente de Fenton. Os restantes 9% da DQO são bem distribuídos entre os sólidos na faixa coloidal. A **Figura 5.30** compara os perfis de distribuição antes e após tratamento complementar e revela que a maior parte da matéria orgânica perdida após aplicação de Fenton (71%) foi efetivamente degradada.

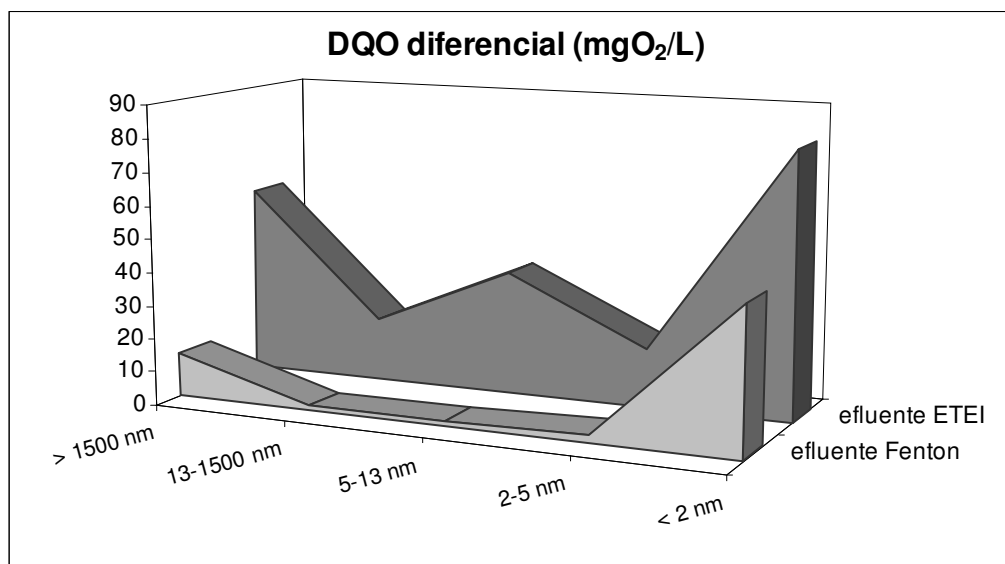


Figura 5.30: Distribuição de massa molar dos efluentes em termos de DQO diferencial

5.4 Reúso de efluente tratado por POA em escala piloto

Todas as amostras foram aprovadas pelo controle de qualidade da indústria, apresentando resultados plenamente satisfatórios e no caso das amostras de tecido tingidas de rosa e cinza, os resultados com o efluente tratado por Fenton mostraram-se inclusive superiores aos obtidos pela utilização da “água industrial”, pois esta conferiu tonalidade sutilmente mais escura aos tecidos, influenciada por sua própria cor original. Não foram verificadas formação de manchas, descoloração, opacidade ou qualquer outro efeito indesejável nos tecidos produzidos com o efluente tratado, indicando-o como sendo apropriado para reúso.

A **Figura 5.31** apresenta a imagem dos tecidos produzidos no laboratório da empresa têxtil, de acordo com o procedimento adotado na produção em escala industrial. As imagens foram obtidas por fotografia digital utilizando-se câmera Sony de 7,2 megapixels. Os tecidos foram submetidos a exposição luminosa e distância focal fixas.

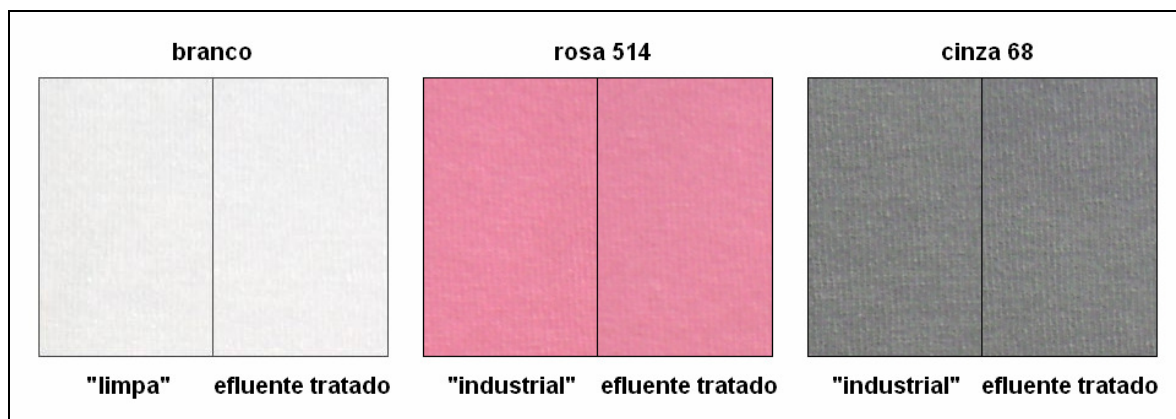


Figura 5.31: Testes de tingimento de tecidos com as águas de produção e com o efluente tratado

5.5 Avaliação da possibilidade de reúso do efluente tratado por POA

A **Tabela 5.9** apresenta a comparação entre a qualidade das águas analisadas, quanto aos parâmetros físico-químicos utilizados neste estudo. A caracterização dos efluentes da ETEI e do Fenton é apresentada em termos de média e desvio padrão, e os resultados são relativos às 10 campanhas realizadas.

Tabela 5.9: Resultados da caracterização físico-química dos efluentes e das águas de produção

Parâmetro	Unidade	efluente ETEI		efluente Fenton		Industrial	Limpa
		média	desvio padrão	média	desvio padrão		
DQO	mgO ₂ /L	211	29	62	13	275	2
pH	-	7,7	0,3	7,5	0,1	7,6	6,9
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	374	41	77	16	220	63
Dureza	mgCaCO ₃ /L	96	9	69	5	93	89
Condutividade	mS/cm	6,8	0,4	8,3	0,3	1,4	0,30
SDT	mg/L	4700	916	5976	1050	840	184
SST	mg/L	49	17	5,6	6,8	81	0,0
Turbidez	UNT	25	14	3,1	2,6	74	0,30
Nitrato	mg/L	3,2	4,9	3,2	4,8	2,9	6,9
Nitrito	mg/L	0,33	0,38	0,01	0,00	0,01	0,01
Cloreto	mg/L	1780	55	1746	48	286	31
Sulfato	mg/L	245	130	1362	313	40	5
Ferro	mg/L	0,94	0,51	0,50	0,17	1,06	< 0,05
Manganês	mg/L	0,12	0,01	0,04	0,02	< 0,001	0,005
Cobre	mg/L	0,11	0,01	0,02	0,01	0,02	< 0,007

Como já discutido na seção anterior, a qualidade média do efluente da ETEI foi elevada pelo tratamento complementar com Fenton homogêneo.

A comparação entre a qualidade dos efluentes e aquela recomendada pelas diretrizes do **Apêndice A** demonstra que o efluente da ETEI, nesta caracterização criteriosa, atendeu aos limites indicados apenas para os parâmetros pH, turbidez e sulfato.

Após tratamento complementar, o efluente mostrou conformidade aos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, dureza, sólidos suspensos totais, turbidez e manganês. Embora não tenham alcançado os limites propostos, os seguintes parâmetros apresentaram reduções consideráveis após aplicação de Fenton: DQO, nitrito, ferro e cobre. Os testes de reúso apontaram a aceitabilidade do efluente tratado na produção de tecidos.

Comparando-se o efluente tratado por Fenton com as águas de produção, observa-se que ambos apresentam aspectos positivos e negativos, de acordo com os parâmetros abordados e com a fonte de água utilizada no confronto.

Em relação à “água industrial”, o efluente do tratamento Fenton supera-a em qualidade, em termos de DQO, alcalinidade, dureza, sólidos suspensos, turbidez e ferro. As matrizes aquosas apresentam resultados similares nas análises de pH, nitrato, nitrito e cobre. Entretanto, o efluente mostra-se inferior se considerados o teor de cloreto, sulfato e, conseqüentemente, sólidos dissolvidos e condutividade.

Porém, observou-se na etapa de testes de reúso que os íons responsáveis pelo aumento da condutividade e dos sólidos dissolvidos não interferiram negativamente no processo – pelo menos nos níveis apresentados – visto que esses fatores não prejudicaram o tingimento do tecido utilizado nos testes. De certa forma, os sólidos dissolvidos podem inclusive ser proveitosos, já que no processo de tingimento é usual a adição de eletrólitos, que têm como função transportar o corante do meio aquoso para as fibras do tecido.

Em conformidade com observação feita por MIERZWA & HESPANHOL (2005), o principal problema relacionado aos sólidos dissolvidos é seu acúmulo à medida que o efluente possa ser utilizado, tratado e reciclado no processo, já que em nenhuma das etapas do ciclo ocorre sua remoção, havendo apenas o acréscimo constante de íons ao longo do percurso, seja pela adição de produtos químicos no processo ou de reagentes no tratamento.

Assim, pela análise teórica e prática dos resultados de caracterização e reúso, pode-se considerar que, de uma forma geral, o efluente tratado por Fenton possui qualidade mais elevada, se comparado à “água industrial”. Sua utilização pode conferir benefícios à qualidade dos tecidos produzidos e economia de reagentes tais como alvejantes, ácidos, dispersantes, complexantes e sais.

Já a “água limpa” destaca-se por sua qualidade notavelmente superior, não só ao efluente do processo Fenton mas, também, em relação às demais águas analisadas. Todos os parâmetros exibem resultados em conformidade com as diretrizes de qualidade para uso industrial têxtil (**Apêndice A**) e apresentam vantagem em relação às outras águas. À exceção apenas de dureza, que apresentou resultado mais elevado que o obtido para o efluente após Fenton; e nitrato, que se manifestou em níveis superiores a todas as águas.

A dureza nas águas subterrâneas é natural e provocada pela presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} , dois constituintes iônicos comuns, provenientes de minerais da composição geoquímica do solo. Já o nitrato é um indicador de poluição pontual ou difusa por esgotos domésticos ou pelo uso de fertilizantes (WHO, 1996).

Apesar dos parâmetros que transgridem os limites de qualidade, esta água apresenta-se como uma excelente fonte para a indústria têxtil, requerendo apenas o uso moderado de agentes dispersantes ou seqüestrantes para a remoção dos constituintes indesejáveis.

É importante notar que o efluente tratado pelo método proposto, ainda que sejam feitas modificações, jamais alcançará a qualidade percebida pela “água limpa”, dadas as limitações do processo e os problemas relacionados ao acúmulo de íons dissolvidos, conforme já discutido anteriormente. Dessa forma, o efluente tratado apresenta-se como mais uma opção de fonte de água, não descartando o uso das águas de produção normalmente já utilizadas.

A análise da cor dos efluentes e das águas de produção (**Figura 5.32**), bem como a comparação visual das amostras (**Figura 5.33**), demonstra que em termos de cor, os resultados obtidos para o efluente tratado por Fenton são comparáveis à “água limpa”, sendo considerados apropriados por não influenciarem a tonalidade dos tecidos. Já a água industrial e o efluente da ETEI apresentam coloração acentuada, inclusive sujeita a variações, influenciada por corantes residuais que podem divergir de acordo com a produção.

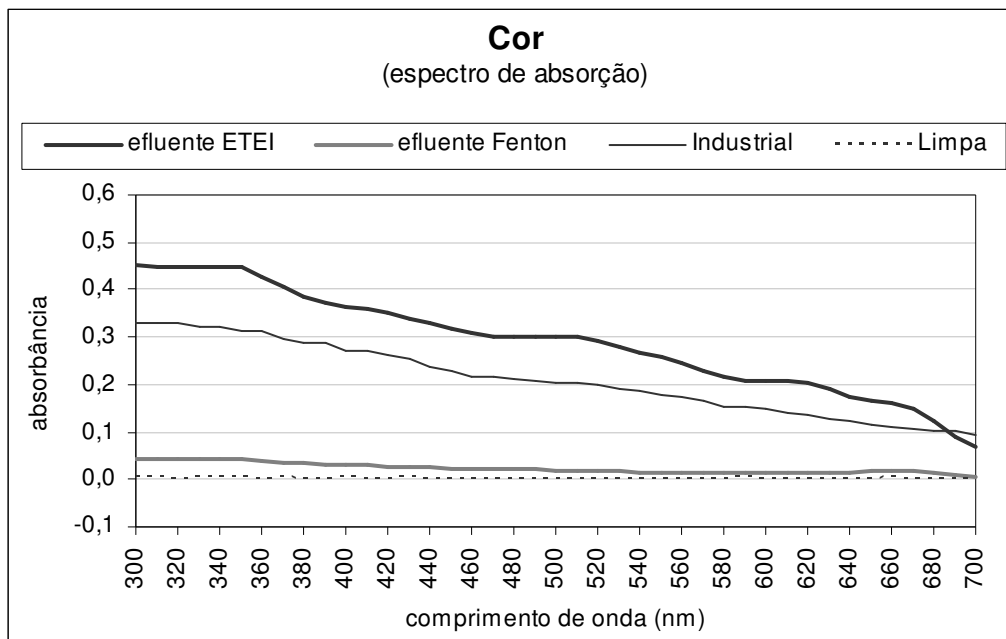


Figura 5.32: Determinação da cor dos efluentes e das águas de produção

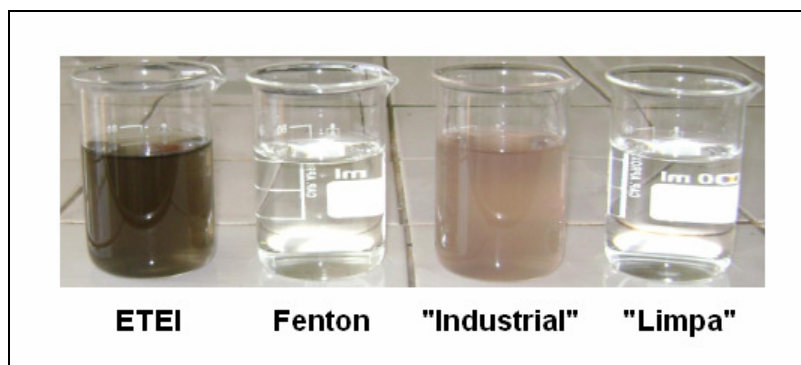


Figura 5.33: Comparação visual das amostras

Por todos os motivos e discussões aqui apresentadas, avalia-se o reúso do efluente tratado por Fenton homogêneo na proporção $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1:2:2 como possível, considerando-se a qualidade da água obtida, os requisitos industriais têxteis e os testes práticos de reúso.

Ressalta-se a importância de uma avaliação associada à viabilidade técnica e econômica para a aceitação definitiva do tratamento e reúso proposto do efluente em escala industrial.

6 CONCLUSÕES

O reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados é avaliado como possível, tendo em vista as conclusões relacionadas a seguir.

- No âmbito da indústria têxtil, o reúso está sujeito ao atendimento de padrões de qualidade definidos por certos parâmetros considerados por este estudo essenciais à caracterização de águas/efluentes que se propõem a uso/reúso no processamento de tecidos: DQO, pH, alcalinidade, dureza, condutividade, turbidez, nitrato, nitrito, cloreto, sulfato, ferro, manganês, cobre e cor.
- A análise físico-química do efluente da ETEI, com base em tais parâmetros, indica que o tratamento por sistema convencional é insuficiente para obtenção da qualidade requerida para uso industrial têxtil.
- Os testes com processos oxidativos avançados indicam resultados interessantes para os tratamentos com Fenton e foto-Fenton em termos de remoção de DQO (45-66% e 37-68%, respectivamente). O processo foto-Fenton mostra-se mais efetivo que o Fenton no consumo de peróxido de hidrogênio, por apresentar concentrações nas faixas de 0-9% de peróxido residual, contra 0-67%, relativo ao processo Fenton.
- O tratamento utilizando peroxidação assistida por radiação ultravioleta deve ser descartado. Os resultados alcançados mostram-se inaceitáveis sob os pontos de vista econômico e de reúso. Em relação à DQO obtém-se apenas 1-28% de redução e quanto ao peróxido de hidrogênio observa-se concentração residual de 49-69%.
- Os testes realizados com POA sobre o efluente conduzem às seguintes observações: no caso em que os catalisadores ferro e radiação UV são utilizados simultaneamente, o tempo de reação se relaciona de forma inversamente proporcional à concentração inicial de ferro; a utilização individual dos catalisadores em geral não é suficiente para a decomposição total do peróxido em radicais hidroxila no tempo proposto; não se verifica remoção de DQO para a utilização individual de peróxido sem catalisador; já o sulfato ferroso por si só é capaz de reduzir a DQO em 41%, revelando o forte caráter coagulante do reagente de Fenton; a utilização individual de radiação ultravioleta como catalisador de peróxido de hidrogênio é capaz de causar pequena degradação no efluente (20%); a radiação UV não influi no sistema na ausência de peróxido; a presença de ferro é indispensável à eficiência de degradação do efluente.

- No processo Fenton homogêneo, tanto os efeitos principais quanto o de interação são significativos ao nível de 5%, sendo a relação $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ responsável por exercer poder predominante na redução da DQO. Para o processo foto-Fenton observam-se efeitos principais e de interação significativos ao nível de 5%, com participação preponderante da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}$ sobre a redução da DQO.
- Dentre as opções de tratamento estudadas, verifica-se que o processo com reagente de Fenton na proporção $\text{DQO}/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 1:2:2 em massa apresenta-se como a melhor alternativa, por possibilitar remoção de DQO em níveis similares aos obtidos por foto-Fenton sem a necessidade de radiação ultravioleta.
- O tratamento complementar selecionado, conjugando os poderes oxidante e coagulante do processo Fenton, possibilita ao efluente a adequação dos seguintes parâmetros às diretrizes de qualidade para uso industrial têxtil: pH, alcalinidade (80% de redução), dureza (28%), sólidos suspensos totais (89%), turbidez (88%) e manganês (67%). Embora não alcancem os limites propostos, os seguintes parâmetros apresentam reduções notáveis após aplicação de Fenton: DQO (71%), nitrito (97%), ferro (47%) e cobre (82%). A condutividade e a concentração de sólidos dissolvidos sofrem aumento de 22% e 27%, respectivamente, em resposta ao aumento de 6 vezes da concentração de sulfato. Cloreto e nitrato não apresentam alterações notáveis em suas concentrações iniciais. A cor é suficientemente removida.
- O efluente apresenta perfis de distribuição de massa molar diferentes antes e após a intervenção de tratamento complementar, embora em ambos os casos constata-se a predominância de substâncias solúveis responsáveis pela DQO.
- Após aplicação do tratamento sugerido tem-se remoção por coagulação associada à degradação parcial de substâncias de massa molar alta e intermediária, dando origem a substâncias de menor massa; a maior parte da matéria orgânica perdida após aplicação de reagente de Fenton é efetivamente degradada.
- O tratamento proposto gera um volume médio de lodo de 62 mL/L, após decantação por 72 h, correspondendo a 1,20 g/L de resíduo seco. A concentração média de peróxido de hidrogênio residual ao final do processo é de 24,5 mg/L.
- A utilização funcional de efluente tratado adicionalmente pela técnica sugerida neste estudo mostra-se válida na produção têxtil, por não conferir qualquer tipo de impacto negativo à qualidade dos tecidos produzidos, nas condições experimentadas.

As conclusões obtidas neste estudo se fazem válidas à luz das considerações que se seguem.

- Primeiramente, é importante ressaltar que embora seja uma ferramenta bastante útil, a prática de reúso não deve ser considerada a única e principal meta em um modelo de gerenciamento de águas e efluentes, devendo estar vinculada a outras medidas de racionalização do uso da água.
- Os parâmetros SDT e SST – também utilizados neste estudo como variáveis de controle de qualidade de águas sujeitas a reúso – podem ser suprimidos, na medida em que condutividade e turbidez, respectivamente, fornecem informações similares e apresentam métodos de determinação mais simples.
- A remoção da cor do efluente não implica necessariamente eficácia em termos de degradação de poluentes, portanto, esse parâmetro não deve ser tomado como principal variável no acompanhamento dos processos de tratamento complementar.
- Os modelos de regressão e superfícies de resposta obtidos pelo planejamento fatorial, embora utilizados neste trabalho apenas para observação do comportamento da variável resposta em relação aos fatores $[H_2O_2]/DQO$ e $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, permitem a otimização dos processos Fenton e foto-Fenton em termos de redução da DQO do efluente.
- O aumento da concentração de sulfato e, conseqüentemente, de sólidos dissolvidos e condutividade, associado à alta concentração de cloreto e à presença de nitrato, que não são removidos no tratamento, apresenta-se como fator limitante ao reúso, já que o teor de sais dissolvidos tende a se acumular à medida que o efluente circula pelo processo têxtil. Se uma parcela desses sais não é eliminada, a longo prazo o esquema de reúso pode tornar-se insustentável.
- O lodo gerado pelo tratamento proposto e a concentração de peróxido residual ao final do processo não impedem a possibilidade de sua aplicação em termos de qualidade da água produzida para reúso, mas podem prejudicar a aceitabilidade do processo de tratamento em relação à inviabilidade técnica e econômica que podem oferecer. Negligenciar as etapas de estudo e avaliação técnica e econômica é colocar em risco o sucesso do reúso de água na indústria.
- As conclusões positivas em relação aos testes práticos de reúso não devem ser generalizadas e se restringem aos tipos de tecido e corantes utilizados nesta pesquisa.

7 RECOMENDAÇÕES

Fazem-se as seguintes recomendações para a complementação e aprimoramento deste estudo, ou para trabalhos futuros que venham a ser baseados nesta pesquisa:

- Análise microbiológica e de toxicidade do efluente após tratamento complementar, para averiguação dos riscos de sua manipulação e posterior descarte em corpos de água, principalmente considerando-se a possibilidade de formação de substâncias mais tóxicas;
- Identificação de compostos recalcitrantes utilizados no processo têxtil – tais como corantes, surfactantes e igualizantes – através de HPLC, no efluente da ETEI e após tratamento complementar, para verificação de redução ou eliminação de tais compostos;
- Caracterização do lodo gerado, com o objetivo de melhor conhecer sua composição para classificação do resíduo e definição de sua disposição final;
- Otimização da relação $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, através do planejamento fatorial, modelos de regressão e superfícies de resposta, visando aumentar a redução da DQO e minimizar a concentração de peróxido residual e formação de lodo;
- Aplicação de testes de reúso a tipos diversos de tecidos produzidos pela indústria têxtil (algodão, viscose, poliéster, poliamida e misturas), utilizando diferentes classes de corantes (reativos, dispersos, diretos, ácidos, sulfurosos, etc.);
- Estudo completo da viabilidade técnica e econômica do tratamento proposto, incluindo dimensionamento de reatores, tanques de estocagem, sistema de bombeamento, gastos com reagentes, armazenamento e disposição do lodo;
- Caso seja verificada inviabilidade técnica e econômica, avaliação da possibilidade de gerar efluentes com qualidade inferior à obtida, para utilizações industriais menos nobres ou restritivas.

REFERÊNCIAS

- ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G.; BEN AIM, R. Fractionation of a secondary effluent with membrane separation. *Desalination*, v. 146, n. 1-3, p. 433-437, 2002.
- ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G. Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, v. 175, n. 1, p. 135-141, 2005.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro: INMETRO, 1987. 34 p.
- AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, p. 187-195, 2005.
- ALBIERO FILHO, A. In: CIRRA; FCTH; DTC Engenharia. *Conservação e reúso de água: manual de orientações para o setor industrial*. v.1. São Paulo: FIESP, 2004. p. 7.
- ALINSAFI, A.; DA MOTTA, M.; LE BONTÉ, S.; PONS, M. N.; BENHAMMOU, A. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 1-2, p. 31-39, 2006.
- AMARAL, M. C. S. *Caracterização de lixiviado empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos*. 2007. 270 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
- AQUINO, S. F. Caracterização da DQO efluente de sistemas de tratamento biológico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 8, n. 3, p. 135-141, 2003.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. *Manual de Engenharia Têxtil*. v.2. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984. In: MELO, A. R. *Otimização do reúso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil*. 2005. 206 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- BALI, U.; CATALKAYA, E.; SENGUL, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 159-166, 2004.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, n. 1-2, p. 128-134, 2007.
- BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; GUEDES, T. A. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, v. 80, n. 1, p. 66-74, 2006.
- BERTHE, C.; REDON, E.; FEUILLADE, G. Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: An indicator of waste degradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 262-271, 2008.

- BES-PIÁ, A.; MENDONZA-ROCA, J.A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; IBORRA-CLAR, M.I. Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies. *Desalination*, v. 149, n. 1-3, p. 69-174, 2002.
- BIDGA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. Lei Federal n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.
- BRERETON, R. G. Chemometrics in analytical chemistry: A review. *Analyst*, v. 112, p. 1635-1657, 1987.
- BRESAOLA JR, R.; CANTELLI, D. L. Tratamento de efluentes líquidos de uma indústria têxtil e seu reuso. *In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, Porto Alegre. XXVII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - AIDIS, 2000.*
- BRIK, M.; SCHOEBERL, P.; CHAMAM, B.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. v. 41, n. 8, p. 1751-1757, 2006.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- CALLEGARI-JACQUES, S. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 2003, p. 144-152.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*. v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration handbook*. Lancaster: Technomic, 1986. 375 p.
- CIARDELLI, G; RANIERI, N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 567-572, 2001.
- CIRRA; FCTH; DTC Engenharia. *Conservação e reúso de água: manual de orientações para o setor industrial*. v.1. São Paulo: FIESP, 2004. 90 p.
- CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO, 1992, Rio de Janeiro. *Agenda 21*. Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 1996. 585 p.
- CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Resolução n. 54, de 28 de novembro de 2005.
- COPAM – CONSELHO DE POLÍTICA AMBIENTAL. Dispõe sobre o enquadramento das águas da bacia hidrográfica do rio das Velhas. Deliberação Normativa n. 20, de 24 de junho de 1997.

- DANTAS, T. L. P. *Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado*. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, v. 55, n. 5, p. 715-723, 2004.
- DE MIO, G. P.; CAMPOS, J. R. *Proposição de método para avaliação da remoção de cor em efluentes líquidos de indústria têxtil*. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental, 1998. Anais do XXVI Congresso Latinoamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental-CD-ROM. Lima - Peru, 1998.
- DIAMOND, W. J. *Practical experiment designs for engineers and scientists*. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. p. 30.
- DULEKGURGEN, E.; DOGRUEL, S.; KARAHAN, O.; ORHON, D. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water Research*. v. 40, n. 2, p. 273-282, 2006.
- DWAF - Department of Water Affairs & Forestry. *South African water quality guidelines*. v.3: Industrial Water Use. 2. ed, 1996.
- FANE, A. G. Pressure-driven membrane processes: microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. In: ELAM 1st Latin American School on Membrane Processes. Rio de Janeiro, 3-6 ago 1994.
- FONGSATITKUL, P.; ELEFSINIOTIS, P.; YAMASMIT, A.; YAMASMIT, N. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, n. 3, p. 213-220, 2004.
- FONSECA, M. A. D. S. *Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do reagente Fenton*. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- GLÓRIA, R. M.; ELLISIÁRIO, M.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Distribuição de pesos moleculares da matéria orgânica presente no afluente e efluente de reatores UASB tratando esgoto sanitário. In: 24^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 2007.
- GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M.; SANZ-ESCRIBANO, D.; LORA-GARCÍA, J.; LEÓN HIDALGO, M. C. Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination*. v. 222, n. 1-3, p. 272-279, 2008.
- GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. v. 136, n. 3, p. 763-769, 2006.
- HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLUCCI, J.; JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, n. 1, p. 33-50, 2002.
- HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, L. D. B.; DA SILVA, M. C. C. *Manual de conservação e reúso de água na indústria*. Rio de Janeiro: DIM, 2006, 29 p.

- HESPANHOL, I. *Curso: Conservação e reúso de água como instrumentos de gestão – a visão da indústria*. III Workshop Gestão e Reúso de Água na Indústria, Florianópolis, 2007.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. *Gold Book: Compendium of Chemical Terminology*. 2. ed. Blackwell Scientific Publications, 1997.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.
- KANG, S.; LIAO, C.; CHEN, M. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, n. 6, p. 923-928, 2002.
- KARAHAN, O.; DOGRUEL, S.; DULEKGURGEN, E.; ORHON, D. COD fractionation of tannery wastewaters: Particle size distribution, biodegradability and modeling. *Water Research*. v. 42, n. 4-5, p. 1083-1092, 2008.
- KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W.; LI, N. N. Theory and mechanistic concepts. In: HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 398.
- LIN S. H.; CHEN M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, Great Britain, v. 31 n. 4, p. 868-876, 1997a.
- LIN, S. H.; CHEN, M. L. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange. *Desalination*, v. 109, n. 2, p. 121-130, 1997b.
- LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 2051-2056, 1997.
- LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C.; YEH, R. Y.; HUNG, Y. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 73, n. 1, p. 1-6, 2007.
- MAGALHÃES, M. N.; LIMA, A. C. P. *Noções de probabilidade e estatística*. 4.ed. São Paulo: Edusp, 2002. 392 p.
- MALPEI, F.; ROZZI, A.; COLLI, S.; UBERTI, M. Size distribution of TOC in mixed municipal-textile effluents after biological and advanced treatment. *Journal of Membrane Science*. v. 131, n. 1-2, p. 71-83, 1997
- MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANNELLI, G.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane Technologies. *Desalination*, v. 138, n. 1-3, p. 75-82, 2001.
- MCGREGOR, W. C. *Membrane separations in biotechnology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. 386 p.
- MIERZWA, J. C; HESPANHOL, I. *Água na indústria: uso racional e reúso*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 144 p.
- MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 4 ed. New York: Wiley, 1997. 704 p.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C; CALADO, V. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463p.

- MOTTA, M.; SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JR, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.
- NEMEROW, N. L.; DASGUPTA, A. *Industrial and Hazardous Waste Treatment*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. p. 22-24.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Harzadous Materials*, 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.
- NUNEZ, L.; GARCIA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 3, p. 647-652, 2007.
- OLIVEIRA, D. M. *Utilização do reagente de Fenton no pré-tratamento de efluentes têxteis com vistas à melhoria na sua degradabilidade. Um estudo de caso*. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- OLIVEIRA, D. M.; GALVÃO, B. R. L. *Relatório técnico: Recuperação de água industrial*. Belo Horizonte: Ematex Têxtil, 2006. 51 p.
- OLIVEIRA, N. P. T. *Estudo da tratabilidade de efluentes líquidos da indústria têxtil, através do sistema combinado de lodos ativados por batelada, seguido de oxidação química*. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*. v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002.
- RODIER, J; RODI, L. *Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar*. Barcelona: Omega, 1981. 1059 p.
- RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, v. 151, n. 1-3, p. 129-135, 2002.
- SAHINKAYA, E.; UZAL, N.; YETIS, U.; DILEK, F. B. Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 3, p. 1142-1148, 2008.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1994. 658 p.
- SHON, H.; KIM, S.; ERDEI, L.; VIGNESWARAN, S. Analytical methods of size distribution for organic matter in water and wastewater. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23, n. 4, p. 581-591, 2006.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHOROEDER, E. D. *Water Quality: characteristics, modeling and modification*. Washington: Addison-Wesley, 1985. 768 p.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados: Caderno temático*. Volume 03. UNICAMP, Campinas, agosto 2004. 83 f. Apostila.
- UNIDO – UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. *Water and industry - needs, uses and demands*. World Water Forum. 3, 2003, Kyoto, Shiga e Osaka, março 2003.

- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*. Cincinnati, 1982. 402 p.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. *In-plant Control of Pollution: Upgrading Textile Operations to Reduce Pollution*. Washington, 1974. p. 117-118.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. *Guidelines for Water Reuse*. Washington, 2004. p. 17.
- US PEROXID. H₂O₂.com. *Iodometric titration*. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/intro/iodometric.html>>. Acesso em: 19 maio 2008.
- VAILLANT, S.; POUET, M.; THOMAS, O. Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater. *Talanta*, v. 50, n. 4, p. 729-736, 1999.
- VENDRUSCOLO, N.; MARTINS, A. F. Tratamento de efluente de indústria de transformadores por meio de processos de coagulação/floculação, fotoperoxidação e adsorção em carvão ativado. São Paulo: Unicamp, 2006.
- WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 810-816, 2008.
- WHO – World Health Organization. *Water Quality Assessments: A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*. 2.ed. London: F & FN Spon, 1996. 651 p.
- WPCF - Water Pollution Control Federation. *Water Reuse Manual of Practice*. 2. ed. Water Pollution Control Federation, Alexandria, Virginia, 1989. In: USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. *Guidelines for Water Reuse*. Washington, 2004.
- XU, X.; LI, H.; WANG, W.; GU, J. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 57, n. 7, p. 595-600, 2004.
- ZIYANG, L.; YOUCAI, Z. Size-fractionation and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1-2, p. 257-264, 2007.

Apêndice A

Diretrizes de qualidade da água para uso industrial têxtil

PARÂMETRO	ETAPA DO PROCESSO									GERAL							
	Engomagem		Lavagem		Branqueamento		Tingimento										
DQO									30				X	10		30	20
pH	6,5-10,0		3,0-10,5		2,0-10,5		3,5-10,0					5-9					
Alcalinidade									X	100			X	50			
Dureza	25	25	25	25	25	25	25	25	X	50	70	X	X	10	X		
Condutividade														0,1		1,8	0,5
SDT	100	100	100	100	100	100	100	100		200	500			50			
SST	5	5	5	5	5	5	5	5				0	X	0			
Turbidez										25				1	X		
Nitrato											0,5				X		
Nitrito												X			X		
Cloreto											250	X					
Sulfato											250						
Ferro	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,2	0,3	X		0,1	X		
Manganês	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,1	0,05	X	X		X		
Cobre	0,01									0,01	0,01						
Cor	5	5	5	5	5	5	5	5	0	50				0	X	1,0*	
REFERÊNCIA	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(d1)	(d2)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)

NOTAS:

Limites expressos em mg/L, exceto para pH (unidades), condutividade (mS/cm), turbidez (UNT) e cor (uH).

X – Parâmetros de relevância para a qualidade da água utilizada no processo industrial têxtil, sem especificação de limites.

* SAC - *spectral absorption coefficient* (m^{-1}), a 426 nm.

Referências: (a)- WPCF, 1989; (b)- NEMEROW & DASGUPTA, 1991; (c)- MALPEI *et al*, 1997; (d)- USEPA, 1974; (e)- ARAÚJO & CASTRO, 1984; (f)- DWAF, 1996; (g)- LIN & CHEN, 1997a; (h)- USEPA, 2004; (i)- BRIK *et al*, 2006; (j)- GOZÁLVEZ-ZAFRILLA *et al*, 2008.

Anexo A

Tabela da Distribuição *t*-Student

(bicaudal)

gl \ α	0,50	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	1,000000	3,077684	6,313752	12,70620	31,82052	63,65674	636,6192
2	0,816497	1,885618	2,919986	4,30265	6,96456	9,92484	31,5991
3	0,764892	1,637744	2,353363	3,18245	4,54070	5,84091	12,9240
4	0,740697	1,533206	2,131847	2,77645	3,74695	4,60409	8,6103
5	0,726687	1,475884	2,015048	2,57058	3,36493	4,03214	6,8688
6	0,717558	1,439756	1,943180	2,44691	3,14267	3,70743	5,9588
7	0,711142	1,414924	1,894579	2,36462	2,99795	3,49948	5,4079
8	0,706387	1,396815	1,859548	2,30600	2,89646	3,35539	5,0413
9	0,702722	1,383029	1,833113	2,26216	2,82144	3,24984	4,7809
10	0,699812	1,372184	1,812461	2,22814	2,76377	3,16927	4,5869
11	0,697445	1,363430	1,795885	2,20099	2,71808	3,10581	4,4370
12	0,695483	1,356217	1,782288	2,17881	2,68100	3,05454	4,3178
13	0,693829	1,350171	1,770933	2,16037	2,65031	3,01228	4,2208
14	0,692417	1,345030	1,761310	2,14479	2,62449	2,97684	4,1405
15	0,691197	1,340606	1,753050	2,13145	2,60248	2,94671	4,0728
16	0,690132	1,336757	1,745884	2,11991	2,58349	2,92078	4,0150
17	0,689195	1,333379	1,739607	2,10982	2,56693	2,89823	3,9651
18	0,688364	1,330391	1,734064	2,10092	2,55238	2,87844	3,9216
19	0,687621	1,327728	1,729133	2,09302	2,53948	2,86093	3,8834
20	0,686954	1,325341	1,724718	2,08596	2,52798	2,84534	3,8495
21	0,686352	1,323188	1,720743	2,07961	2,51765	2,83136	3,8193
22	0,685805	1,321237	1,717144	2,07387	2,50832	2,81876	3,7921
23	0,685306	1,319460	1,713872	2,06866	2,49987	2,80734	3,7676
24	0,684850	1,317836	1,710882	2,06390	2,49216	2,79694	3,7454
25	0,684430	1,316345	1,708141	2,05954	2,48511	2,78744	3,7251
26	0,684043	1,314972	1,705618	2,05553	2,47863	2,77871	3,7066
27	0,683685	1,313703	1,703288	2,05183	2,47266	2,77068	3,6896
28	0,683353	1,312527	1,701131	2,04841	2,46714	2,76326	3,6739
29	0,683044	1,311434	1,699127	2,04523	2,46202	2,75639	3,6594
30	0,682756	1,310415	1,697261	2,04227	2,45726	2,75000	3,6460
∞	0,674490	1,281552	1,644854	1,95996	2,32635	2,57583	3,2905

Anexo B

Tabela da Distribuição F de *Fisher-Snedecor*

($\alpha = 0,05$)

v2 \ v1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	4,84	3,01	2,95	2,90
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	4,75	2,91	2,85	2,80
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	4,67	2,83	2,77	2,71
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	4,60	2,76	2,70	2,65
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	4,54	2,71	2,64	2,59
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16