

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

ISABELA CANELADA

**FOTODEGRADAÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

BAURU
2012

ISABELA CANELADA

**FOTODEGRADAÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares.

**BAURU
2012**

C221f	<p data-bbox="548 1339 776 1371">Canelada, Isabela</p> <p data-bbox="548 1413 1274 1549">Fotodegradação por processos oxidativos avançados de corantes têxteis em efluentes industriais / Isabela Canelada -- 2012. 52f.: il.</p> <p data-bbox="602 1591 1230 1623">Orientadora: Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares</p> <p data-bbox="548 1665 1274 1728">Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Sagrado Coração – Bauru – SP.</p> <p data-bbox="548 1801 1274 1906">1. Efluente têxtil. 2. Tratamento de efluentes. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Fotoquímica. 5. Cinética de reação. I. Tavares, Beatriz Antoniassi. II. Título.</p>
-------	--

ISABELA CANELADA

**FOTODEGRADAÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares.

Banca examinadora

Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares
Universidade Sagrado Coração

Prof Ms Carlos Henrique Conte
Universidade Sagrado Coração

Profa. Dra. Márcia Ap. Zeferino Garcia
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 22 de Junho de 2012.

Dedico este trabalho aos meus pais, Dionísio e Eleni, a quem devo tudo e ao meu irmão André, pessoas que sempre dedicaram a mim todo o amor, carinho, confiança e incentivo aos estudos

AGRADECIMENTOS

✓ Agradeço a Deus por ter me concedido pais maravilhosos que, com muito suor, puderam sempre me proporcionar estudos de qualidade.

✓ Agradeço a todos os professores do departamento de Química, Setsuko Sato, Márcia Zeferino, Dorival Rodrigues, Carlos Henrique Conte, Vicente Alexandre de Lucca Neto, que sempre se dispuseram a me ajudar, bem como a todos meus amigos sem nunca reclamarem, pois eu tenho certeza de que desempenham suas funções com muito carinho e respeito. Agradeço pelas oportunidades de crescimento profissional, pelos muitos conhecimentos adquiridos e pelo amadurecimento pessoal também, vocês fizeram parte da minha construção educacional, pessoal e profissional e sempre farão parte do meu vínculo de amizades. Agradeço também pelos inúmeros conselhos carinhos, eles sempre ficarão em meu coração. Agradeço ainda pelos momentos de diversão no laboratório, serão para sempre.

✓ Agradeço aos meus colegas de trabalho no Laboratório de Química, Matheus Brito e Suellen Branco, que me deram apoio em meus trabalhos e estudos e que proporcionaram muitos momentos divertidos. Agradeço de modo especial, além de colega de trabalho, meu amigo Matheus que sempre me auxiliou com grandes ideias e pelas nossas pesquisas e invenções juntos, esses momentos ficaram marcados. Fernanda Brito, que aguentava nossas loucuras de químicos quando chegava ao laboratório depois de suas aulas.

✓ Agradeço ao meu tio, Marco Antonio, que montou para mim o reator fotoquímico com muita boa vontade e que, com certeza, ajudou-me bastante fazendo essa montagem.

✓ Agradeço à Maria José, tio Norberto e Flávio da Texpal Química, que sempre me forneceram muitas informações valiosas e me ajudaram com minhas dúvidas e curiosidades, sempre com muita atenção e prestatividade. Agradeço também ao pessoal do Laboratório de Controle de Qualidade que me receberam muito bem durante o período em que realizei o estágio, o qual me abriu portas para novos conhecimentos.

✓ Agradeço ao meu amigo Fabiano Gardim, que me ajudou muito com os contatos das lavanderias para as visitas e as várias informações, sempre com muita atenção e carinho. Em uma dessas visitas conheci o Júnior (Latitude Lavanderia) que foi muito atencioso e me auxiliou com informações e amostras dos corantes.

✓ Agradeço aos meus amigos: Keila Vertuan, Julia Terrezão, Alessandro Geglio e Maria Cocia, que sempre estiveram juntos comigo nessa caminhada universitária, em todos os momentos de muito estudo, muito quebra-cabeça, muitas consultas uns aos outros e muitas trocas de informações e experiências. Agradeço pelos vários momentos de muita diversão que tivemos, momentos realmente inesquecíveis. Amigos são assim, sempre se aguentando nos momentos de estresse e sempre bagunçando nos momentos de diversão.

✓ Obviamente, não poderia deixar de agradecer a Deus também por ter me proporcionado o encontro da vida com a Professora Dra. Beatriz Antoniassi Tavares, por quem tenho um grande respeito e carinho imenso e eterno, desde o primeiro dia de aula, pois nela percebi uma pessoa de alto caráter e uma profissional de melhor qualidade.

✓ Para encerrar com chave de ouro, agradeço a Professora Bia por ter aceitado ser minha orientadora com tamanha paciência, carinho, doçura, o que me remete ainda mais a seguir para conquistar ainda mais uma amizade sólida e eterna com ela. Agradeço-lhe Bia por ter me proporcionado tantos sentimentos bons e também pelos vários conhecimentos que me passou, sempre com toda maestria e mágica de seus ensinamentos e, às vezes, um simples olhar que significava muito para mim, olhar que você não tinha nem intenção, mas que eu já captava de forma diferente e fazia, faz e fará sempre a diferença. Agradeço profundamente, de coração!

Aos nossos mestres que, pela sua presença, marcaram nossa vida e em um simples gesto ou até mesmo num olhar transmitiram-nos palavras. A vocês, o nosso simples, mas eterno obrigado.
(Desconhecido)

Se você tem um sonho, tem que correr atrás dele, as pessoas não conseguem vencer e dizem que você também não vai vencer. Se você quer uma coisa, corra atrás, ponto.
(A procura da felicidade)

Os olhos são os intérpretes do coração, mas só os interessados entendem essa linguagem.
(Blaise Pascal)

RESUMO

Os recursos hídricos, até a década de 90, eram utilizados desenfreadamente e sem nenhum controle de qualidade. Isto, pelo fato de que, até então nenhum valor econômico junto ao uso da água estava em vigor. Outro erro é a ideia de abundância infinita de água potável para atender a todos no planeta e nas diversas áreas de demanda do recurso (agricultura, consumo humano e indústrias). No caso das indústrias, a água possui diversas funções importantes, o que faz com que esse segmento gere uma grande quantidade de efluentes líquidos. Dentro desse contexto, a indústria têxtil entra como um dos segmentos que mais utiliza água durante o processo e gera efluentes com características muito complexas e variadas. Uma das características mais marcantes dos efluentes têxteis é a coloração que eles possuem devido aos processos de beneficiamento têxtil que envolve tingimento e estamparia. Diante disso, o objetivo do presente trabalho é estudar a composição e características de três classes de corantes: sulfuroso, reativo e ácido, bem como a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA's) como método de tratamento de efluentes têxteis e de composição orgânica utilizando o sistema H_2O_2/Uv para a remediação limpa de efluentes líquidos. Além disso, tem-se o foco de fazer um acompanhamento cinético de descoloração do efluente sintético, analisando os seguintes parâmetros: pH, temperatura e quantidade de peróxido de hidrogênio.

Palavras chave: Efluente têxtil. Tratamento de efluentes. Processos oxidativos avançados (POA's). Fotoquímica. Fotodegradação. Cinética de reação.

ABSTRACT

Water resources, until the 90's were used wantonly and without any quality control, because until then, no economic value with the use of water, was in progress. Another mistake is the idea of infinite abundance of drinking water to serve everyone on the planet and demand in different areas of the resource (agriculture, industry and human consumption). At the case of industries, water has several important functions, which makes this segment generates a large amount of wastewater. In this context, the textile industry enters as one of the segments that use more water during processing and generates effluent with characteristics very complex and diverse. One of the most striking features of textile effluents is the color that they have because of the beneficiation processes involving textile dyeing and printing. Therefore, the objective of this work is to study the composition and characteristics of three classes of dyes: sulfur, reactive and acid, as well as the application of advanced oxidation processes (AOP's) as a method of treatment of textile effluents and organic composition using the system H_2O_2 / Uv remediation to clean wastewater. Furthermore, it has been the focus of follow up kinetic discoloration of the synthetic effluent by analyzing the following parameters: pH, temperature and amount of hydrogen peroxide.

Keywords: Textile wastewater. Wastewater treatment. Advanced oxidation processes (AOP's). Photochemical. Photodegradation. Reaction Kinetics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Suprimento de água na indústria têxtil	14
Figura 2- Etapas do processo de fiação.....	16
Figura 3- Ilustração de máquinas do processo de urdimento.....	17
Figura 4- Ilustração do processo de engomagem	18
Figura 5- Tear industrial	19
Figura 6- Processo de chamuscagem.....	20
Figura 7- Máquinas utilizadas para tingimento	21
Figura 8- Estrutura do corante azul sulfuroso.....	41
Figura 9- Estrutura do corante verde oliva ácido.....	41
Figura 10- Estrutura do corante azul turquesa reativo	42
Figura 11- Orbitais HOMO e LUMO da transição eletrônica	43
Figura 12- Vista lateral do reator	44
Figura 13- Vista superior do reator.....	44
Figura 14- Coloração do efluente sintético.....	47
Equação 1- Corantes reativos	26
Equação 2- Corantes diretos.....	26
Equação 3- Corantes ácidos	26
Equação 4- Corantes de enxofre, formação do corante a partir de um composto original com grupo tiosulfato.....	26
Equação 5- Corantes dispersos, reação para a formação da dispersão.....	26
Equação 6- Corantes à cuba, reação de redução para formação da forma leuco	27
Equação 7- Equação de fotólise do peróxido de hidrogênio	36
Equação 8- Reação de radicais com compostos orgânicos por abstração de hidrogênio.....	37
Equação 9- Reação de radicais com compostos orgânicos por adição na cadeia....	37
Equação 10- Reação de radicais com compostos orgânicos por transferência eletrônica.....	37
Equação 11- Etapa 1 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila.....	38
Equação 12- Etapa 2 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila.....	38
Equação 13- Etapa 3 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila.....	38
Equação 14- Lei de Lambert-Beer	42

LISTA DE TABELAS, QUADROS E GRÁFICOS

Tabela 1- Consumo de água em alguns setores têxteis.....	14
Tabela 2- Massas para o preparo dos padrões para a curva analítica.....	46
Tabela 3- Parâmetros analisados durante o processo fotoquímico.....	48
Quadro 1- Principais etapas da fiação.....	15
Quadro 2- Principais processos da tecelagem.....	16
Quadro 3- Processos de beneficiamento.....	20
Quadro 4- Classificação e descrição dos corantes quanto à fixação no substrato....	25
Quadro 5- Diferentes sistemas de processos oxidativos avançados.....	35
Quadro 6- Espécies oxidantes e seus potenciais de oxidação.....	36
Gráfico 1- Espectro de absorção dos corantes utilizados.....	46
Gráfico 2- Espectro de absorção do efluente sintético.....	47
Gráfico 3- Análise cinética do processo fotoquímico.....	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E O CONTEXTO AMBIENTAL	13
1.1.1 O PROCESSAMENTO TÊXTIL	15
1.1.2 PRODUÇÃO DE FIBRAS TÊXTEIS	15
1.1.3 FIAÇÃO	15
1.1.4 TECELAGEM E/OU MALHARIA	16
1.1.5 ENOBRECIMENTO OU BENEFICIAMENTO	19
1.1.6 CONCEITUAÇÃO DE COR	22
1.1.7 CORANTES E PIGMENTOS	23
1.1.8 O PROCESSO DE TIGIMENTO	27
1.1.8.1 Montagem do Banho de Tingimento.	28
1.1.8.2 Escolha do Processo de Tingimento.	29
1.1.8.3 Migração, Absorção e Difusão/Fixação.....	30
1.1.8.4 Lavagem final ao tingimento e geração de efluente.....	30
1.2 PROBLEMA AMBIENTAL	31
1.2.1 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE.....	32
1.2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's).....	34
2. OBJETIVOS.....	40
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	40
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 AMOSTRAS DE CORANTES.....	41
3.2 ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO Uv/Vis.....	42
3.3 REATOR FOTOQUÍMICO.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial consumia a água como um insumo com pouca significância, desenfreadamente e sem nenhum controle da qualidade, desde o líquido de abastecimento à indústria até os despejos disponibilizados em ambientes naturais, bem como os resíduos que eram carregados juntamente com esses despejos. Isso pelo fato de que, até a década de 90, nenhum mecanismo de controle econômico, junto ao uso da água, estava em vigor. Havia também uma ideia de abundância de água. Contudo, com o aumento populacional e crescimento nas atividades industriais esse recurso está cada vez mais sendo utilizado como se fosse infinito, e sem a preocupação com a potabilidade necessária para atender a todos. Entretanto, na realidade, o que se deveria saber é que a disponibilidade dos recursos hídricos adequados, “[...] em qualquer local, é variável no tempo e no espaço, em razão das condições climáticas de cada região e período do ano, e pode ser afetada pelas atividades humanas [...]” (MIERZWA e HESPANHOL, 2005, p. 09).

Há também as diferentes demandas de água para diferentes áreas de atividades humanas que, segundo Mierzwa e Hespanhol (2005) citando dados colocados pela ANA¹, em 2002, referentes à demanda de água por atividade. Esses dados apontam que a maior demanda é da agricultura, seguida pelo consumo humano e pelas indústrias, informações que podem se reforçar com os dados apresentados pelo Engenheiro Agrônomo Valdir Pedro Zonin (2012) no site da Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio – SAA – o segmento que mais consome água é, realmente, o agropecuário.

1.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E O CONTEXTO AMBIENTAL

Nas indústrias, a água possui as mais variadas funções como: matéria-prima, fluido auxiliar, geração de energia, fluido de aquecimento ou resfriamento e transporte e assimilação de contaminantes. Dentro desse contexto, tem-se a indústria têxtil, que é, também, um dos segmentos que mais tem demanda de recursos hídricos e, assim, gera uma grande quantidade de efluentes líquidos. A Tabela 1, a seguir, tem os dados obtidos por Van der Leeden, Troise e Todd (1990)

¹ ANA- Agência Nacional de Águas

adaptados por Mierzwa e Hespanhol (2005), que mostram a necessidade de água, em litros, por unidade de produção em alguns setores da indústria têxtil.

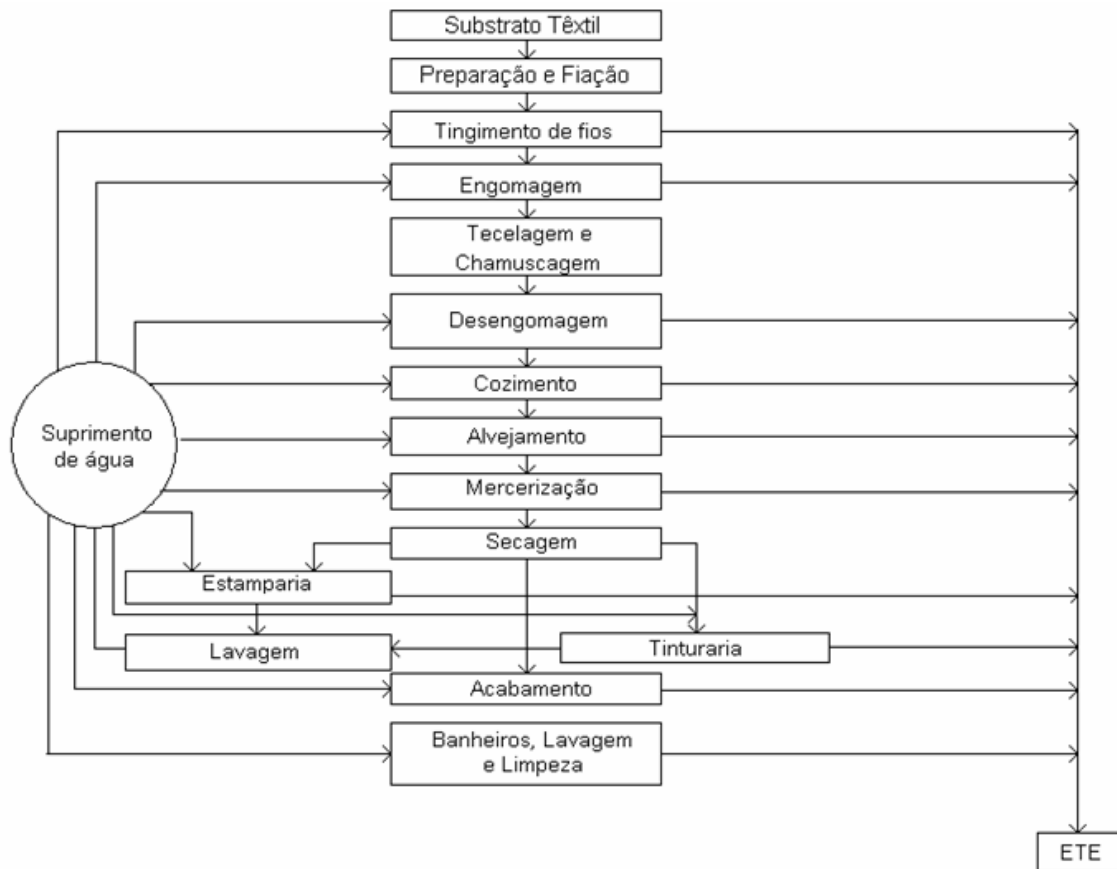
Tabela 1 - Consumo de água em alguns setores têxteis

Setor Industrial	Quantidade de água consumida (L)
Maceração e tratamento do linho	30.000 a 40.000
Tratamento de lã	240.000 a 250.000
Tingimento de tecidos	52.000 a 560.000
Tecelagem de algodão	10.000 a 250.000

Fonte: VAN DER LEEDEN, TROISE e TODD (1990) *apud* MIERZWA e HESPANHOL (2005, p.41) – adaptado.

A Figura 1 mostra, de um modo mais qualitativo, o suprimento de água de todos os setores da indústria têxtil.

Figura 1- Suprimento de água na indústria têxtil



Fonte: BRAILE & CAVALCANI (1979) *apud* VASQUES (2008, p.23)

1.1.1 O processamento têxtil

Os efluentes gerados pelo segmento têxtil possuem características muito variadas e de composição muito complexa, pois dependem da demanda do mercado pelos produtos e outros fatores. Para se entender o contexto dessa complexidade na composição do efluente, faz-se necessário a apresentação da cadeia produtiva têxtil, de um modo geral que envolve produção de fibras têxteis, fiação, tecelagem e/ou malharia, enobrecimento ou beneficiamento.

1.1.2 Produção de fibras têxteis

- Fibras Naturais: Podem ser de origem animal, vegetal ou mineral;
- Fibras Artificiais: São feitas a partir de transformações químicas de produtos naturais;
- Fibras Sintéticas: Originadas de produtos derivados do petróleo;

1.1.3 Fiação

É descrita por Pereira (2008) como sendo o processo que dá origem aos fios a partir da matéria fibrosa, previamente tratada e que envolve os procedimentos demonstrados no Quadro 1.

Quadro 1- Principais etapas da fiação

- Abertura da fibra	Feita por máquinas objetivando a separação máxima entre as fibras, isso para facilitar outras etapas pelo aumento da superfície de contato.
- Limpeza	Centrifugação para separar as fibras de sujidades grosseiras
- Cardagem	Inicia o processo de estiramento. Das fibras se obtém uma fita.
- Estiragem	É o afinamento/alongamento do ajuntamento fibroso feita por máquinas que fazem a velocidade de saída do material maior que o de entrada, esticando-o.
- Torção	Objetiva dar coesão às fibras, resistência à tração, à abrasão, à fadiga e a outros tipos de forças.
- Conicalagem	Enrolamento dos fios em cones

Fonte: PEREIRA (2008) - adaptado.

A Figura 2, a seguir, ilustra alguns dos processos da etapa de fiação.

Figura 2- Etapas do processo de fiação



Fonte: PEREIRA (2008, p.15); BASTIAN e ROCCO (2009, p.8); ANTONIO (2010, p.20) e PEREIRA (2008, p.21) – respectivamente.

1.1.4 Tecelagem e/ou Malharia

Na descrição de Pereira (2008), a tecelagem tem como produto final o tecido plano que “é obtido pelo entrelaçamento de conjunto de fios em ângulos retos, ou seja, fios no sentido longitudinal (chamados de urdume) e fios no sentido transversal (chamados de trama)” (p. 35). Os processos da tecelagem envolvem, basicamente três passos, descritos no Quadro 2, baseados em Bastian e Rocco (2009):

Quadro 2- Principais processos da tecelagem

- Urdimento	Dispor fios provenientes dos cones em rolos de urdume.
- Engomagem	Aplicação de películas de goma nos fios de urdume, para auxiliar o tecimento.
- Tecimento	Confecção do tecido.

Fonte: BASTIAN e ROCCO (2009) – adaptado.

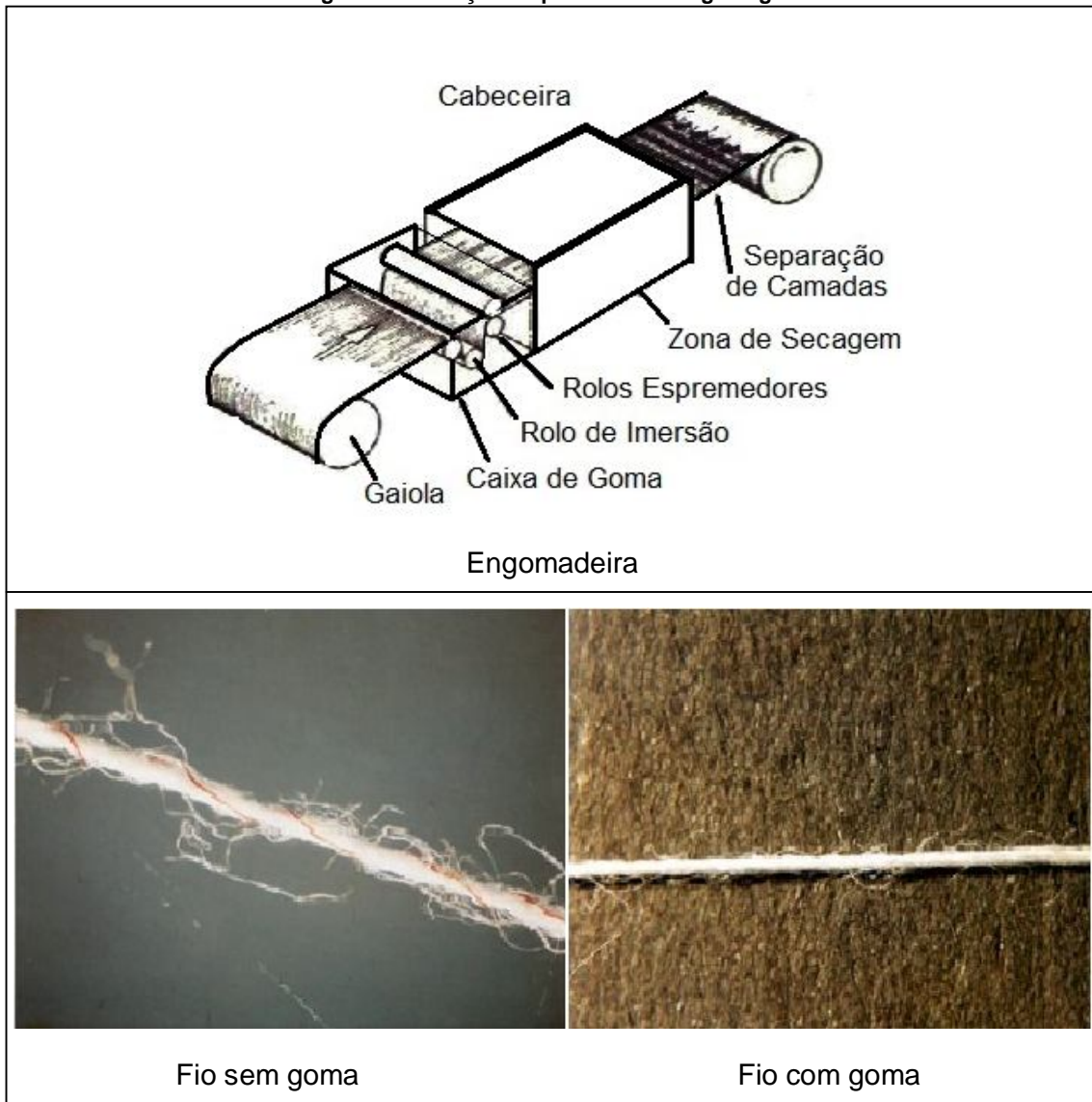
Nas Figuras 3, 4 e 5 tem-se ilustrações de algumas máquinas envolvidas no processo de tecelagem.

Figura 3- Ilustração de máquinas do processo de urdimento



Fonte: PEREIRA (2008, p.47); TEXMAN MÁQUINAS (2012); STEMMANN EQUIPAMENTOS (2012) – respectivamente.

Figura 4- Ilustração do processo de engomagem



Fonte: PEREIRA (2008, p.52); GUIA DE DEFEITOS INDUSTRIAIS TÊXTEIS *apud* PEREIRA (2008, p.52) – respectivamente.

Figura 5- Tear industrial



Fonte: STEMMANN EQUIPAMENTOS (2012).

1.1.5 Enobrecimento ou Beneficiamento

O Quadro 3 apresenta as etapas do processo de beneficiamento têxtil.

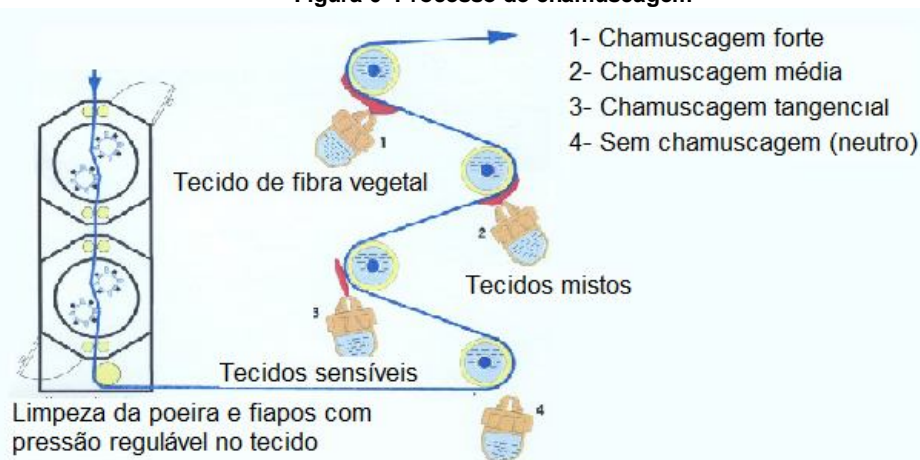
Quadro 3- Processos de beneficiamento

BENEFICIAMENTO PRIMARIO	
Chamuscagem	É a regularização do tecido pela eliminação, por queima, de pontas de fibras salientes, que são as fibrilas.
Desengomagem	Remove a goma aplicada no processo de urdimento para diminuir o atrito.
Purga/Limpeza	Processo para retirada de sujidades impregnadas no tecido, como óleos e gorduras, feito por saponificação, emulsificação e solubilização.
Alveamento	Branqueamento do tecido.
BENEFICIAMENTO SECUNDARIO	
Mercerização²	É um tratamento alcalino do material para a modificação morfológica da fibra a ser trabalhada, no qual ocorre uma absorção do NaOH contido no banho, pela fibra, formando a celulose hidratada, esse fato confere mudanças nas interações intramoleculares do material possibilitando um poder maior de absorção.
Tingimento	Confere coloração ao material como um todo.
Estampagem	Confere coloração ao material de forma pontual.
BENEFICIAMENTO TERCIARIO	
Amaciamento	Conferir agradabilidade ao material final
Antirruga	Diminuir amarrotamento.
Impermeabilização	Aplicação de resinas que impedem a absorção de água e sujidades.
Sanforização	Promove o pré-encolhimento do tecido para evitar que ele encolha nas lavagens
Antichama	Impede a propagação de chamas.

Fonte: JULIANO e PACHECO (2008) – adaptado.

Na Figura 6, há uma ilustração do processo de chamuscagem, já na Figura 7, apresentam-se alguns tipos de equipamentos que podem ser utilizados no processo de tingimento.

Figura 6- Processo de chamuscagem



Fonte: PEREIRA (2008, p.10).

² Após a mercerização, deve ser realizado um processo de lavagem e neutralização para a retirada do excesso da base, feito normalmente com o auxílio de água e soluções ácidas.

Figura 7- Máquinas utilizadas para tingimento



Máquina com canecas de vidro



Máquina com tambor



Foulard



Turbo



Jigger

Fonte: WERNER MATHIS (2012); JULIANO e PACHECO (2008, p.58 e 59).

Beneficiamento pode ser descrito como “conjunto de processos aplicados ao tecido para transformá-lo no artigo final” (JULIANO e PACHECO, 2008, p.5), ou então como processos que visam “melhorar as características físico-químicas do substrato [...]” (PEREIRA, 2008, p. 86). Essa etapa pode ser dividida em: **Beneficiamento Primário, Secundário e Terciário**³. É principalmente no beneficiamento secundário que está a situação problema do presente trabalho, que são os processos que envolvem tingimento, corantes.

1.1.6 Conceituação de Cor

Antes de se começar a descrever o processo de tingimento, tem-se que, primeiramente entender que esse é um processo que, obviamente, está ligado a conferir coloração a um material. Em relação à coloração se faz necessário conceituar, de forma um pouco mais específica, os elementos da cor.

“A cor não é uma propriedade intrínseca das substâncias (que é a propriedade em que a característica apresentada está baseada na estrutura do composto), mas sim uma sensação produzida no olho, segundo as condições da luz refletida por essas substâncias” (PEREIRA, 2008, p. 90), ou seja, é uma consequência da interação da luz e matéria que envolve a natureza da luz e a composição da matéria.

As ondas de luz penetram nos olhos através da córnea e seguem até a retina situada no fundo do olho onde são encontrados dois tipos de células fotossensíveis: os bastonetes e os cones. Essas células transformam a imagem óptica recebida na forma de energia radiante em energia química que estimula milhões de terminais nervosos. Os nervos ópticos combinam e transmitem os impulsos selecionados para o cérebro que os interpreta, criando, então, a percepção visual. (NETO, 2009, p.21).

³ Beneficiamento primário: operações que visam preparar o material para as etapas seguintes. Beneficiamento Secundário: etapa focada a fornecer cor ao material. Beneficiamento Terciário: é o acabamento, ou seja, etapa que visa melhorar as características como o brilho, aspecto físico, entre outros, para chamar a atenção do mercado consumidor.

Os bastonetes são responsáveis pela visão em ambientes escuros que, pela sensibilidade espectral serem as mesmas, não distinguem cores, somente tons de cinza, conforme apresenta Pereira (2008) e Neto (2009). Já os cones são os responsáveis pela percepção em ambientes iluminados e Neto (2009) aponta uma citação de Young-Helmholtz apresentada por Petter que mostra que existem três tipos de cones com sensibilidades para comprimento de ondas diferentes, acentuadas nas regiões do azul, verde e vermelho, ou seja, tem-se aí uma mistura de tricromia⁴. Quando a luz refletida atinge os cones, o faz de modos diferentes, assim, a sensibilidade captada de cada um é sintetizada e nos fornece a percepção de cores diferentes.

Esse conceito é importante para chegarmos à base do processo de tingimento que são os corantes e pigmentos.

1.1.7 Corantes e Pigmentos

“Os produtos de cor podem ser divididos em corantes [...] e pigmentos [...]” (JULIANO e PACHECO, 2008, p.35).

Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas [...] Por outro lado, os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, em que são completamente ou parcialmente solúveis e se fixam de alguma forma em um substrato [...] (ZOLLINGER, 1991 *apud* ALVARENGA, 2009, p.38).

As principais características dos corantes devem ser: apresentar “**intensidade de cor, solubilidade em solução aquosa**, habilidade para ser absorvido e retido pela fibra (**substantividade**) ou para combinar-se quimicamente com ela (**reatividade**)” (JULIANO e PACHECO, 2008, p.35).

- ✓ Intensidade de Cor: é também definida como **solidez** que é a característica que implica que, um corante adequado tem que poder ser difundido sobre a fibra e depois do tingimento permanecer dentro da fibra.

⁴ Por tricromia se entende a mistura de três cores, independentes de quais sejam.

- ✓ Solubilidade: adequadamente, o corante deve ser solúvel ou capaz de ser solúvel geralmente e preferencialmente em água, sendo que os grupos químicos responsáveis pela solubilidade podem ser partes integrantes dos corantes ou então serem introduzidos para tal função.
- ✓ Substantividade: é a capacidade de o corante ser absorvido pela fibra, feito por grupos específicos. É descrita também como a afinidade do corante com a fibra.
- ✓ Reatividade: é a integração do corante com a fibra por meio de ligações covalentes, sendo o corante incorporado à estrutura molecular do substrato.

Conforme aponta Vasques (2008), a molécula de corante é dividida em duas partes fundamentais: **grupo cromóforo** (responsáveis pela coloração) e o grupo de fixação (responsável pela interação com o substrato), também chamado de **grupo funcional**. A classificação dos corantes pode ser feita tanto relacionando a estrutura química (antraquinônico, azóico, nitrofenol, nitrosofenol, ftalocianina, vinilsulfônico, piridina, entre outros), quanto o modo de aplicação/fixação ao material têxtil. “O padrão adotado pelo *Colour Index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*” (BASTIAN e ROCCO, 2009) é segundo a fixação dos corantes e está relacionado no Quadro 4.

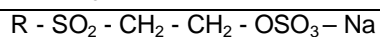
Quadro 4- Classificação e descrição dos corantes quanto à fixação no substrato

Corantes Reativos	São altamente solúveis em água, contém pelo menos um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com o substrato bastante estáveis. São bastante utilizados pelo fato de terem certa rapidez de reação de tingimento. Os principais grupos reativos são clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.
Corantes Diretos	São solúveis em água. O banho de aplicação deve ser neutro ou levemente alcalino, com temperatura próxima ao ponto de ebulição. A interação com a fibra é por interações de Van der Waals. Tem sua afinidade pelas fibras aumentadas, principalmente, pelas ligações duplas conjugadas.
Corantes Ácidos (Aniônicos)	São solúveis em água, possuem de um a três grupos de ácidos sulfônicos. Quando dissolvidos em água, contribuem para o baixo pH do banho. Quimicamente possuem várias classes de estrutura entre antraquinona, azina, compostos nitro e nitrosos que, por isso são corantes que possuem ampla gama de coloração.
Corantes Básicos (Catiônicos)	São solúveis em água, possuem grupo amino em sua estrutura, gerando assim, cores intensas e algumas fluorescentes, contudo possuem baixa fixação em algumas fibras. Em solução aquosa, contribuem para o pH alto do banho.
Corantes de Enxofre (Sulfurosos)	São insolúveis em água, são derivados do ácido tiosulfônico e possuem, portanto pontes de sulfeto. Pela insolubilidade em água, para aplicação, devem ser reduzidos com auxílio de agentes redutores como sulfetos, sulfitos, ou hidrossulfito de sódio, gerando assim uma forma solúvel ⁵ . Após o processo de migração no tingimento, o substrato sofre um processo de oxidação, levando o corante à forma original (insolúvel) que fica retido dentro da fibra, motivo pelo qual esse grupo possui alta solidez.
Corantes à Cuba, à Tina ou “Vat”	Como características químicas, possuem o grupo cetônico e são insolúveis em água e precisam ser reduzidos em solução alcalina, assim o grupo cetônico se reduz a um grupo alcoólico solúvel. Após o processo de migração, o sistema sofre processo de oxidação originando o corante inicial (insolúvel), porém no interior da fibra.
Corantes Dispersos	São praticamente insolúveis em água, de caráter não-iônico, e que possuem afinidade com substâncias hidrofóbicas. Para aplicação, é necessário que eles estejam finamente divididos para formarem uma dispersão estável juntamente com um agente de dispersão.

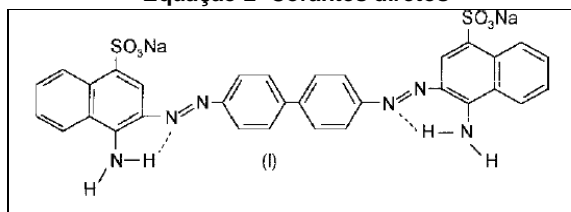
Fonte: SCHIMMEL (2008), PEREIRA (2008), ALVARENGA (2009), VASQUES (2008), BASTIAN e ROCCO (2009) – adaptado.

As equações a seguir, apresentam, basicamente, as principais composições químicas dos grupos funcionais (de fixação) dos corantes colocados no Quadro 4.

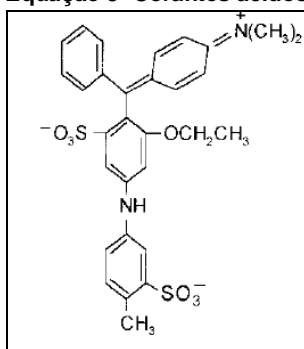
⁵ A forma solúvel (reduzida) dos corantes é denominada de forma leuco.

Equação 1- Corantes reativos

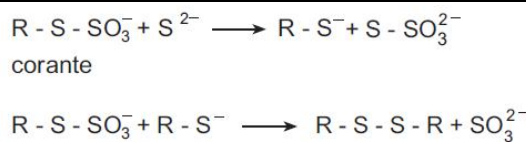
Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.73).

Equação 2- Corantes diretos

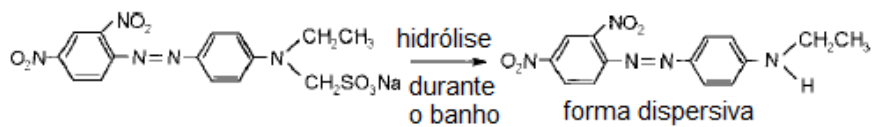
Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.72).

Equação 3- Corantes ácidos

Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.73).

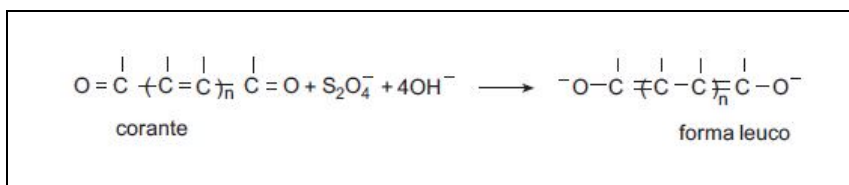
Equação 4- Corantes de enxofre, formação do corante a partir de um composto original com grupo tiosulfato

Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.73).

Equação 5- Corantes dispersos, reação para a formação da dispersão

Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.73).

Equação 6- Corantes à cuba, reação de redução para formação da forma leuco



Fonte: GUARATINI e ZANONI (2000, p.73).

1.1.8 O Processo de Tingimento

Conforme aponta Pereira (2008), “como regra geral, dividi-se o processo de tingimento em três etapas, nas quais ocorrem os seguintes processos de natureza físico-química: **migração**, **absorção** e **difusão/fixação** do corante”, ou em outros termos colocados por Vasques (2008), “**montagem**”⁶, **fixação** e o **acabamento final**. A citação de Vasques com relação à montagem acaba complementando a definição de Pereira, pois para se ter um bom processo de migração do corante - da solução para a fibra - assim como bons processos de absorção e fixação, na preparação do tingimento se necessita de estudos sobre a tecnologia a ser utilizada, a estrutura dos corantes, concentrações e outros parâmetros que são escolhidos, de acordo com

a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas, (VASQUES, 2008, p.24) e (SCHIMMEL, 2008, p.5)

entre outros fatores, tudo isso para garantir as exigências do mercado consumidor - que é focado, principalmente, na solidez da cor - bem como obter resultados condizentes com os parâmetros utilizados no controle de qualidade do tingimento da própria indústria que, conforme dita Juliano e Pacheco (2008), envolvem: **reprodutibilidade da cor** - que avalia intensidade, tonalidade e pureza - **igualização** e **solidez da cor** ao processo, e ao uso (suor, luz, água, entre outros).

Às etapas:

⁶ Tecnicamente, montagem é a etapa de migração do corante para o material têxtil.

1.1.8.1 Montagem do Banho de Tingimento

O processo, então, inicia-se com a preparação do banho de tingimento⁷. Um passo importante nessa etapa, quando se está lidando com desenvolvimento de colorações, é analisar a tricromia⁸ correta. Como já foi dito anteriormente, a cor de um material depende da natureza da luz de incidência, da composição do material e também do observador. “Assim, um mesmo objeto observado sob a luz do dia, sob uma lâmpada incandescente e sob uma lâmpada fluorescente poderá apresentar cores distintas. Isso ocorre porque estas fontes de luz possuem espectros diferentes.” (NETO, 2009, p.25). E a mudança de observador também pode alterar a percepção da cor. Portanto, para se desenvolver uma pigmentação na área têxtil, limita-se à escolha de no máximo três colorações diferentes, de preferência cores primárias, caso contrário se aumenta o risco de o material tingido sofrer o **fenômeno de metameria**. Esse fenômeno, segundo apresenta Neto (2009), está baseado numa combinação do estímulo de cores entre fonte de luz, material e observador. O efeito do metamerismo é descrito como uma alteração na coloração do material devido à troca de iluminantes, por exemplo, a coloração é desenvolvida e aplicada em um ambiente com iluminação por lâmpada fluorescente, porém o local de destino possui outro tipo de iluminação. Outro exemplo é a mudança de coloração devido ao fato de a produção ser feita utilizando-se um espectrofotômetro (observador), mas no controle de qualidade se utiliza outro, assim como a visão humana, a sensibilidade para as cores, também é modificada entre equipamentos. Nesses dois casos foram apresentados os dois tipos de efeitos metaméricos: o metamerismo por iluminantes e por observador, respectivamente. Por isso a limitação em se utilizar três corantes.

Outra análise para a preparação do banho de tingimento deve ser feita com relação aos produtos auxiliares que deverão ser colocados para contribuir no processo de fixação do corante. É necessário se fazer os cálculos de concentrações dos corantes com relação à massa de substrato⁹ que será utilizado no processo.

⁷ Banho de tingimento é a solução que envolve os corantes e produtos auxiliares ao bom resultado do tingimento.

⁸ Por tricromia se entende a mistura de três cores, independentes de quais sejam.

⁹ Tecnicamente, substrato é o material a ser tingido, podendo ser, por exemplo, fios, tecidos, entre outros.

1.1.8.2 Escolha do Processo de Tingimento

Um processo de tingimento pode ser feito de três formas:

✓ Tingimento contínuo: é indicado para substratos com maiores dimensões. Tem como característica principal a não interrupção do procedimento (JULIANO e PACHECO, 2008, p.60), ou seja, o material entra no maquinário, há uma alimentação contínua do banho e produtos auxiliares de forma que todo o tingimento é realizado dentro desse maquinário. O substrato sai da máquina tingido e lavado.

✓ Tingimento semicontínuo: o processo de tingimento e lavagem são separados por um período em que o substrato têxtil fica em repouso sobre um rolete em movimento para evitar a migração dos corantes não fixados causando coloração desigual no tecido.

✓ Tingimento em batelada: Juliano e Pacheco (2008) apontam que esse tipo de processo se caracteriza por ter a operação iniciada e finalizada em um mesmo maquinário. Nesse sistema, utiliza-se o processo de tingimento por esgotamento que consiste em colocar o tecido em uma haste apropriada para que fique preso em que esta fica em movimento mergulhando e retirando o tecido do banho por um período de tempo. Os produtos do banho são colocados em etapas ao decorrer do tempo.

A reação do corante com a fibra do substrato, em sua maioria é acelerada e melhorada com adição de vapor ou temperatura.

1.1.8.3 Migração, Absorção e Difusão/Fixação

O processo de tingimento se inicia com a seguinte etapa:

O corante migra do meio em que se encontra diluído para a superfície da fibra. Ao estabelecer-se o contato do corante com a fibra, inicia-se sua adsorção pelas camadas superficiais do substrato têxtil. O corante absorvido difunde-se no interior da fibra e fixa-se nela por meio de ligações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações covalentes, dependendo da natureza do material polimérico que a constitui e do tipo de corante empregado. (PEREIRA, 2008, p. 91).

Na etapa de tingimento, o banho, além da mistura de corantes, contém produtos químicos auxiliares para melhor absorção e fixação dos corantes no substrato, bem como obter características já para o produto final, como impermeabilidade, antiencolhimento, fungicida, entre outros. Um outro parâmetro auxiliador da fixação é a temperatura e agitação mecânica para otimizar a superfície de contato do material com o banho.

A utilização desses produtos auxiliares utilizados é, segundo aponta Alvarenga (2009), uma prática comum tanto para lavanderias, quanto nas próprias tinturaria e, além de comum, é uma aplicação importante, necessária. Os compostos utilizados abrangem os ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos. “A seleção desses produtos é função do sistema fibra-corante e do processo em si [...]” (ALVARENGA, 2009, p.25). Em sua maioria, a aplicação de eletrólitos num banho têxtil tem a finalidade de aumentar a substantividade do corante. Os eletrólitos saturam a solução do banho e diminuem a solubilidade do corante, fazendo-o precipitar e entrar em contato com o substrato para a absorção e fixação no mesmo.

1.1.8.4 Lavagem final ao tingimento e geração de efluente

Finalizado o processo de impregnação do corante, o material têxtil deve ser ensaboado e lavado para a neutralização de produtos utilizados e posterior retirada

do excesso de eletrólitos e corantes hidrolisados. É nesse processo que se tem uma grande geração de resíduos líquidos, ou seja, o efluente. O efluente de uma indústria têxtil é de extrema complexidade, pois tem-se uma diversidade de matéria-prima ampla, bem como diversidade de processos (ALVARENGA, 2009).

1.2 PROBLEMA AMBIENTAL

Os corantes são ditos como mais problemáticos, isso porque a disposição deles em ambientes aquáticos causam danos, primeiramente, por diminuir a transparência da água e consequente penetração dos raios do sol, podendo causar desequilíbrio fotossintético e solubilidade dos gases (SOUZA, 2006 *apud* ALVARENGA, 2009, p.33). Outro ponto de problematização dos corantes é o fato de serem compostos dificilmente biodegradáveis, ou então quando decompostos de forma anaeróbica, formarem compostos ainda mais tóxicos do que os compostos originais, como por exemplo, aminas aromáticas, alifáticas e benzidinas advindas de corantes azóicos, assim como resíduos de corantes sulfurosos (compostos de enxofre) (VASQUES, 2008, p.28). Além do que, estudos biocinéticos mostram a complexidade dos efeitos dos corantes em contato com o organismo dos seres vivos. Algumas classes de corantes possuem grupos quimicamente ativos que promovem reações que vão além da utilização têxtil, como por exemplo, os corantes reativos. Esse tipo de corante é, comprovadamente, utilizado na purificação de proteínas, tendo assim, uma reatividade com moléculas biologicamente importantes. Autores mostram que compostos não hidrolisados possuem alta estabilidade em meio neutro, tendo assim um tempo de vida de 50 anos em meios aquáticos. Desse modo, “a inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte”, (VASQUES, 2008, p. 29).

Devido à grande exigência do mercado, uma grande quantidade de corantes e pigmentos diferentes têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais aproximadamente 10.000 são produzidos e consumidos industrialmente [...] e 26.500 toneladas somente no Brasil [...] (KUNZ et al., 2002 *apud* ALVARENGA, 2009, p.28).

“Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes” (VASQUES, 2008, p.28). O alto índice de despejo de corante se dá, além da lavagem de equipamentos de produção do próprio corante, também pela incompleta fixação no material têxtil causada, entre outros fatores, pelo excesso do produto ou então pela baixa afinidade existente entre o corante utilizado para o tingimento de determinado substrato, assim como a técnica utilizada no processo não ter sido adequada para os produtos (corante/substrato) utilizados. Por essa elevada quantidade despejada, os tratamentos de efluente vêm sendo cada vez mais estudados para se ter maior eficiência de forma sustentável, pois os tratamentos convencionais geram resíduos sólidos e, dependendo dos produtos utilizados, encarecem o processo. Portanto, tem-se um impasse: métodos eficientes, porém com produtos que encarecem o processo e grande geração de resíduos.

1.2.1 Métodos de tratamento de efluente

Os tratamentos convencionais de efluentes se baseiam em processos biológicos, físicos, químicos e físico-químicos (ALVARENGA, 2009, p. 43 e 44).

Em geral, os processos de tratamento dos efluentes nas indústrias têxteis estão fundamentados na operação de sistemas de tratamento biológico, via sistemas de lodo ativado, seguidos de tratamentos físico-químicos de precipitação-coagulação (SCHIMMEL, 2008, p.6)

Um dos processos mais utilizados é o que envolve sistemas biológicos que consistem em fazer a agitação do líquido na presença de culturas de microorganismos para metabolizarem os poluentes orgânicos presentes que objetiva a oxidação dos mesmos. Em seguida, os compostos presentes no efluente são floculados e decantados. Contudo, existem corantes ou outros compostos orgânicos que são resistentes a esse tipo de degradação pelo fato de serem derivados de compostos aromáticos (elevada estabilidade) e podem causar a inibição e paralisação do metabolismo dos microorganismos, ou seja, é uma técnica que é bastante susceptível à composição do efluente, assim, dependendo da demanda da indústria o efluente pode conter uma carga orgânica muito variada e, dependendo

das concentrações, pode causar a chamada carga de choque¹⁰ (BITTON, 1994, *apud* SCHIMMEL, 2008, p.7). Na remoção de corantes, muitas vezes esse sistema não é tão efetivo, pois dependendo da composição e condições de trabalho, pode-se gerar compostos secundários mais tóxicos, como já foi citado (CAMMAROTA & COELHO, 2001 *apud* SCHIMMEL, 2008, p.7). Por isso, mesmo que o despejo de efluentes contenha baixas concentrações de corantes, ele é preocupante, além disso, outros compostos podem estar presentes (umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, polímeros etc) e que contribuem para a degradação ambiental (VASQUES, 2008, p.29).

Outro ponto importante desse processo é a grande geração de resíduo sólido (o lodo) que, além de se ter a possibilidade da toxicidade, ele se baseia na transferência do problema, ou seja, o líquido é tratado, mas um rejeito sólido com contaminantes concentrados é gerado, tendo agora, que se preocupar em dar uma destinação correta para esse resíduo. Assim, esse tipo processo é denominado de “método de transferência de fase” (TEIXEIRA e JARDIM, 2004, p. 11).

Os sistemas de tratamentos físico-químicos são eficientes, porém geram também o resíduo sólido, que causa o problema da correta destinação do mesmo, além da questão econômica que envolve a destinação e o transporte. Além disso, conforme aponta Alvarenga (2009), a eficiência desse tipo de tratamento se dá na remoção eficaz de materiais particulados, mas no que diz respeito à coloração e compostos dissolvidos, os resultados não são muito atrativos.

Alvarenga (2009) aponta também alguns processos químicos conhecidos que envolvem degradação: eletroquímica, incineração e precipitação, sendo que a maioria também é denominada de métodos de transferência de fase.

Por um meio ambiente mais saudável e para um maior controle no despejo de poluidores, as legislações estão cada vez mais exigentes, fazendo com que os custos para o tratamento de efluentes e destinação de resíduos sejam aumentados. Por isso, novas tecnologias, desenvolvimento de materiais e processos ou até mesmo a otimização dos processos já utilizados, vêm sendo pesquisados, de modo a se conseguir alternativas mais eficientes e, ao mesmo tempo, economicamente viáveis para a remoção de cor e compostos orgânicos. Em outras palavras, buscam-se alternativas “menos onerosas e que priorizem a componente ambiental”

¹⁰ Carga de choque ocorre quando a carga orgânica contida no efluente é muito elevada e acaba causando a morte de muitos microorganismos da cultura presente.

(TEIXEIRA e JARDIM, 2004, p. 9), que sejam, portanto, “limpas e extremamente eficientes e de alto poder de destruição de poluentes” (ALVARENGA, 2009, p.45).

1.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Diante disso, pesquisas apontam para uma técnica que se utiliza de processos oxidativos avançados como remediação dos efluentes industriais, não só os têxteis, mas como forma de tratamento de resíduos orgânicos. Dezotti (2003) *apud* Alvarenga (2009) aponta que esses processos são bastante eficientes para a destruição desses compostos, mesmo que em baixas concentrações, além de não formarem subprodutos, o que os tornam métodos de remediação limpos.

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfecante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” (TEIXEIRA e JARDIM, 2004, p.14).

Comprovadamente, pelo sucesso alcançado com essas tecnologias, em 2003 foi realizado no Canadá um evento já tradicional, segundo consta em Teixeira e Jardim (2004), que englobou conferências internacionais sobre o assunto (AOTs, TiO_2 , OSR¹¹) com o objetivo de reunir representantes de universidades, laboratórios, institutos de pesquisas, indústrias e afins para trocarem conhecimentos e experiências, tanto práticos quanto teóricos sobre o assunto.

Os processos oxidativos avançados são assim denominados pelo fato de terem a característica de mineralizarem os compostos orgânicos, ou seja, esses processos degradam os poluentes ao invés de apenas transferi-los de uma fase para outra. São baseados na produção de poderosos agentes oxidantes, geralmente na forma radicalar, como principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet) que possui

¹¹ AOT (Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation); TiO_2 (TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals & Applications); OSR (Optimized Site Remediation: Technologies, Processes, and Strategies for Attaining Cost-Effective Closure).

potencial de oxidação menor apenas que o Flúor, tendo a hidroxila, portanto, um potencial de 2.8V e o flúor, 3.03V (TEIXEIRA e JARDIM, 2004, p.16). A hidroxila tem tempo de vida dependente do meio reacional, porém tem baixa seletividade, ou seja, degradam vários tipos de compostos, independentemente da presença de outros que poderiam interferir em qualquer outro tipo de reação. Além disso, esse radical gera reações em cadeia (OPPENLÄNDER, 2003, apud ALVARENGA, 2009, p.46). Outra vantagem dos processos oxidativos avançados é que a degradação pode ser aplicada tanto numa fase líquida, quanto numa gasosa e até mesmo em compostos adsorvidos em sólidos. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004, p.16 e ALVARENGA, 2009, p.46). Existem vários tipos de processos oxidativos avançados que se diferenciam, conforme apresenta Alvarenga (2009), pelo tipo do oxidante empregado e pelo tipo de ativação, dessa forma, podem ser divididos em dois tipos de processo: processos homogêneos e os heterogêneos que, pela descrição de Teixeira e Jardim (2004), são os que não possuem catalisadores sólidos e os que possuem esse composto sólido, respectivamente, sendo que este composto sólido é um semicondutor. Além disso, o processo pode contar com a presença ou não de radiação. O Quadro 5 mostra as diferenças entre os métodos dos processos, apontando, portanto, o tipo do oxidante e a forma de catálise da reação, bem como a presença de radiação.

Quadro 5- Diferentes sistemas de processos oxidativos avançados

	Com radiação	Sem radiação
Sistemas Homogêneos	O ₃ / UV H ₂ O ₂ / UV Feixe de elétrons US ¹² H ₂ O ₂ / US UV/ US	O ₃ / H ₂ O ₂ O ₃ / OH ⁻
	Com radiação	Sem radiação
Sistemas Heterogêneos	TiO ₂ / O ₂ / UV TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV (Foto-Fenton)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton) Eletro-Fenton

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004, p.17) – adaptado.

¹² US: Ultrassom.

E, para efeito de comparação e conhecimento, o Quadro 6 apresenta uma relação dos principais compostos oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação em relação ao potencial padrão de hidrogênio (EPH).

Quadro 6- Espécies oxidantes e seus potenciais de oxidação

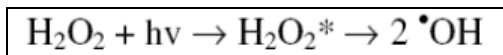
Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004, p.16).

Um ponto importante em relação aos processos heterogêneos, ou também chamados catalíticos, é o fato de que, ao final da reação, tem-se que obter um processo para a retirada das partículas contaminantes do sólido semiconductor, gerando uma elevação no custo do processo.

Dentre os processos de oxidação avançados, encontra-se o denominado fotólise com geração de radical pela aplicação do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2/UV), processo esse no qual o presente trabalho será focado com relação aos ensaios experimentais. Segundo Huang et al (1993) e Legrini et al (1993) *apud* Teixeira e Jardim (2004), o mecanismo mais aceito para esse processo é que a energia da radiação UV promove um rompimento da molécula do peróxido e forma 2 radicais hidroxilas, numa relação de 2:1, seguindo o que mostra a Equação 7.

Equação 7- Equação de fotólise do peróxido de hidrogênio

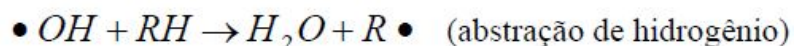


Fonte: OPPENLÄNDER (2003) *apud* ALVARENGA (2008, p.50).

Ao gerar os radicais, esses podem ser sequestrados pelos compostos orgânicos, dando início a uma série de reações em cadeia de forma a degradá-los,

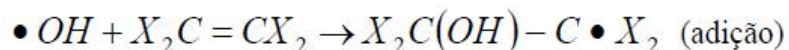
ou seja, o contato dos compostos poluentes com os radicais gerados levam a uma desestabilização das ligações na estrutura deles. A energia da radiação contribui para o rompimento, pois, uma vez desestabilizada a ligação, o fornecimento de energia só contribui para um aumento de entropia dificultando a reorganização eletrônica e mesmo geométrica, levando a rompimentos estruturais. Telêmaco (2005) mostra as principais reações que ocorrem entre os radicais e os compostos orgânicos, por meio de equações, como as Equações 8, 9 e 10¹³.

Equação 8- Reação de radicais com compostos orgânicos por abstração de hidrogênio



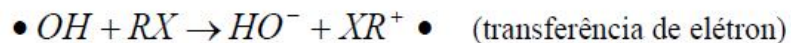
Fonte: TELÊMACO (2005, p. 2).

Equação 9- Reação de radicais com compostos orgânicos por adição na cadeia



Fonte: TELÊMACO (2005, p. 2).

Equação 10- Reação de radicais com compostos orgânicos por transferência eletrônica



Fonte: TELÊMACO (2005, p. 2).

Alguns parâmetros são de fundamental importância para se realizar bons ensaios com o processo de fotólise com o peróxido de hidrogênio, dentre eles estão citados por Slokar e Le Marechal (1998) *apud* Franco (2010, p.27): a intensidade da radiação Uv, o pH, o estudo da estrutura do corante ou composto orgânico, bem como a composição do efluente.

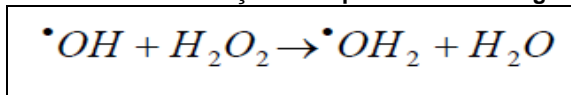
- ✓ Intensidade da radiação Uv: a absorvância máxima do peróxido é de, aproximadamente 220 nm, por isso, se nos ensaios for utilizada fonte de radiação artificial, quanto mais baixa a pressão de vapor da lâmpada, maior a quantidade de peróxido necessária para se conseguir concentrações relevantes de radicais;

¹³ Sendo R, X₂ e X radicais das cadeias orgânicas.

- ✓ pH: está relacionado com a estrutura do corante ou composto, com as características dos mesmos e irá influenciar na estabilidade desses compostos.
- ✓ Estudo da estrutura do corante ou compostos orgânicos
- ✓ Composição do efluente: dependendo da composição do efluente, se nele contiverem muitas substâncias sequestrantes de radicais hidroxilas, a concentração de peróxido necessária será muito maior, elevando o custo e baixando a eficiência do processo.

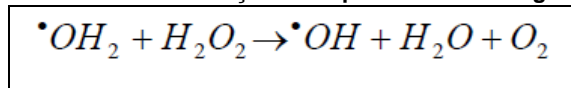
Além desses parâmetros, outro considerado importante é a quantidade de H₂O₂ utilizada, primeiramente por questões ambientais, pois, como lembra Franco (2010), quantidades acima de 10ppm desse composto o tornam tóxico para alguns organismos no meio ambiente e também porque, peróxido em excesso pode diminuir a eficiência do processo pelo fato de as moléculas capturam radicais hidroxilas, como mostram as Equações 11, 12 e 13.

Equação 11- Etapa 1 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila



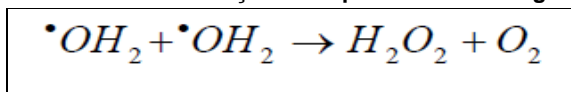
Fonte: FRANCO (2010, p.27).

Equação 12- Etapa 2 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila



Fonte: FRANCO (2010, p.27).

Equação 13- Etapa 3 do mecanismo de reação entre peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila



Fonte: FRANCO (2010, p.27).

Diante do exposto, o presente trabalho fará as análises das amostras dos corantes escolhidos para a realização dos experimentos, bem como o acompanhamento cinético da reação fotoquímica de descoloração do efluente sintético preparado pela mistura das três classes de corantes: sulfuroso, reativo e ácido. A solução do efluente será percolada num reator que será construído para a

realização dos estudos de aplicação dos processos oxidativos avançados como método limpo de tratamento de efluentes industriais têxteis ou de compostos orgânicos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

✓ Analisar, em escala laboratorial, o processo de fotodegradação por fotólise com aplicação de peróxido de hidrogênio por radiação Uv para a descoloração de um efluente contendo corantes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

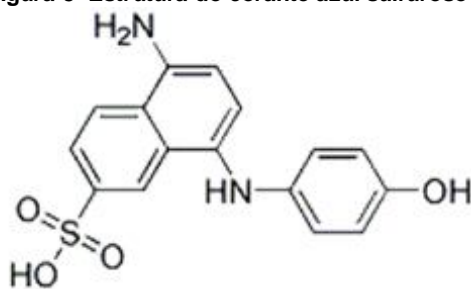
- ✓ Estudar as características de três classes de corantes têxteis.
- ✓ Estudar teoricamente os processos oxidativos avançados.
- ✓ Montar um reator fotoquímico para a utilização neste trabalho.
- ✓ Avaliar, cineticamente, o comportamento da solução dos corantes Azul Turquesa, Azul Sulfuroso e Verde Oliva Ácido.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS DE CORANTES

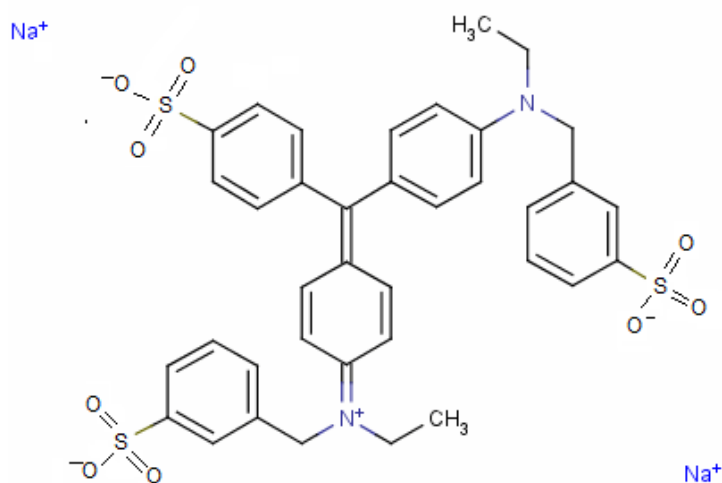
Os corantes utilizados foram de três classes: reativo, sulfuroso e ácido. Essas classes foram escolhidas pelo fato de serem bastante utilizadas nas indústrias e lavanderias industriais. Todas as amostras de corantes foram cedidas, gentilmente, por uma lavanderia industrial do município de Bauru, a Latitude Lavanderia. Os corantes eram produzidos pela Texpal Química, indústria têxtil que se encontra na cidade de Valinhos. Não se tinha, ao certo, os detalhes dos nomes completos dos corantes, que são constituídos por letras e números que diferenciam as nuances das colorações. Nuance, segundo o dicionário Aurélio é “*sf. 1. Graduação sutil duma cor; matiz, meio-tom [...]*”, ou seja, são tonalidades diferentes. Com isso, as estruturas químicas apresentadas são comuns à classe e à cor, o que, dependendo das nuances podem variar com algum elemento diferente na estrutura. As Figuras 8, 9 e 10 apresentam, então, as estruturas químicas dos corantes utilizados.

Figura 8- Estrutura do corante azul sulfuroso



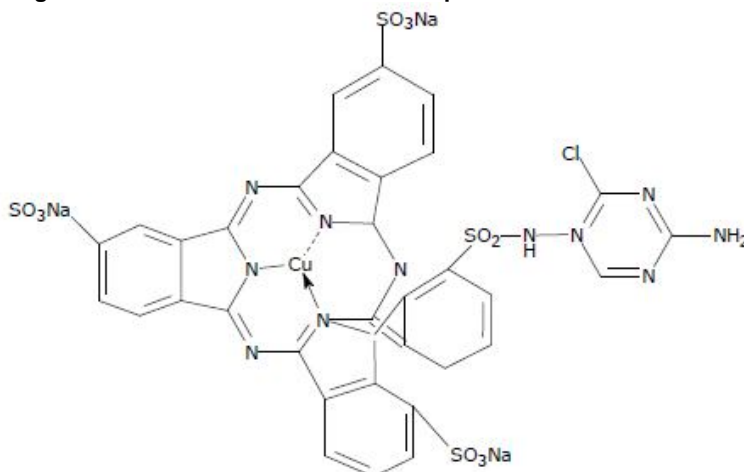
Fonte: GLOBAL CHEMICAL NETWORK (2012).

Figura 9- Estrutura do corante verde oliva ácido



Fonte: GLOBAL CHEMICAL NETWORK (2012).

Figura 10- Estrutura do corante azul turquesa reativo



Fonte: FORGIARINE (2006) *apud* CHAVES (2009, p.31).

3.2 ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO Uv/Vis

A leitura de amostras no espectrofotômetro obedece à principal lei espectroscópica que é a Lei de Lambert-Beer, segundo a qual a absorvância de uma amostra depende tanto da concentração da amostra quanto do comprimento do caminho em que se encontra a amostra pelo qual a luz percorre (caminho óptico) (BRUICE, 2006, p.319). Essa lei é dada pela Equação 14.

Equação 14- Lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon l c \quad ^{14}$$

Fonte: BRUICE (2006, p.319).

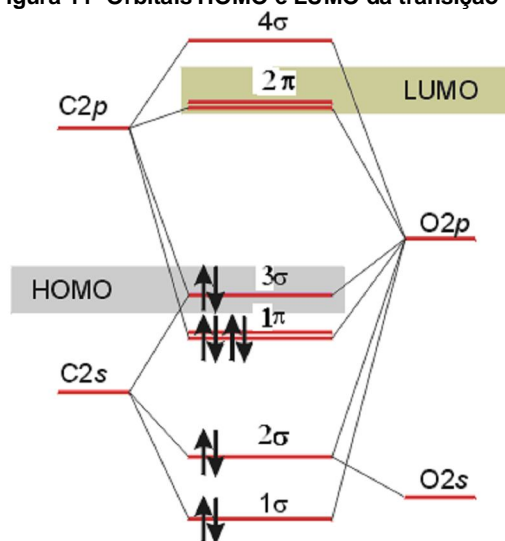
A radiação na região do ultravioleta abrange comprimentos de onda de, aproximadamente 180 a 400 nm. Já a radiação na região do visível abrange os comprimentos de onda de 400 a 800 nm (BRUICE, 2006, p.317).

Além disso, é importante colocar que a espectroscopia no Uv/Vis fornece informações sobre a estrutura das ligações duplas conjugadas das moléculas da amostra, isso pelo fato de esse tipo de radiação ter energia o suficiente para causar transições eletrônicas nas moléculas. Essa transição ocorre quando “uma molécula absorve luz em um determinado comprimento de onda apropriado e um elétron é promovido para um orbital molecular de mais alta energia [...]” (BRUICE, 2006, p.317). Segundo a mesma autora, existe a transição com energia mais baixa que ocorre entre um orbital não-ligante (elétron livre) para um orbital π^* (antiligante), e a transição de maior energia que envolve os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$. Assim, pode-se dizer

¹⁴ A: absorvância (nm); ϵ : absortividade molar ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$); l : caminho óptico (cm); c : concentração (mol^{-1}).

que a transição eletrônica ocorre do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital vazio de menor energia (LUMO), representados na Figura 13.

Figura 11- Orbitais HOMO e LUMO da transição eletrônica



Fonte: TEXTOS CIENTÍFICOS (2006).

Portanto, quando a amostra analisada possui moléculas com duplas conjugadas, maior o número de elétrons com energia o suficiente disponível para a transição, com isso, a energia de excitação eletrônica será menor, conseqüentemente, maior o comprimento de onda.

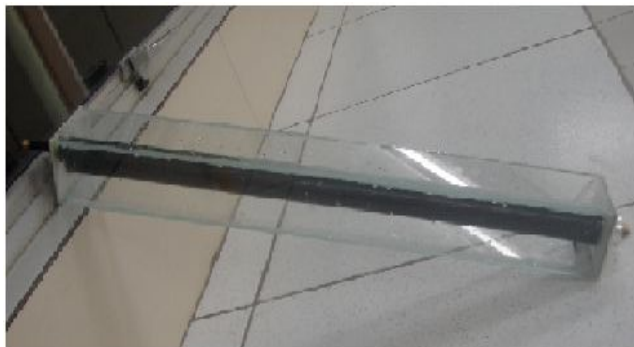
Para as análises de ultravioleta e visível, primeiramente, foram feitas as soluções dos três corantes, separadamente, para se conhecer as absorvâncias características. As soluções foram feitas com concentração de 100 ppm em balões volumétricos de 5mL. As leituras no espectrofotômetro foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo e como branco, água deionizada. Nas primeiras varreduras, os resultados de absorvância de todos os corantes ultrapassaram o limite máximo e, portanto, não se obtiveram espectros. Desse modo, 1mL das soluções com concentração de 100ppm foi transferido para outros três balões também de 5mL, tendo-se assim, a concentração dessa diluição com 20ppm. Novamente, sob as mesmas condições, fez-se as varreduras dessa vez com êxito nas leituras. O espectrofotômetro utilizado foi da marca FEMTO Scan 800XI.

3.3 REATOR FOTOQUÍMICO

Para a construção do reator, utilizou-se uma lâmpada de UVA (320 a 400 nm), também conhecida como lâmpada de luz negra, com potência de 20W. A lâmpada tem como marca Ecolume ZG, tipo BLB. Assim, o reator de vidro foi construído com um transformador apropriado para as condições elétricas de

exigência da lâmpada. E, para fazer o efluente percolar no reator, foi utilizada uma bomba submersa de marca Sarlobetter SB 1000 A, com vazão entre 400 a 1000L/h, isso para uma coluna de água de até 2 metros. O reator está apresentado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12- Vista lateral do reator



Fonte: FOTO TIRADA PELA AUTORA.

Figura 13- Vista superior do reator



Fonte: FOTO TIRADA PELA AUTORA.

Para a análise fotoquímica, 3 litros de um efluente sintético foram preparados com a mistura dos três corantes numa solução aquosa. Para tanto, testes foram feitos com soluções dos corantes com concentrações calculadas para se chegar numa concentração inicial sem que os resultados de absorção ultrapassassem o limite de leitura, mas que também não ficassem muito diluídos para que os testes de descoloração utilizando-se da técnica não ficassem fora dos padrões das concentrações utilizadas nas bibliografias consultadas e estudadas para a realização deste trabalho. Assim, a concentração calculada foi de 60ppm (20ppm de cada corante). Para se conseguir obter as concentrações conforme as reações fossem

ocorrendo, uma curva analítica foi calculada utilizando 5 padrões com 6, 12, 18, 24 e 30ppm em balões de 50mL, porém, pelo fato de a massa necessária para se preparar esse padrões ser muito pequena, aumentando os riscos de erros, uma outra solução (estoque) foi preparada com uma concentração bem mais elevada para se conseguir uma massa significativa, sendo assim, esse estoque foi preparado com 3000ppm (1000ppm de cada corante) em um balão volumétrico de 50mL.

Antes de o efluente ser percolado no reator, adicionou-se inicialmente 60mL de Peróxido de Hidrogênio 10V (RIOQUÍMICA) e as análises iniciais feitas foram: varredura de absorção (Uv/Vis), pH (pHmetro da marca PHTEK, modelo pH- 100) e temperatura. Feitas as análises, o efluente foi colocado para percolar pelo reator.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

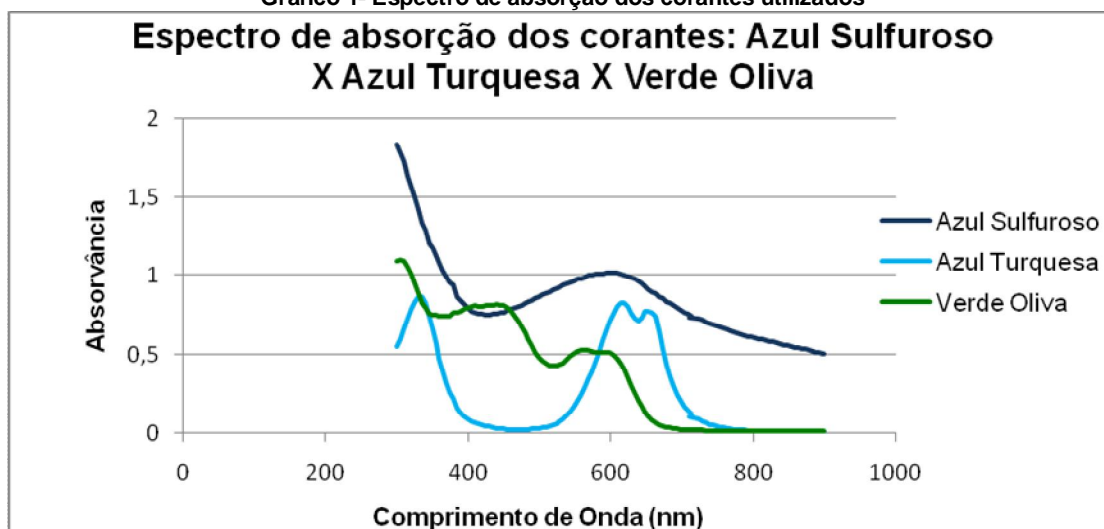
Para o preparo dos padrões da curva analítica, as massas calculadas para cada concentração estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2- Massas para o preparo dos padrões para a curva analítica

Padrão	Concentração (ppm)	Massa total (g)	Massa de cada corante (g)
1	6	0,0003	0,001
2	12	0,0006	0,0002
3	18	0,0009	0,0003
4	24	0,0012	0,0004
5	30	0,0015	0,0005
Estoque	3000	0,15	0,05

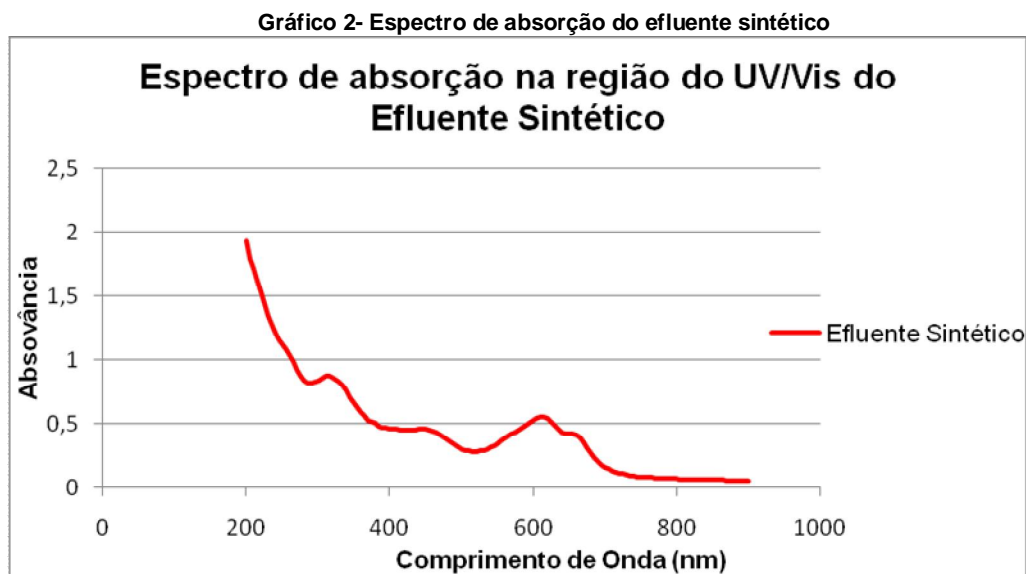
Os espectros de absorção na região do Uv/Vis de cada corante e do efluente sintético estão representados nos Gráficos 1 e 2, respectivamente.

Gráfico 1- Espectro de absorção dos corantes utilizados



Conforme o gráfico acima, a cor absorvida pelo corante sulfuroso tem um comprimento de onda máximo na faixa de 600 nm que corresponde à cor laranja, complementar ao azul observado. Já o corante azul turquesa, por causa do tom de azul mais claro, possui um pequeno deslocamento para, aproximadamente, 620 nm tendo como cor complementar, o intervalo entre laranja e vermelho. O corante verde oliva tem como cor complementar o intervalo entre amarelo e verde, correspondente

ao comprimento de onda 560 nm e laranja, que corresponde ao comprimento de onda 600 nm.



Analisando o espectro, pode-se dizer que, aproximadamente, entre uma faixa de 609 e 614 nm, a solução teve a banda de absorção relacionada à coloração do efluente, a absorvância nessa faixa foi de 0,548 e 0,558, respectivamente a cada comprimento de onda, sendo que a cor do efluente ficou em um tom esverdeado, o que corresponde à cor complementar àquela absorvida no espectro. A Figura 14 mostra a coloração inicial do efluente sintético.

Figura 14- Coloração do efluente sintético



Após as análises no Uv/Vis iniciaram-se os estudos com o reator, com o intuito de verificar se após a passagem do efluente sintético pelo mesmo, haveria

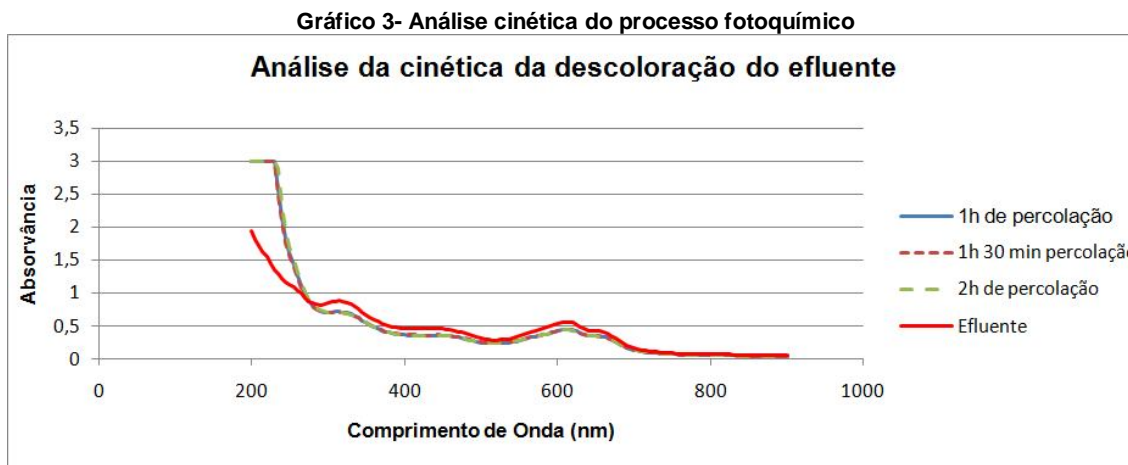
alteração da coloração ou da região de absorvância, indicando assim, a degradação das moléculas de corantes. De início, foi deixado o efluente sintético percolar, ou seja, atravessar o reator, durante 1 hora para que as reações fossem ativadas. Após esse período, alíquotas de 10mL eram coletadas durante 30 minutos para o acompanhamento cinético de descoloração. Na Tabela 3 estão os parâmetros analisados durante todo o processo fotoquímico.

Tabela 3- Parâmetros analisados durante o processo fotoquímico

Tempo (horas)	pH	Temperatura (°C)	Volume adicionado H₂O₂ (mL)
0	8,6	21	60
1	6,3	24	40
1h 30 min	5,5	24	20
2	5,3	24	-

O processo foi realizado a temperatura ambiente. Inicialmente mediu-se o pH do efluente antes da adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), obtendo-se o valor de 8,6, ou seja, básico. Nesta solução adicionou-se 60 mL de H₂O₂, para que ocorresse a reação de oxidação que seria ativada e/ou acelerada pela luz. Durante o período de 1 hora esta solução foi continuamente bombeada para o interior do reator e após este período mediu-se o pH e o mesmo era de 6,3, ou seja, passou de básico para ácido, indicando que uma possível reação estivesse ocorrendo. Foi então feita uma análise na região do Uv/Vis, para verificar se a banda na região de 600 nm havia se deslocado ou diminuído sua intensidade. Diante da negativa desta análise, foi adicionado mais 40 mL de H₂O₂, e mais 30 minutos dentro do reator. Novamente não houve alteração na banda de absorção. Diante do exposto, adicionou-se mais 20 mL de H₂O₂, e mais 30 minutos de contato com a lâmpada do reator. A única mudança significativa durante estes dois últimos processos foi em relação o pH que tornou-se mais ácido, podendo indicar que uma reação estava ocorrendo.

No Gráfico 3, a seguir, está representado o estudo cinético destes procedimentos.



Como pode-se perceber, a absorvância na região destacada anteriormente (nos comprimentos de onda 609 e 614 nm) teve mudança pouco significativa (diminuindo a absorção de 0,558 para 0,450), uma diminuição de 19,35%. E a absorção na região do ultravioleta (no comprimento de onda de 315nm), percebe-se uma diminuição na intensidade da absorção de 0,877 para 0,722, o equivalente a 17,67%. Essas mudanças pouco significativas para a quantidade de tempo de percolação, não implicam a ineficiência do processo. Com este resultado, as considerações mais corretas seriam que:

- ✓ A concentração do Peróxido de Hidrogênio adicionado - 10V - não foi o suficiente, talvez, para que conseguisse formar os radicais hidroxila necessários para desestabilizar as moléculas dos corantes.

- ✓ A potência da lâmpada - 20W - pode não ter fornecido energia o suficiente para a decomposição do peróxido de hidrogênio, bem como pode não ter fornecido energia o suficiente para auxiliar a desestabilização dos compostos orgânicos.

- ✓ A coloração do efluente pode ter ficado muito intensa, o que, pela Lei de Beer implica numa perda de energia da radiação incidente nas porções mais superficiais, perto da lâmpada, impedindo que energia o suficiente chegasse ao restante da solução.

Tudo isso pôde ser concluído tomando por base os resultados das referências bibliográficas estudadas para a realização deste trabalho, que obtiveram resultados com outros parâmetros, como os que foram supracitados. Como por exemplo, em relação à concentração de peróxido utilizado no presente trabalho (10V, 3%), Franco (2010) utilizou H_2O_2 a 29%, obtendo um resultado de 80% de descoloramento do

efluente. Relacionando a potência da lâmpada utilizada no processo deste trabalho, a potência utilizada foi de 20W, já o artigo do autor citado acima utilizou uma lâmpada de 250W obtendo o resultado de 80% de eficiência na remoção da coloração.

O que se percebe com os resultados aqui obtidos, principalmente com a variação do pH e com as pequenas diminuições nas intensidades de absorção de determinadas regiões é que está sim ocorrendo reações, do contrário esses parâmetros deveriam ter permanecido constantes. Uma possível reação: os reagentes utilizados estavam em concentração baixa e por isso, durante todo o tempo de reação, somente pode ter ocorrido uma ionização dos corantes e, pelo fato de se ter grupos ácidos no efluente, isso é uma possibilidade significativa. E uma outra possibilidade seria uma diminuição na quantidade de insaturações das moléculas dos corantes, o que se explica pela diminuição da intensidade das bandas de absorção, tanto no espectro visível quanto no ultravioleta.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pôde-se perceber o início de uma reação, porém durante um período muito longo para apenas esse resultado, levando à consistência de que as concentrações dos reagentes aqui utilizados não foram suficientes ou adequados para gerarem uma reação em cadeia bem definida, o que culminou numa não degradação de forma mais visível dos compostos colorantes, tampouco na diminuição significativa da absorvância do efluente sintético.

Contudo, o processo se mostra eficiente diante de outros parâmetros, outras concentrações, por isso ele pode ser levado em consideração para estudos mais aprofundados para se prosseguir com pesquisas de métodos eficientes e, sobretudo, limpos para o tratamento de efluentes têxteis e de composição orgânica, pois, o meio ambiente necessita disso com urgência e, nada mais justo do que os químicos invistam seus conhecimentos para essa finalidade que é tão importante quanto qualquer outro ramo de atividade ao qual se dedicarem sempre com muita integridade e profissionalismo.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, Rodrigo Neder. **Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação de membranas combinados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2009, p.142.

ANTONIO, Mário Luiz Alves. A evolução no sistema de fiar. **Revista Textília**, São Paulo, n.76, Mai/Jun/Jul. 2010. Disponível em: http://www.textilia.net/arquivo/revistas/digitais/revista_textilia/ed76/default.html. Acesso em: 07 mar. 2012.

BASTIAN, Elza Y. Onishi; ROCCO, Jorge Luiz Silva. **Guia técnico ambiental da industrial têxtil**. 2. ed. São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009. 99 p.

BRUICE, Paulo Yurkanis. Reações de dienos, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível. In:_____. **Química Orgânica**. 4 ed. v.1. São Paulo: Pearson, Prentice Hall, 2006. cap.8, p.294-331.

CHAVES, José Alberto Pestana. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009, p.120.

FRANCO, Maraíssa Silva. **Estudo da otimização do processo H₂O₂/ UV para o decoloramento de um efluente de indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2010, p. 68.

GLOBAL CHEMICAL NETWORK. **Cas**. Disponível em: [http://www.chemnet.com/cas/pt/118-21-8/5-amino-8-\(4-hydroxyphenylamino\)naphthalene-2-sulfonicacid.html](http://www.chemnet.com/cas/pt/118-21-8/5-amino-8-(4-hydroxyphenylamino)naphthalene-2-sulfonicacid.html) e <http://www.chemnet.com/resource/colour/search.cgi?f=search&terms=acid+green&c=name>. . Acesso em: 09 jun. 2012.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, Araraquara, n.1, Jan/Fev, 2000. Seção Revisão, p. 71 a 79.

JULIANO, Luciane Nóbrega; PACHECO, Sabrina Moro Villela. **Estamparia e beneficiamento têxtil**. 1. ed. Araranguá, Santa Catarina, CEFET, 2008. 84 p. Apostila.

MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. **Água na indústria: uso racional e reuso**. 4. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 140 p.

NETO, Alfredo Maccari. **Análise de ocorrência de metamerismo em revestimentos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009, p.82.

NUANÇA. In: DICIONÁRIO Aurélio. Curitiba: Positivo, 2010.

PEREIRA, Gislaíne de Souza. **Introdução à tecnologia têxtil**. Araranguá, Santa Catarina, CEFET, 2008. 101 p. Apostila.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008. p.99.

STEMMANN EQUIPAMENTOS. **Stemmann Equipamentos- Linha de Produtos Têxteis**: catálogo. Porto Feliz, São Paulo. Disponível em: http://www.stemmann.com.br/equipamentos/produtos_sopros_gaiola.asp. Acesso em: 07 mar. 2012.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados**: conceitos teóricos. Caderno Temático, Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, p.83.

TELÊMACO, Emmanuelle de P. et al.; Fotodegradação através do processo oxidativo avançado de efluente industrial contendo polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...**Salvador, IBP, 2005.

TEXTOS CIENTÍFICOS. **El enlace covalente: teorias de enlace**, 2006. Disponível em: <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-covalente-teorias>. Acesso em: 09 jun. 2012.

TEXMAN MÁQUINAS. **Texman indústria e comércio de peças têxteis**: catálogo. São Paulo. Disponível em: <http://www.texman.com.br/produtos?maquinas/categorias/1>. Acesso em: 07 mar. 2012.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. p.153.

WERNER MATHIS. **Aparelhos de Laboratório Mathis**: catálogo. Cotia, São Paulo. Disponível em: <http://www.mathis.com.br/catalogo.php?categoria=2&lang=0>. Acesso em: 09 jun. 2012.

ZONIN, Valdir Pedro. **A irrigação**: tecnologia de ponta é responsabilidade ambiental. Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em: www.saa.rs.gov.br/noticias_detalhe.php?cod=5155. Acesso em: 24 abr. 2012.