



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Gil Leonardo Aliprandi Lucido

**Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de
Cor em Efluentes Têxteis**

**Rio de Janeiro
2010**

Gil Leonardo Aliprandi Lucido

Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de Cor em Efluentes Têxteis



Dissertação do Projeto de Mestrado submetida à Comissão Examinadora do Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Prof^ª. Dsc. Daniele Maia Bila (Orientadora)

Rio de Janeiro
2010.

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

L Lucido, Gil Leonardo Aliprandi.
Avaliação de metodologia para controle e medição de
cor em efluentes têxteis / Gil Leonardo Aliprandi Lucido. -
2010.
135 f.

Orientadora: Daniele Maia Bila.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Indústria têxtil – Aspectos ambientais – Teses. 2.
Efluentes têxteis – Teses. 3. Cor na indústria têxtil - Teses.
4. Engenharia Ambiental. I. Bila, Daniele Maia. II.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 677:504

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Gil Leonardo Aliprandi Lucido

Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de Cor em Efluentes Têxteis

Dissertação do Projeto de Mestrado submetida à Comissão Examinadora do Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Aprovada em: _____

Banca examinadora:

Prof^a. Dsc. Daniele Maia Bila (orientadora)
Faculdade de Engenharia (UERJ)

Prof^o Dsc. João Alberto Ferreira
Faculdade de Engenharia (UERJ)

Prof^a Dsc. Simone Maria Ribas Vendramel
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ)

Rio de Janeiro
2010.

Agradecimentos

Aos meus familiares e parentes próximos.

A todos os professores do PEAMB da UERJ, principalmente à Prof^a Daniele Bila, minha orientadora, incentivadora, que sempre acreditou na possibilidade de apresentar este trabalho.

Aos técnicos do LES pela dedicação e competência na realização de diversas análises laboratoriais, assim como ao pessoal administrativo da Coordenação do PEAMB.

Ao amigo e chefe direto, Professor Leonardo Mendes, Coordenador do Curso de Engenharia Têxtil da Faculdade SENAI-CETIQT, que sempre compreendeu a importância de minha participação neste curso, tanto para meu crescimento profissional e pessoal, quanto para a própria instituição SENAI-CETIQT.

Aos demais colegas do SENAI-CETIQT, professores e técnicos da PPI, funcionários da Biblioteca e do NEAD, técnicos do Laboratório de Efluentes, que direta ou indiretamente me apoiaram nesta empreitada.

Gostaria de citar o apoio de vários alunos do curso de Engenharia e Design de Moda da Faculdade SENAI-CETIQT, alguns ex-orientados por mim durante estes 18 meses de meu curso de Mestrado. Também a alguns colegas do próprio curso de Mestrado que no decorrer do tempo foram se dispersando, mas que em vários momentos importantes foram fundamentais para a participação em várias disciplinas do curso.

***“Podemos praticar atos nobres
sem ter de dominar
a terra e o mar.”***

(Aristóteles)

RESUMO

Lucido, Gil Leonardo Aliprandi. *Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de Cor em Efluentes Têxteis*. 2010. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Os processos de beneficiamento têxtil, como o alvejamento, a purga, o tingimento e as lavagens são reconhecidamente impactantes ao meio ambiente, tanto do ponto de vista de consumo de água, quanto da geração de efluentes. Os efluentes têxteis oriundos dos processos de beneficiamento se caracterizam por apresentarem elevadas concentrações de substâncias emulsificantes, íons cloreto, sólidos e matéria orgânica, além de alta toxicidade. Mas sem dúvida, o maior problema desses efluentes deve-se a presença de corantes e pigmentos. Alguns parâmetros físico-químicos importantes no controle da poluição hídrica são de difícil medição e consequente monitoramento, principalmente pela ausência de legislação que expresse de maneira clara e objetiva os limites destes parâmetros. Este fato permite avaliações dúbias e contestações aos órgãos ambientais. Especificamente no caso do parâmetro cor, esta subjetividade obriga muitas indústrias a empregarem valores de controle de cor oriundos de outros estados, ou até mesmo de outros países. No Rio de Janeiro, de acordo com a NT-202-R-10 do INEA, o critério para cor é estar virtualmente ausente no efluente. Neste contexto, este estudo avaliou algumas metodologias empregadas na determinação da cor em um efluente têxtil. Para a medição de cor, foram empregadas três metodologias descritas na literatura. A primeira metodologia desenvolvida para análise de água, também utilizada para efluentes líquidos, se baseia em medições espectrofotométricas em um único comprimento de onda padrão (450nm ou 465nm), tendo como referência soluções de Pt-Co. Essa metodologia não abrange todas as tonalidades do espectro de cores possíveis para os efluentes têxteis. O segundo método se baseia na medição em três comprimentos de onda (436, 525 e 620nm), denominado índice DFZ. O último método investiga os valores máximos de absorvância, na faixa entre 350 e 700nm, na amostra. Os resultados obtidos mostraram que as correções dos valores de medição de cor utilizando os valores máximos de absorvância expressaram melhor a realidade dos dados experimentais, visto que eliminam um possível erro causado pela restrita faixa de detecção do método tradicional, numa região do espectro típica para tonalidades encontradas na água.

Palavras-chave: medição de cor, efluente têxtil, legislação ambiental;

ABSTRACT

The textile finishing processes, mainly the primary ones, like bleaching and cleaning, or secondary finishing, as dyeing and washing, are recognized to have an effect upon the environment because of the water wasting and the amount of wastewater. The textile wastewaters that are coming from those processes presents high concentration of emulsified substances, chlorine particles, solids and organic materials with a lot of toxicity. There's no doubt the most important problem is the presence of dyes and pigments. Some physical and chemical parameters that are very important on water pollution control are not easy to measure and checking because there are no clear limits for those parameters. This situation may cause wrong evaluation and some contestation on environmental organisms' decisions. Mainly on color parameter, that subjectivity almost force companies to search for outside values and methods at other national region or even on another country. At Rio de Janeiro, based on INEA's NT-202-R10, color should be virtually not present on wastewater. So, this research tested three different methods for measure color on textile wastewater described on literature. The first one was developed for analyze color on water, but it's also used for wastewater and is based on spectrophotometric measurements at one standard wavelength (450 or 465nm) and Pt-Co standard solution. Unfortunately, this method can not comprise all possible textile effluent hues. The second method for color measurement on wastewater is called DFZ index and uses different measurements on three wavelengths (436, 525 and 620nm) to compare with some values limits. The last one analyzes the maximum absorbance values between 350nm and 700nm. The results pointed that color values corrections using the maximum absorbance values were closest to the real values because eliminates the problem observed with the small wavelength band used for clean water color measurement method.

Keywords: color measurement, textile wastewater, environmental control;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos de alguns efluentes líquidos têxteis;	41
Tabela 2: Parâmetros para lançamento de efluentes líquidos têxteis;	44
Tabela 3: Exigências para lançamento de efluentes líquidos têxteis na Alemanha;	46
Tabela 4: Limites de lançamento de efluentes para indústrias têxteis de beneficiamento de fios e fibras nos EUA;	47
Tabela 5: Produtos químicos e suas quantidades utilizadas no pré-tratamento;	60
Tabela 6: Produtos químicos empregados nos processos de tingimento;	63
Tabela 7: Produtos químicos empregados no tingimento do corante azul no <i>Over-Flow</i> ;	66
Tabela 8: Identificação geral das amostras dos processos de pré-tratamento e tingimentos;	68
Tabela 9: Resultados das análises dos parâmetros ambientais da amostra da 1ª etapa de pré-tratamento;	87
Tabela 10: Resultados das análises dos parâmetros ambientais das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante amarelo;	88
Tabela 11: Resultados das análises dos parâmetros ambientais das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante vermelho;	90
Tabela 12: Resultados das análises dos parâmetros ambientais das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante azul;	91
Tabela 13: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de pré-tratamento;	113
Tabela 14: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de tingimento com corante amarelo;	114

Tabela 15: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de tingimento com corante vermelho;	114
Tabela 16: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de tingimento com corante azul;	115
Tabela 17: Valores de absorvância e DFZ para as amostras misturadas de tingimento;	116
Tabela 18: Dados da curva de calibração do método de cor a 330nm;	117
Tabela 19: Valores de absorvância nos comprimentos de onda máximos para as diferentes amostras dos tingimentos com corantes reativos;	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Produtos auxiliares nos processos de beneficiamento;	39
Quadro 2: Cores e comprimentos de onda do espectro da luz visível;	49
Quadro 3: Diferentes métodos de análise de cor por país/região e seus limites;	51
Quadro 4: Limites de cor para efluentes industriais no Reino Unido;	53
Quadro 5: Padrões de qualidade de cor nos estados brasileiros;	54

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em íon hidrogênio e íon per-hidroxila;	32
Equação 2: reação de precipitação do cloreto de prata;	77
Equação 3: cálculo das respectivas concentrações de cloreto;	77
Equação 4: determinação da quantidade de resíduos sólidos suspensos (SST);	78
Equação 5: cálculo do Fator de Extinção (DFZ);	81

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: pH da amostra de efluente do pré-tratamento;	92
Gráfico 2: pH da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo;	93
Gráfico 3: pH da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho.	94
Gráfico 4: pH da amostra de efluente do tingimento com corante azul;	95
Gráfico 5: pH da amostra de efluente da mistura dos efluentes do pré-tratamento e dos tingimentos com corantes amarelo, vermelho e azul;	96
Gráfico 6: Cor verdadeira da amostra de efluente do pré-tratamento;	97
Gráfico 7: Cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo;	98
Gráfico 8: Cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho;	99
Gráfico 9: Cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante azul;	100

Gráfico 10: Cor verdadeira da amostra de efluente da mistura dos efluentes misturados de cada tingimento e do pré-tratamento;	101
Gráfico 11: Cor aparente da amostra de efluente do pré-tratamento;	102
Gráfico 12: Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo;	103
Gráfico 13: Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho;	104
Gráfico 14: Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante azul;	105
Gráfico 15: Cor aparente da amostra de efluente da mistura dos efluentes misturados de cada tingimento e do pré-tratamento;	106
Gráfico 16: Turbidez das amostras de efluentes do pré-tratamento, tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final;	107
Gráfico 17: Análise de cloretos para as amostras de efluentes do tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final.	109
Gráfico 18: Sólidos suspensos totais (SST) das amostras de efluentes do pré-tratamento, tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final.	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de celulose;	27
Figura 2: Fluxograma dos processos de beneficiamentos;	29
Figura 3: Cromóforos benzênicos;	35
Figura 4: Barca pequena em escala piloto;	56
Figura 5: <i>Over-flow</i> (Jet) em escala piloto;	56
Figura 6: Fluxograma de obtenção das amostras de efluente da etapa de pré-tratamento;	59
Figura 7: Fluxograma de obtenção das amostras de efluente das etapas de tingimentos;	62
Figura 8: Detalhe da saída lateral para coleta de amostra na barca;	67
Figura 9: Detalhe do compartimento de coleta de amostra no <i>over-flow</i> ;	67
Figura 10: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante amarelo;	69
Figura 11: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante vermelho;	69
Figura 12: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante azul;	70
Figura 13: Tecidos de malha de algodão tingidos com os três corantes reativos empregados nos experimentos;	70
Figura 14: Amostras das etapas do pré-tratamento (1 ^o experimento);	71

Figura 15: Amostras das etapas de tingimento com corante amarelo (2º experimento);	71
Figura 16: Amostras das etapas de tingimento com corante vermelho (2º experimento).	72
Figura 17: Amostras das etapas de tingimento com corante azul (2º experimento);	72

LISTA DE SIGLAS

ADMI, *American Dye Manufacturer Institute*;
AWWA, *American Water and Wastewater Association*;
CDI, Conselho de Desenvolvimento Industrial;
CETIQT, Centro De Tecnologia Da Indústria Química E Têxtil;
CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente;
CPRH, Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos;
DBO, Demanda Bioquímica de Oxigênio;
DFZ, *DurchsichtsFarbZahl*;
DQO, Demanda Química De Oxigênio;
DZ, Diretriz;
EDTA, *Ethylene Diamine Tetracetic Acid*;
EPA, *Environmental Protection Agency*;
ETE, Estação de Tratamento de Esgotos (ou Efluentes);
INEA, Instituto Estadual do Ambiente;
LAS, *Linear Alquilbenzene Sulfonate*;
LES, Laboratório de Engenharia Sanitária;
LPA, Laboratório de Pesquisa Aplicada;
MBAS, *Methilen Blue Active Substance*;
MMA, Ministério do Meio Ambiente;
NT, Norma Técnica;
pH, Potencial Hidrogeniônico;
PPI, Planta Piloto De Inovação e Enobrecimento Têxtil;
RB, Relação de Banho;
RNFT, Resíduos Não-Filtráveis Totais;
SDT, Sólidos Dissolvidos Totais;
SENAI, Serviço Nacional Da Indústria;
SST, Sólidos Suspensos Totais;
ST, Sólidos Totais;
uC, Unidades de Cor;

UERJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro;

UNT, Unidades Nefelométricas de Turbidez;

UV, Ultravioleta;

Vis, Visível;

WHG, *Wasserhaushaltsgesetz*,

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REFERENCIAIS TEÓRICOS	25
2.1	A Indústria Têxtil	25
2.2	O Tecido de Algodão	26
2.3	Os Processos Têxteis	27
2.3.1	<u>Beneficiamento Têxtil</u>	28
2.3.1.1	Beneficiamentos primários	29
	Purga	30
	Alvejamento	31
2.3.1.2	Beneficiamentos secundários	33
	Tingimento	33
2.3.2	<u>Características dos corantes</u>	34
2.3.3	<u>Auxiliares químicos</u>	38
2.4	Caracterização do Efluente Têxtil	39
2.4.1	<u>Efluente da Purga</u>	40
2.4.2	<u>Efluente do Alvejamento</u>	41
2.4.3	<u>Efluente do Tingimento</u>	42
2.5	Legislação Ambiental	43
2.5.1	<u>Legislação Ambiental na Alemanha</u>	44
2.5.2	<u>Legislação Ambiental nos Estados Unidos da América</u>	47
2.5.3	<u>Cor</u>	48
2.5.3.1	Medição da cor	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	Obtenção do Efluente Estudado	55
3.1.1	<u>Primeiro Experimento</u>	57
3.1.2	<u>Primeiro Pré-Tratamento</u>	58
3.1.3	<u>Primeiro Tingimento</u>	61
3.1.4	<u>Segundo Experimento</u>	64
3.1.5	<u>Segundo Pré-Tratamento</u>	64

3.1.6	<u>Segundo Tingimento</u>	65
3.2	Amostragem	66
3.3	Metodologia Analítica	73
3.3.1	<u>Primeiro Experimento</u>	73
3.3.2	<u>Segundo Experimento</u>	74
3.3.3	<u>Parâmetros analisados</u>	74
3.3.3.1	pH	74
3.3.3.2	DQO	75
3.3.3.3	Cor Aparente	75
3.3.3.4	Cor Verdadeira	76
3.3.3.5	Cloretos	77
3.3.3.6	Sólidos Suspensos Totais (SST)	78
3.3.3.7	Turbidez	79
3.3.3.8	MBAS (detergência)	79
3.3.4	<u>Metodologia Espectrofotométrica</u>	80
3.3.4.1	Medição de Cor Aparente pelo Método DFZ	80
	Procedimentos experimentais	81
3.3.4.2	Verificação dos Comprimentos de Onda com Valores Máximos de Absorbância	83
	Procedimentos experimentais	84
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1	Resultados dos parâmetros físico-químicos	86
4.1.1	<u>Primeiro Experimento</u>	86
4.1.2	<u>Segundo Experimento</u>	91
4.1.2.1	pH	92
4.1.2.2	Cor Verdadeira	96
4.1.2.3	Cor aparente	102
4.1.2.4	Turbidez	107
4.1.2.5	Cloretos	108
4.1.2.6	Sólidos Suspensos Totais (SST)	110
4.2	Resultados das Análises Espectrofotométricas	112

4.2.1	<u>Resultados do Cálculo de Cor Aparente pelo Método DFZ</u>	112
4.2.1.1	Pré-tratamento	112
4.2.1.2	Tingimento com Corante Amarelo	113
4.2.1.3	Tingimento com Corante Vermelho	114
4.2.1.4	Tingimento com Corante Azul	115
4.2.1.5	Mistura de Efluentes dos Tingimentos	116
4.2.2	<u>Resultados dos Valores de Absorbância nos Comprimentos de Onda Máximos</u>	116
5	CONCLUSÃO	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
	APÊNDICES	127
	APÊNDICE I: Resultados das análises ambientais do segundo experimento	127
	Pré-tratamento	127
	Tingimento Amarelo	128
	Tingimento Vermelho	130
	Tingimento Azul	132
	ANEXOS	
	ANEXO I: Dados da curva de calibração do método de cor a 330 nm	134
	ANEXO II: Curvas de calibração do método de cor em água	135
	ANEXO III: Curva padrão do método de comparação visual a 330 nm	135

1. INTRODUÇÃO

A diversidade dos processos desenvolvidos nas áreas de acabamento ou beneficiamento têxtil, ou ainda enobrecimento têxtil, é tamanha, que torna os efluentes nela gerados os mais problemáticos e influentes dentre todas as áreas produtivas da cadeia têxtil.

Inúmeras são as possibilidades de variação dos tipos de fibras que pode ir desde a mais comum e utilizada no Brasil - o algodão, até as fibras naturais como a seda ou a lã, passando pelas fibras artificiais (como a viscose) ou sintetizadas (como o poliéster), além de suas misturas em diferentes proporções, como os tecidos de poliéster-algodão.

Variáveis relativas aos processos de fabricação dos fios e dos tecidos também podem ser consideradas, como o tipo de fio e as fibras utilizadas na sua fabricação ou se os tecidos são fabricados como tecidos planos ou de malha.

Há variações referentes à etapa de aplicação de produtos químicos aos fios e tecidos com objetivo de valorá-los, alterando ou realçando suas características originais. Processos como alvejamento e purga que são considerados processos primários, preparam os materiais têxteis para receber os corantes ou pigmentos nas etapas posteriores de tingimento ou estampagem. Estes são identificados como processos de beneficiamento secundário. Nas etapas finais, denominadas de beneficiamentos terciários, podem ser empregados processos mecânicos ou químicos, como o amaciamento ou a navalhagem.

Além destes processos tradicionais que trabalham com fios e tecidos, novos processos têm se desenvolvido, como as lavagens em peças confeccionadas e suas inúmeras variações, que vão desde as lavanderias industriais para jeans, até as lavanderias para materiais hospitalares ou de hotelaria. Todas estas diferentes áreas, podem gerar efluentes líquidos, resíduos sólidos ou até emissões gasosas, com variadas composições e concentrações, que dependerão das diferentes

formulações utilizadas em cada processo, com diferentes produtos químicos, em diferentes equipamentos.

Os efluentes têxteis oriundos dos processos de beneficiamento se caracterizam notoriamente por apresentarem elevados índices de toxicidade, principalmente devido aos íons metálicos presentes nas estruturas químicas de alguns corantes utilizados nos processos de tingimento ou estampagem dos tecidos. Além desses íons tóxicos, outras características podem tornar o efluente têxtil potencialmente poluidor, como a elevada alcalinidade, presença de muitas partículas sólidas insolúveis, substâncias emulsificantes, presença de outros íons livres como de cloreto (Cl^-), assim como elevada concentração de matéria orgânica (FEEMA, 2007).

Associado a isto, verifica-se que ainda hoje os processos têxteis estão fundamentados no grande consumo de água principalmente para o transporte das substâncias químicas solubilizadas nos banhos para os tecidos, ou simplesmente para a lavagem dos mesmos após a conclusão dos processos. Gerando uma quantidade significativa de efluente a ser tratado. Pode-se ainda destacar a dificuldade de se trabalhar com efluentes cuja temperatura pode chegar a acima de 90°C na descarga bruta, antes de entrar numa ETE .

Alguns parâmetros importantes de controle ambiental que em geral estão associados a questões estéticas, como a cor (FEEMA, 2007; FATMA, 2002) ou até mesmo o odor, são difíceis de serem medidos e mais ainda de serem controlados, principalmente pela ausência de legislação em nível federal, estadual ou até mesmo municipal, que expresse de maneira clara e objetiva os limites destes parâmetros.

Desta forma, a análise dos valores utilizados pelas empresas, inclusive as têxteis, para atender à legislação vigente local, torna-se extremamente subjetiva, permitindo avaliações dúbias e contestações aos órgãos ambientais. Especificamente no caso do parâmetro de cor, esta subjetividade obriga muitas empresas, que utilizam o parâmetro para controle da qualidade ambiental de seus produtos e sistemas, a empregarem valores de controle oriundos de outros países, ou até de outras regiões do país. Tais valores são medidos através de métodos

padronizados internacionalmente, mas não regulamentados pelos próprios órgãos ambientais para servir como referência de controle da qualidade dos efluentes tratados.

Como não existe um valor definido na legislação brasileira em nenhum dos níveis governamentais para este parâmetro em efluentes industriais, a subjetividade provoca discordâncias de avaliação e conseqüentemente, dúvidas podem surgir em termos de fiscalização e controle por parte dos órgãos ambientais regionais. Algumas iniciativas locais têm sido aplicadas, mas a metodologia ainda não está bem definida, assim como sua validação.

Esta dificuldade pode trazer custos, algumas vezes onerosos, não somente para as empresas fiscalizadas, mas também para os órgãos ambientais que, em situações de litígio, podem ser obrigados a realizar análises específicas, que definem com maior rigor, os valores reais quantitativos referentes ao índice colorimétrico de Pt-Co, definido pelas metodologias disponíveis no *Standard Methods*.

Neste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar metodologias para o controle de cor nos efluentes gerados numa unidade têxtil, além da verificação de alguns parâmetros típicos de controle como: DQO, SST, turbidez, pH e surfactantes.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar uma metodologia para a medição de cor em efluentes industriais, que permitisse identificar variações de tonalidade no efluente que possam ser observadas numa escala colorimétrica, conforme os diferentes comprimentos de onda especificados;
- Identificar lacunas importantes no controle da cor de efluentes têxteis, pois alguns parâmetros normalmente analisados, como pH, sólidos e temperatura, podem ter influência direta ou indireta na análise de cor, a qual, por apresentar características estético-visuais que os demais parâmetros não apresentam, acaba se tornando um parâmetro crítico; sua identificação visual o torna de certa forma vulnerável mesmo que ele não represente significativamente algum perigo ou toxicidade real ao ambiente;

Comparar os resultados obtidos na medição de cor de um efluente simulado de origem têxtil, utilizando a metodologia alemã de determinação do índice DFZ com a metodologia adaptada do *Standard Methods* para análise de cor em águas, desenvolvida para aplicação em efluentes industriais fortemente coloridos.

A apresentação deste estudo foi dividida em três partes: na primeira parte foram descritos alguns conceitos básicos a respeito da indústria têxtil, assim como os processos abordados nesta pesquisa, a teoria básica de cor e de medição de cor, assim como a constituição química de alguns tipos de corantes, destacadamente os corantes reativos empregados neste estudo.

Na segunda parte, foram apresentados os materiais empregados durante o desenvolvimento da pesquisa, desde a composição química dos banhos de tingimento, até os equipamentos e processos utilizados para efetuá-los. Também nesta etapa foi descrita a metodologia empregada para a obtenção do efluente têxtil estudado e para a realização das análises dos parâmetros ambientais envolvidos e as medições espectrofotométricas necessárias.

No terceiro capítulo, foram discutidos os resultados obtidos nas análises dos parâmetros de controle ambiental definidos, os quais foram apresentados na forma de tabelas e gráficos para cada etapa desenvolvida para as diferentes tonalidades. Também neste capítulo foram comparados os resultados de medição de cor com as diferentes metodologias de medição avaliadas.

Ao final do estudo foram apresentadas as conclusões e as referências bibliográficas.

2. REFERENCIAIS TEÓRICOS

2.1. A Indústria Têxtil

A indústria têxtil iniciou-se há milhares de anos quando o homem começou a entrelaçar varas de madeira para construir seus abrigos e para preparação de sua cama. Depois, o homem passou a utilizar fibras mais macias como lã, pêlos de animais, linho e algodão, fazendo fios através de processos manuais (HEMAIS, 2000). Originalmente, a operação era totalmente doméstica. As comunidades cultivavam fibras como o algodão próximo ao povoado e no mesmo local era fiado e tecido de maneira bastante rudimentar para uso próprio. Posteriormente, o homem passou a utilizar equipamentos e objetos que proporcionavam maior rapidez na produção do fio, como rocas manuais, os quais foram evoluindo com o passar do tempo, aumentando a produção. Com a evolução das máquinas, as operações que antes eram realizadas por etapas passaram a ser realizadas simultaneamente e continuamente possibilitando aumento e regularidade na produção (HEMAIS, 2000).

No período de 1700 a 1828 várias descobertas e aperfeiçoamentos promoveram grande desenvolvimento na indústria têxtil. Destaca-se em 1779 a invenção dos motores a vapor e, em 1789, a construção da primeira fábrica de tecidos movida a vapor (HEMAIS, 2000).

O processo de industrialização no Brasil começou definitivamente com a indústria têxtil. Tudo começou com a efetiva ocupação do território brasileiro, a partir de 1500, podendo-se identificar quatro etapas importantes para a definição da evolução histórica da indústria têxtil no país: a fase colonial, cuja característica fundamental foi a incipiência da indústria têxtil e sua descontinuidade; a fase de

implantação, ocorreu no período de 1844 até 1913, porém em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão-de-obra abundante e um mercado consumidor em crescimento; a fase da consolidação, quando, no início da I Guerra Mundial o Brasil já dispunha de um importante parque têxtil, sendo a guerra, considerada um fator decisivo na consolidação da indústria têxtil brasileira e a fase atual (HEMAIS, 2000).

A partir da II Guerra abriu-se a possibilidade do mercado ser suprido pelo incremento da produção interna. No ramo têxtil, as fábricas se ampliaram, passando a operar com mais de um turno de trabalho e produzindo mais para atender ao mercado interno e, ainda, exportando para mercados importantes, principalmente da Europa e dos Estados Unidos; fase recente, a partir de 1970, incentivos fiscais e financeiro administrados pelo CDI (Conselho de Desenvolvimento Industrial), órgão do Ministério da Indústria e Comércio, possibilitou um movimento de fortes investimentos em modernização e ampliação da indústria têxtil, com vista, principalmente, ao aumento das exportações brasileiras de produtos têxteis.

Mas a partir de 1993, as vendas externas regrediram por conta das novas e profundas transformações ocorridas na economia e na política brasileira, tais como a abertura do mercado interno aos fornecedores externos, a eliminação de entraves burocráticos às importações, a redução das tarifas aduaneiras, etc., as quais ocasionaram o fechamento de muitas empresas e obrigaram o setor a investir fortemente na sua modernização para reduzir custos e poder competir com os produtos importados. (HEMAIS, 2000).

2.2. O Tecido de Algodão

Um tecido é constituído por um conjunto de fios dispostos paralelamente (urdume) e transversalmente (trama), para o caso da tecelagem plana ou pelo entrelaçamento de um ou mais fios sobre si mesmo no caso da malharia.

Os tecidos são compostos de fibras que podem ser divididas em dois grupos principais: as fibras naturais e as fibras artificiais (AGUIAR NETO, 1996). As fibras naturais mais utilizadas são compostas de celulose e proteína, que estão presentes entre outras, no algodão. Entre as fibras artificiais, encontramos a viscose e o acetato de celulose, e entre as fibras artificiais sintetizadas, destacam-se a poliamida, a poliéster e o acrílico (MANO 1994).

Dentre as fibras têxteis, o algodão possui grande destaque no mercado nacional e internacional. É uma fibra natural, celulósica (**Figura 1**) de origem vegetal e coloração amarelada.

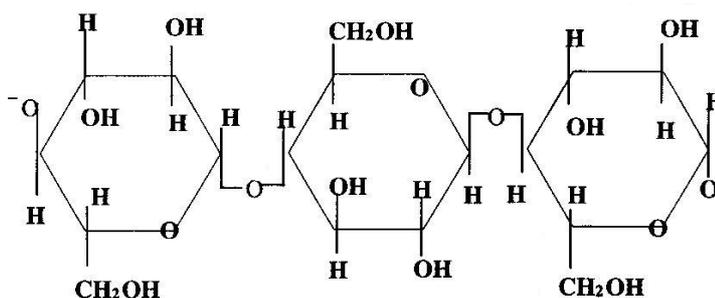


Figura 1: Molécula de celulose (AGUIAR NETO, 1996).

2.3 Os Processos Têxteis

O setor têxtil compreende o processamento de diversos tipos de matérias-primas, as quais podem ser de origem natural como é o caso do algodão, lã, seda, linho, etc., e podem ser fabricadas a partir de celulose regenerada (fibras artificiais) como é o caso da viscose e do acetato, ou podem ser de origem sintética como o poliéster e a poliamida. O processo produtivo têxtil é constituído

por quatro etapas principais de processamento: a produção do “fio”, a produção do “tecido”, e os beneficiamentos (ou acabamentos, ou enobrecimentos), além da confecção (RIBEIRO, 1984).

A produção do fio inclui a preparação de matéria-prima e a fiação. Nesta etapa as fibras naturais são lavadas ou limpas, cardadas e/ou penteadas e as fibras sintéticas são estiradas, texturizadas, torcidas e termofixadas. As fibras artificiais apresentam-se normalmente na forma de fibras curtas sendo tratadas de forma idêntica às fibras naturais, menos as operações de limpeza (CASTRO e ARAÚJO, 1984).

A produção de tecido consiste na fabricação de tecido ou malha, a partir de um fio cru ou tingido. No caso da fabricação de tecido plano ou de malha coloridos, é necessária a utilização de um fio previamente tingido, para depois seguir para os processos de beneficiamento.

2.3.1 Beneficiamento Têxtil

O beneficiamento têxtil inclui etapas primárias, secundárias e terciárias. Os beneficiamentos primários atuam basicamente removendo as impurezas (materiais naturais coloridos, cascas, areia, etc) dos materiais têxteis para adequá-los aos processos de tingimento, estamparia ou acabamento final; já os beneficiamentos secundários (tingimento e estamparia) agregam cores e motivos (desenhos) ao tecido e os beneficiamentos terciários (também chamados de acabamentos finais ou enobrecimento) condicionam o tecido às suas aplicações através de processos de lavagem, amaciamento, dimensionamento, inflamabilidade, etc.

A **figura 2** apresenta um fluxograma descrevendo estes diferentes processos de beneficiamento têxtil (LEÃO, 2002).

Na etapa de confecção procede-se a fabricação de artigos têxteis de diversas aplicações: lar, técnicos, vestuário, etc. Após esta etapa, ainda existe a possibilidade das peças confeccionadas retornarem à etapa de beneficiamento, passando novamente por alguns processos, principalmente, lavagens e tingimentos. Estes procedimentos são conhecidos como processos de lavanderia.

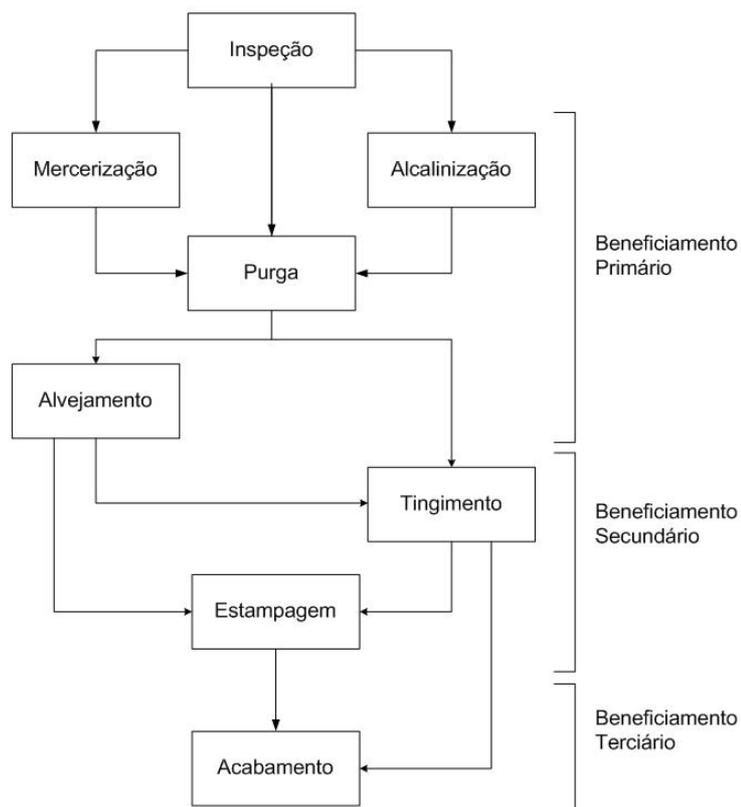


Figura 2: Fluxograma dos processos de beneficiamentos têxteis (Leão, 2002).

2.3.1.1. Beneficiamentos Primários

Os processos de beneficiamento primário compreendem a preparação ou pré-tratamento da fibra, fio ou tecido, para os processos de tingimento, que posteriormente agregarão cor a estes materiais. São utilizados no pré-tratamento, além do material têxtil, produtos químicos como soda cáustica (NaOH), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), umectantes, amaciantes e grande volume de água, dentre outros. Estes materiais são processados em diversas etapas identificadas como: purga, desengomagem (oxidativa ou enzimática), mercerização e alvejamento (com hipoclorito de sódio ou com peróxido de hidrogênio) (JENKINS, 1994).

Grande parte destes produtos não reage totalmente nos processos sendo descartados como efluentes. Como cada processo possui uma característica específica, o efluente gerado é composto pelo somatório destas características, que por sua vez, são determinadas pelos produtos ou subprodutos dos processos. Conclui-se, portanto, que o efluente têxtil está diretamente relacionado ao tipo de processo, que por sua vez está em função do tipo de substrato têxtil, dos produtos químicos e do tipo de equipamento empregado nos processos.

Purga

Os materiais têxteis, em geral, contêm inúmeras impurezas ou sujidades que quando não são removidas ou são removidas incorretamente, ou podem provocar manchamentos e desigualizações ou a observação de tonalidades das cores menos vivas nos processos de tingimento (SALEM *et al.*, 2005).

As fibras de algodão são constituídas em média por 90% de celulose, sendo os 10% restantes de impurezas. Entre estas impurezas estão substâncias gordurosas, ceras, pectinas e sais minerais, que fornecem à fibra um caráter hidrofóbico e dificultam os processos de beneficiamento no material têxtil (CASTRO e ARAÚJO, 1984).

O processo de purga é uma operação de lavagem do material têxtil com a finalidade de retirar da superfície das fibras celulósicas, ceras naturais, óleos

lubrificantes ou agentes de pós-encimagem (oriundos do processo de fiação) que normalmente prejudicam a umectação do tecido nas etapas posteriores (LEÃO *et al.*, 2002).

Sabendo-se que as fibras interagem com a solução de corante nos processos de tingimento e de estamparia, o material têxtil deve ser limpo para permitir a penetração dos corantes. Os produtos químicos utilizados neste processo incluem substâncias alcalinas, empregadas na saponificação dos óleos naturais existentes e substâncias surfactantes para emulsionar e suspender impurezas não saponificáveis. Além desses produtos químicos, outros agentes auxiliares são necessários para umectar o tecido cru, dispersar produtos insolúveis da degradação e sais de cálcio, complexar agentes de dureza e íons de metais pesados e prevenir danos às fibras que podem ser causados pelo oxigênio atmosférico (LEÃO *et al.*, 2002).

Alvejamento

A fibra de algodão é composta por diversas substâncias orgânicas que conferem ao material têxtil uma pigmentação natural amarelada. Esta característica é determinada por materiais naturalmente coloridos, que devem ser removidos do substrato têxtil na etapa de desengomagem. Porém, quando se almeja um produto com elevado grau de brancura, é necessário que o material têxtil seja alvejado.

Uma importante característica deste processo relaciona-se à água utilizada no banho de alvejamento, que deve estar isenta de íons metálicos, ou seja, deve ser uma água com grau de dureza inferior a 75 mg/L (expressa em mg de carbonato de cálcio por litro) (TOMASINO, 1992). Em muitos casos as empresas realizam um pré-tratamento da água antes dos processos têxteis, para evitar a presença de íons metálicos, principalmente cálcio e magnésio, que sob a forma de carbonatos, bicarbonatos e sulfatos, podem entrar em contato direto com a fibra.

Na presença dos agentes oxidantes, estes íons metálicos podem provocar um processo conhecido como corrosão da celulose, causando deterioração do tecido (SOUZA, 2002).

Nos processos de alvejamento de fibras celulósicas, empregam-se dois tipos de oxidantes: soluções aquosas cloradas (ácido hipocloroso, hipocloritos, etc.) e soluções de agentes alvejantes cujas moléculas não possuem cloro em sua constituição (peróxidos, permanganatos, ozônio, etc) (SOUZA, 2002).

O mecanismo pelo qual os diversos pigmentos orgânicos coloridos naturais são eliminados das fibras celulósicas pela ação do peróxido de hidrogênio, ainda não foi bem definido, sendo que possivelmente ocorra uma reação que envolve a presença do íon per-hidroxila como o principal responsável pela eliminação destas impurezas e o conseqüente clareamento das fibras, como demonstrado numa reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em íon hidrogênio e íon per-hidroxila apresentada na **equação 1** (TROTMAN, 1984).



Os banhos de alvejamento com peróxido devem ser iniciados à temperatura de 40° C, em processos contínuos, elevando-se a temperatura com vapor a cerca de 90° C, durante cerca de 60 minutos.

As soluções de peróxido de hidrogênio são instáveis, com grande tendência a desprender oxigênio. Para aumentar sua estabilidade, deve-se trabalhar com estas soluções em meio ácido. Entretanto, no processo de alvejamento das fibras celulósicas de algodão, o H₂O₂ é mais facilmente ativado em presença de álcalis, sendo o pH mais favorável na faixa entre 10 e 11. O aumento do pH acelera a velocidade de decomposição do peróxido, havendo maior liberação de per-hidroxila (HO₂⁻) no banho. Assim, pode-se utilizar NaOH para manter o pH da solução alcalino. Entretanto, a velocidade de oxidação também deve ser controlada, a fim de evitar a deterioração da fibra. Com este objetivo, são empregadas substâncias estabilizadoras que regulam este processo de decomposição (TOMASINO, 1992).

O estabilizador é necessário para controlar a reação de alvejamento, de maneira que, tanto na etapa de decomposição se produza a maior quantidade possível de oxigênio atomizado, que é eficaz como alvejante, como a velocidade da decomposição do H_2O_2 não seja muito elevada, a ponto de a reação ocorrer instantaneamente sem permitir a ação do agente oxidante. A estabilização dos banhos de alvejamento pode ser feita com adição de silicato de sódio (Na_2SiO_3), que vem sendo substituído por estabilizadores de composição orgânica, que são mais facilmente removidos nas lavagens do processo e garantem as características de toque e maciez aos têxteis tratados (LEÃO *et al.*, 2002).

Assim, o alvejamento com peróxido de hidrogênio tem sido o mais utilizado na indústria têxtil, pois preserva a fibra celulósica de algodão, minimizando a tendência a causar o amarelamento e melhorando a hidrofiliidade e elasticidade das fibras celulósicas, sem perda de peso apreciável nas mesmas, além de ser um processo com baixo custo operacional (LEÃO *et al.*, 2002).

2.3.1.2 Beneficiamentos Secundários

Dentre os beneficiamentos secundários conhecidos no processamento têxtil, destaca-se a área de tinturaria, onde são realizados os tingimentos nos materiais têxteis. O processo emprega substâncias químicas como corantes específicos e produtos auxiliares que irão denotar colorações diversas aos tecidos, mas poderão gerar simultaneamente, efluentes também coloridos.

Tingimento

O tingimento é uma modificação físico-química do substrato têxtil, pela aplicação de corantes ou pigmentos, de forma que a luz refletida sobre o material

têxtil contendo um ou outro, provoque uma percepção de cor. Pode ser efetuado de diferentes maneiras, de acordo com a forma em que se encontra o substrato têxtil (em fios, tecidos planos ou malhas), além de poder ser realizado em processos contínuos ou semi-descontínuos ou em bateladas (LEÃO *et al.*, 2002; JENKINS, 1994). Sendo os corantes substâncias solúveis em água, sua aplicação se diferencia dos pigmentos, que a princípio, são insolúveis em água. Isto faz com sejam mais empregados em processos de estamparia, onde são misturados a pastas de estampar, que são emulsões coloridas aplicadas superficialmente aos materiais têxteis. Entretanto, isto não impede que alguns tipos de pigmentos também sejam utilizados em tingimentos. Eles formam dispersões que podem ser aplicadas em banhos de tingimentos com rendimentos razoáveis.

2.3.2. Características dos Corantes

Após a preparação, o substrato têxtil está apto a ser tinto ou estampado, uma vez que suas características, principalmente de hidrofiliidade e coloração natural foram modificadas. O corante é o responsável pelo processo de coloração do material têxtil, sejam em forma de fibras, fios, tecidos ou peças confeccionadas. Deve possuir características como cor intensa, afinidade, solubilidade e solidez, sendo que sua molécula é dividida em duas partes.

Existe uma parte da molécula do corante que é insaturada e instável, chamada de cromóforo, que é composta por estruturas de compostos benzênicos (comumente conhecidos como anéis aromáticos). A **figura 3** apresenta um exemplo de grupamento cromóforo e grupamentos radicais nitrogenados (azo-composto). A parte que se liga à fibra de celulose, através dos grupamentos doadores (OH, OCH₃) ou receptores de elétrons (CO, NO₂), é chamada de auxocromos. Estes, através dos elétrons doados ou recebidos, interagem com os grupos cromóforos, promovendo maior estabilidade da molécula do corante. A estabilidade faz com que a luz refletida pelo material têxtil ocorra dentro da faixa

de luz visível do espectro (400 a 700 nm), atribuindo cor ao substrato têxtil (TROTMAN, 1984).

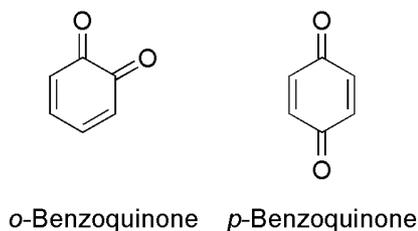


Figura 3: Estruturas químicas dos cromóforos benzênicos

As moléculas de corantes se ligam às fibras através de interações intramoleculares, ou seja, entre átomos (ligações iônicas e covalentes) e intermoleculares, entre moléculas (força de Van der Waals e pontes de hidrogênio). Dentre todas as interações, as realizadas entre átomos são consideradas as mais fortes (TROTMAN, 1984).

O tipo de interação corante/fibra influencia em outra propriedade dos corantes conhecida como solidez. Esta propriedade define a resistência da ligação do corante à fibra quando o mesmo é exposto a diferentes agentes e condições de uso, como por exemplo, lavagens com água (solidez à lavagem), contato com suor (solidez ao suor), atrito (solidez à fricção), contato com a água do mar (solidez salina), exposição à luz (solidez à luz), dentre outros (AGUIAR NETO, 1996). A solidez é medida através de testes e quantificada em níveis que variam de acordo com a concentração da cor no substrato e após sua exposição a estes agentes externos citados.

Como existem diversos tipos de fibras, de composições diferentes e variadas, existem muitos tipos de corantes cuja substantividade é específica para cada tipo de fibra. Dessa forma, os corantes têxteis são classificados em função de sua substantividade pelas fibras. Esta característica inerente aos corantes

identifica uma maior ou menor afinidade que os grupamentos químicos de cada corante podem ter em relação às estruturas químicas de cada tipo de fibra.

Os corantes reativos são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra. A estrutura dos corantes reativos deve apresentar ao menos um grupamento cromóforo constituído pela ligação azo ($N=N$), principal responsável pela característica de cor no tingimento. Sua estrutura é composta por três partes: cromóforo, grupos solubilizantes e grupos reativos. Os cromóforos são responsáveis pela cor, os solubilizantes, pelo grau de migração, substantividade e solubilidade. Já os grupos reativos são os responsáveis pela caracterização do corante e sua ação sobre a fibra (TROTMAN, 1984).

As etapas de tingimento com corantes reativos vão desde a umectação do tecido de algodão, passando pelo preparo da solução de corante, processo de montagem e fixação do corante na fibra, até o ensaboamento e lavagem. Os corantes reativos reagem com os grupamentos hidroxílicos da fibra de celulose. Dessa forma, para que a reação ocorra é necessário que haja uma ionização da mesma. A reação de ionização é incrementada quando o pH do banho é elevado. Ao adicionarmos um álcali ao banho, duas reações podem ser favorecidas: a de ionização da celulose, formando a álcali-celulose e a sua reação com o corante, ou a do corante com a própria água do banho, chamada de hidrólise. Esta última é indesejada, pois quando hidrolisado, o corante pára de reagir com a fibra, acabando por ser descartado nos banhos de lavagem, na forma de efluente (TROTMAN, 1984).

Esta classe de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, o que confere alta estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes (KUNZ, *et al.*, 2002).

Entretanto, estes corantes são reconhecidos como sendo os mais problemáticos em relação ao efluente têxtil gerado. Isto ocorre devido à sua difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade.

Estudos indicam que aproximadamente 30% do corante reativo tradicional (monovalente) utilizado para a preparação do banho de tingimento não se fixa à fibra, sendo descartado como efluente, representando uma enorme contribuição em termos de percentual de carga poluidora no efluente têxtil (KUNZ *et al*; 2002).

A poluição de corpos hídricos com estes compostos provoca, além da poluição visual, alterações em diversos ciclos biogeoquímicos, principalmente os ciclos hidrológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese (KUNZ *et al*; 2002). Os corantes diretos recebem este nome por se fixarem diretamente à fibra. São também chamados de corantes substantivos, em função de sua grande substantividade por fibras celulósicas. Este grupo de corantes caracteriza-se por serem compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Estruturalmente, a molécula de um corante direto é muito parecida com a de um corante ácido, porém em geral as cadeias de corantes diretos são maiores. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) ou previamente transformados em complexos metálicos. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes sulfurosos são originalmente pigmentos e, portanto, insolúveis em água. Após uma reação de redução em meio alcalino e em presença de agentes redutores, como, por exemplo, o sulfeto de sódio (Na_2S), estes corantes tornam-se solúveis e substantivos em relação à celulose. Em sua forma solúvel são chamados de "leuco" ou "leucoderivados". (GUARATINI e ZANONI, 2000). Os corantes ao enxofre, como também são chamados os corantes sulfurosos, são comercializados em forma de pó insolúvel em água, exigindo um agente redutor adicional para o tingimento.

Os corantes à cuba são substâncias insolúveis em meio aquoso. Assim como os corantes sulfurosos sofrem uma reação de redução em meio alcalino, formando leucoderivados solúveis substantivos à celulose. Os corantes à cuba são classificados como derivados da antraquinona ou do índigo, ambos insolúveis. São encontrados no mercado em forma de pó, pastas ou líquido (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes dispersos são compostos orgânicos não-iônicos, quase insolúveis em água, aplicados em dispersão aquosa, o que explica a origem de seu nome. São derivados do azobenzeno ou da antraquinona, utilizados no tingimento de fibras artificiais, principalmente poliéster, e acetatos. Os tingimentos com corantes dispersos são realizados a temperaturas muito elevadas devido à característica estrutural da fibra de poliéster. Esta possui uma estrutura compacta e cristalina que dificulta a penetração do corante em baixas temperaturas (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes ácidos são corantes bastante solúveis em água, utilizados para o tingimento de lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas. Não possuem afinidade com fibras celulósicas, por isso não são recomendados para tingimento de algodão. Possuem um ou mais íons metálicos em sua estrutura molecular, formando um complexo metálico muito estável, permanecendo intactos durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja flutuações dramáticas de pH e temperatura (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes básicos são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença do grupamento amina (NH_2). Estes corantes são empregados em fibras artificiais como seda e lã e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão. Apresentam baixa fixação, possuem cores brilhantes e seus efluentes apresentam caráter alcalino (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.3.3. Auxiliares Químicos

Nos processos de beneficiamento são utilizados diferentes produtos químicos auxiliares com o objetivo de viabilizar as condições de difusão, impregnação e fixação do corante à fibra (PERES e ABRAHÃO, 1998). Em sua maioria são substâncias como umectantes, tensoativos, eletrólitos, dispersantes,

ácidos e álcalis, que são fundamentais para que os processos ocorram eficientemente. O **quadro 1** apresenta alguns desses produtos químicos auxiliares e suas aplicações para os processos desenvolvidos nesta pesquisa.

Quadro 1: Produtos auxiliares nos processos de beneficiamento.
(Adaptado de Peres & Abrahão, 1998)

Descrição	Composição	Aplicação
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardantes
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrante	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não-iônicos	Amaciante, dispersantes de corantes;
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizantes;
"Carriers"	Organoclorados	Aumenta a absorção

2.4 Caracterização do Efluente Têxtil

A indústria têxtil apresenta um panorama bastante favorável ao crescimento do setor no Brasil. Além de ser uma atividade indispensável, tem sido considerada de alto impacto ambiental, principalmente devido à produção de grandes volumes de efluentes com altas cargas de compostos orgânicos. Vários corantes usados no processo de tingimento mostram-se altamente tóxicos à biota aquática podendo

causar diversos impactos negativos nos ecossistemas aquáticos (PELEGRINI *et al.*, 2005).

A extrema diversidade de matéria-prima utilizada nos diversos processos existentes empregados pela indústria têxtil pode ser a causa de alguns problemas na caracterização dos efluentes e, conseqüentemente, na definição de como se pode proceder ao controle da poluição causada pela presença destes efluentes nos ambientes aquáticos (PERES e ABRAHÃO, 1998).

A natureza do efluente têxtil depende da tecnologia e dos processos industriais empregados, além dos tipos de fibras e produtos químicos utilizados. O considerável consumo de água demandado por essa tipologia industrial advém das operações de lavagens, tingimento e acabamento dos tecidos, assim como de lavagens de pisos e equipamento (LEÃO *et al.*, 2002).

Os efluentes da manufatura têxtil apresentam-se fortemente coloridos, contendo vários tipos de corantes, agentes engomantes, ácidos orgânicos e inorgânicos, além de vários outros compostos orgânicos. Mas sem dúvida, o maior problema no tratamento de efluentes têxteis deve-se a presença de corantes oriundos principalmente das etapas de tingimento (PELEGRINI *et al.*, 2005).

Segundo Trotman (1984), o grau de poluição de um efluente têxtil pode ser avaliado pelos seguintes parâmetros de controle ambiental, entre outros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos Suspensos Totais (SST) e pH. Entretanto, a cor também poderia ser incluída nesta lista, visto que sua observação denota a presença de substâncias químicas (corantes e pigmentos) cujas características químicas revelam potenciais de toxicidade significativos.

2.4.1 Efluente da purga

O algodão passa por um processo de purgado para remover sua cera natural, pectina, óleos de fiação e outros componentes não celulósicos, usando

soluções alcalinas a quente que contenham detergentes ou sabões. Os herbicidas, inseticidas e desfolhadores, usados na agricultura do algodão juntamente com os fungicidas, tais como o pentaclorofenol, podem também aparecer no efluente da purga (PERES e ABRAHÃO, 1998).

Estes efluentes são recalcitrantes e podem ser tóxicos. A **tabela 1** apresenta valores típicos dos principais parâmetros físico-químicos que caracterizam os efluentes líquidos oriundos do processo de beneficiamento de tecidos de algodão. Para os tecidos sintéticos, por se tratar de uma purga leve, os sólidos dissolvidos no efluente não apresentam altas concentrações, sendo devidos à presença de substâncias surfactantes ou fosfatos de sódio. Esses efluentes podem conter ainda agentes anti-estáticos e lubrificantes (LEÃO *et al.*, 2002).

**Tabela 1: Valores típicos de alguns efluentes líquidos têxteis
(Adaptado de Abrahão e Silva, 1998).**

Processo	pH	DBO (mg/L)	ST (mg/L)	Consumo de água em relação ao material têxtil processado (L/Kg)
Purga	10 – 13	680 – 2900	7600 – 17400	3 – 14
Alvejamento	8,5 – 9,6	90 – 1700	2300 – 14400	3 – 124
Tingimento	5 – 10	11 – 1800	500 – 14000	8 – 300

2.4.2. Efluente do alvejamento

O alvejamento é um processo de oxidação geralmente utilizado com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio. Substâncias auxiliares tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes são usadas durante o processo ou no enxágue final,

contribuindo com a carga poluidora (PERES e ABRAHÃO, 1998). Esses efluentes não possuem valores elevados de DBO_5 , sendo que a maior parte é devida à matéria orgânica removida do algodão, porém possuem também concentrações elevadas de sólidos totais (LEÃO *et al.*, 2002).

O efluente da etapa de alvejamento com peróxido de hidrogênio contribui com uma pequena parcela de poluentes no efluente final da indústria. A maior parte da poluição gerada nesse processo é devida aos sólidos dissolvidos, que podem ser tanto inorgânicos: silicato de sódio, hidróxido de sódio e fosfato de sódio, quanto orgânicos: agentes surfactantes (LEÃO *et al.*, 2002).

2.4.2. Efluente do tingimento

As características dos efluentes líquidos provenientes das operações de tingimento são variáveis dependendo do tipo de corante, da maneira pela qual os mesmos são aplicados e também do tipo da fibra. Esses efluentes caracterizam-se por forte coloração, sendo essa a responsável pelo grande impacto visual que causam ao meio ambiente (LEÃO *et al.*, 2002), mas além dessa poluição visual provocam também alterações em ciclos biológicos afetando principalmente os mecanismos de fotossíntese dos corpos receptores (PELEGRINI *et al.*, 2005). Um grande número de substâncias, além dos corantes pode ser encontrado em um efluente de tingimento a qualquer instante, ou seja, a variabilidade dos processos têxteis provoca uma heterogeneidade na composição do efluente durante o período em que os processos têxteis estiverem ocorrendo. Ao mesmo tempo podem estar ocorrendo diferentes tipos de processos, como alvejamentos, purgas, tingimentos, lavagens, que geram seus diferentes tipos de efluentes, que contribuirão ao final na formação de um único efluente bruto a ser caracterizado e tratado.

Nos processos típicos de tingimento, a quantidade de corante utilizado é relativamente pequena, se comparada ao peso do substrato têxtil. De 50% a 100%

desse corante é fixado na fibra, sendo o restante descartado com os banhos (LEÃO *et al.*, 2002). Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores altos de DQO e DBO₅ nos efluentes de tingimento. Esses efluentes possuem baixo nível de SST e de moderados a altos níveis de SDT. Eletrólitos, ácidos e álcalis usados no tingimento contribuem para os ST (PERES e ABRAHÃO, 1998).

Os efluentes de corantes reativos, para o algodão, possuem altos níveis de sólidos dissolvidos em função da alta concentração de sais necessários no processo e necessidade de pH entre 12 e 12,5 (PERES e ABRAHÃO, 1998).

2.5. Legislação Ambiental

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão máximo que rege a legislação ambiental brasileira, estabelece na Resolução 357 de 2005 os padrões de lançamento para efluentes líquidos. A legislação brasileira estabelece que estados e municípios também possam ter suas próprias legislações, desde que não conflitem com a federal, mesmo sendo mais restritivas (MMA, 2005).

A **tabela 2** apresenta alguns dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação federal (CONAMA) e pelas legislações de alguns estados brasileiros como São Paulo, Rio de Janeiro, Santa Catarina e Pernambuco (CPRH, 2001).

Tabela 2: Parâmetros para lançamento de efluentes líquidos têxteis (adaptado de CPRH, 2001).

		Federal	RJ		SP	SC	PE
Parâmetro	Un	CONAMA 357	DZ-205	NT-202	Dec. Lei 8468	Dec. Lei 14250	Dec. Lei 7269
pH	-	5,0- 9,0	-	5,0-9,0	5,0-9,0	6,0-9,0	5,0-9,0
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	1,0	-	1,0	1,0	< 1,0	< 1.0
Sólidos flutuantes	mg/L	Ausente	-	Ausente	-	-	Ausente
DBO _{5, 20}	%	-	-	-	Máx. 60 (redução 80%)	60	-
DQO	mg/L	-	200	-	-	-	-
Cor	mg Pt/L	75		Ausente	-	-	-

2.5.1 Legislação ambiental na Alemanha

A legislação para controle de poluição hídrica na Alemanha distingue-se de acordo com o ramo de atividade industrial, estabelecendo critérios e parâmetros de controle específicos para a indústria têxtil que se estendem a procedimentos aplicados aos processos produtivos, às características dos produtos utilizados e às diferentes fontes de geração de efluentes. Assim como na legislação brasileira, a lei ambiental alemã aplica o princípio do controle da poluição hídrica na emissão.

Isto significa que, independente do ponto de lançamento dos efluentes líquidos, vários critérios e padrões mínimos devem ser respeitados. Na Alemanha, os estados e municípios também devem seguir a orientação federal, podendo da mesma forma como no Brasil, serem mais restritivos em termos de valores limites para os mesmos parâmetros controlados (CPRH, 2001).

Na Alemanha existe a chamada lei do balanço das águas (do alemão, *Wasserhaushaltsgesetz, WHG*) que estabelece as exigências conforme a tecnologia disponível, geralmente aquela mais aceitável ou mesmo convencional, ou, no caso de parâmetros de toxicidade, como metais pesados, organoclorados entre outros, de acordo com a tecnologia no “Estado da Arte” (CPRH, 2001).

Devido às avançadas condições de saneamento na Alemanha, há muitos lançamentos indiretos de efluentes líquidos industriais, ou seja, muitos efluentes seguem para os corpos d’água após passarem por uma Estação Municipal de Tratamento de Esgotos. As indústrias que lançam seus efluentes líquidos tratados diretamente para os corpos d’água dispõem de estações próprias de tratamento. Na **tabela 3**, estão as exigências para lançamento de efluentes na Alemanha.

A metodologia para determinação de cor aparente DFZ é adotada pela legislação ambiental da Alemanha para o controle de qualidade de efluentes industriais tipicamente coloridos, cujos níveis de intensidade de coloração são muito elevados. O valor DFZ, também denominado de coeficiente de absorção espectral, é uma expressão da cor em termos de valor máximo de extinção da cor em três comprimentos de onda do espectro da luz visível (436, 525 e 620 nm), que correspondem a uma concentração máxima de aproximadamente 1,5 mg Pt/L (VISHNU, 2008; BELTRAME, 2006).

Tabela 3: Exigências para lançamento de efluentes líquidos têxteis na Alemanha (CPRH, 2001).

Parâmetro	Unidade	Portaria Administrativa para Produção Têxtil	Portaria Administrativa de Exigências Mínimas para o Lançamento de Efluentes
		(a)	(b)
Sólidos Sedimentáveis	mL/ L	0,3 ^(*1)	-
Sólidos Suspensos Totais	mg/ L	40 ^(*1)	-
Cor DFZ (436 nm) ^(*2)	m ⁻¹	-	7 ^(*3)
Cor DFZ (525 nm) ^(*2)	m ⁻¹	-	5 ^(*3)
Cor DFZ (620 nm) ^(*2)	m ⁻¹	-	3 ^(*3)
DBO_{5, 20}	mg/L	40 ^(*3)	25 ^(*3)
DQO	mg/L	280 ^(*3) / 200 ^(*4)	160 ^(*3)

Obs.:

(a) Lançamentos diretos;

(b) Lançamentos diretos e indiretos com tecnologia no “Estado da Arte”;

(*1) Amostragem simples;

(*2) Lançamentos diretos e à saída das ETEs municipais com lançamentos industriais indiretos;

(*3) Amostragem simples qualificada ou composta de 2 horas;

(*4) Amostragem composta de 2 horas;

2.5.2. Legislação Ambiental nos Estados Unidos da América

A legislação ambiental norte-americana, aplicada pela agência de proteção ambiental daquele país (*Environmental Protection Agency, EPA*), é direcionada para cada tipo de indústria, conforme o tipo de processamento têxtil de beneficiamento que está se empregando. No caso da indústria têxtil, a legislação também realiza uma distinção de acordo com o tipo de produto que é produzido, ou seja, pré-tratamento de lã, acabamento de lã, processos de acabamento, acabamento de tecidos planos, acabamento de malhas, acabamento de carpetes, acabamento de fios e fibras, fabricação de não-tecidos e fabricação de feltros (CPRH, 2001).

Como exemplos, na **tabela 4**, estão apresentados os valores limites de lançamento de efluentes em função do tipo de processo, neste caso, do beneficiamento de fios e fibras. Contudo, diferentemente das legislações brasileira e alemã, onde os parâmetros são fixados em concentrações, a legislação norte-americana determina critérios diferenciados, contemplando a carga em relação à quantidade de artigos têxteis que é produzida.

Tabela 4: Limites de lançamento de efluentes para indústrias têxteis de beneficiamento de fios e fibras nos EUA (CPRH, 2001).

Parâmetro	Máximo por dia (Kg/Ton)	Média diária durante 30 dias consecutivos (Kg/Ton)
DBO ₅	3,6	1,9
DQO	33,9	21,9
SST	9,8	4,4
pH	6,0 - 9,0	6,0 – 9,0

Para o parâmetro de cor é utilizado um método proposto pela ADMI (*American Dye Manufacturer Institute*) que determina os valores tristímulos de cor das amostras de efluentes coloridos, baseado no Standard Methods (AWWA, 2005). Entretanto, estes padrões de controle de cor podem variar de estado para estado americano, ou seja, cada estado legisla independentemente os valores limites de cor ADMI verificados pelo método, como descrito posteriormente.

2.5.3. Cor

Segundo Trotman (1984), o fenômeno da cor pode ser definido como uma sensação criada no cérebro através de um estímulo causado pelo impacto da radiação de um comprimento de onda em particular sobre os nervos óticos.

Ao passarmos um feixe de luz branca policromática por um prisma, o mesmo pode ser dividido em sete diferentes luzes monocromáticas que compõem o espectro da luz visível, conforme descrito no **quadro 3**.

Em 1802, Young propôs que como todas as tonalidades de cores poderiam ser combinadas variando proporcionalmente feixes de luzes vermelhas, amarelas e azuis (cores primárias), o olho humano seria capaz de perceber estas diferentes tonalidades graças a presença de três diferentes receptores que seriam sensibilizados em diferentes comprimentos de onda. Posteriormente, em 1852, Helmholtz descreveu a teoria da percepção da cor por tristímulos, que referendou as propostas anteriores de Young, ficando conhecida como teoria dos tristímulos de Young-Helmholtz (TROTMAN, 1984). Este conceito sugeria que existem três tipos de receptores na retina do olho humano, que quando estimulados separadamente amplificam as percepções para cores vermelhas, verdes e azuis, respectivamente. Tais estímulos de cor foram adotados num sistema tricromático e passaram a ser quantificados e identificados como valores de tristímulos CIE, cuja simbologia recomendada é X, Y e Z no Sistema Colorimétrico Padrões CIE

(1931) e X_{10} , Y_{10} e Z_{10} no Sistema Colorimétrico Complementar CIE (1964) (HUNTER, 1996).

Quadro 2: Cores e comprimentos de onda do espectro da luz visível (Trotman, 1984).

CORES	COMPRIMENTOS DE ONDA (nm)
Violeta	390-430
Azul	430-460
Ciano	460-500
Verde	500-570
Amarelo	570-590
Laranja	590-610
Vermelho	610-700

2.5.3.1. **Medição da Cor**

A medição de cor pode ser realizada por uma grande variedade de instrumentos disponíveis. Basicamente, distinguem-se os colorímetros dos espectrofotômetros, pois os primeiros são normalmente utilizados para medir a quantidade de luz aditiva primária necessária para combinar a cor refletida ou transmitida por uma amostra. Esta luz primária pode ser uma das três luzes (luz vermelha, verde ou azul) que formam uma cor específica na quantidade necessária para duplicá-la através de uma combinação aditiva. Já os espectrofotômetros diferenciam-se pela possibilidade de registrar a intensidade da luz refletida ou transmitida através de todo o espectro eletromagnético, principalmente o da luz visível, em diferentes intervalos de comprimentos de onda medidos em nanômetros (HUNTER, 1996; BERNS, 2000).

No caso dos equipamentos específicos para medidas de transmissão, duas categorias se diferenciam: medidores de transmissão difusa para medições de

turbidez, translucência e opacidade ou medidores de transmitância (absorbância) e luminosidade para medidas de luminosidade e análises químicas por absorção (HUNT, 1989; BERNS, 2000).

A determinação de cor em amostras líquidas se baseia na metodologia proposta no Standard Methods (AWWA, 2005), cujo princípio é a determinação da cor espectrofotometricamente numa faixa de comprimento de onda entre 450 e 465nm, utilizando uma solução padrão de platina-cobalto (Pt-Co).

Entretanto, justamente esta possível aplicação foi questionada e está sendo discutida neste trabalho, visto que as características das águas residuárias de origem industrial, ou melhor, os efluentes industriais, principalmente aqueles oriundos de atividades como a têxtil, cujas colorações das amostras de efluentes são muito intensas, dificultam a aplicação satisfatória do método.

O nível de detecção do método é descrito de acordo com a espessura da cubeta de amostragem, cuja escolha deve fornecer um resultado de absorbância numa determinada faixa com elevada precisão. Esta faixa depende da especificação do espectrofotômetro. Quanto menor a espessura da cubeta, maior o grau de detecção da cor. Na prática, devem-se diluir amostras com cores fortes para que possam ser medidas na escala da curva padrão. Em geral, as leituras de absorbância devem entrar na faixa entre 0,005 e 0,8 % Abs (AWWA, 2005).

Existe uma reconhecida dificuldade de determinar a cor de efluentes industriais, mais do que em substâncias naturais, como é o caso de águas em rios, lagos e fontes naturais. Além disso, não se pode aplicar para a cor valores absolutos com limites conhecidos, já que diferentes substâncias colorantes (corantes ou pigmentos) com iguais concentrações podem apresentar intensidades de cor visualmente distintas ou até mesmo tonalidades completamente diferentes (BELTRAME, 2006 *apud* O'NEILL *et al.*, 1999; WILLMOT *et al.*, 1998). Por isso, os órgãos de controle ambiental em vários países estabeleceram tanto parâmetros de medição para a cor, como padrões para os lançamentos, porém sem haver um método unificado para as medidas, como se pode observar no **quadro 3**. O parâmetro medido é sempre o de cor verdadeira para qualquer dos métodos adotados pelos vários países citados.

Quadro 3: Diferentes métodos de análise de cor por país/região e seus limites (adaptado de Beltrame, 2006).

PAÍS/REGIÃO	MÉTODO ANALÍTICO	LIMITE
Itália	Taxa de diluição;	20 diluições;
China	Taxa de diluição;	50-100 diluições
Alemanha	Absorbância ou índice DFZ;	7, 5 e 3 m ⁻¹ ;
EUA	ADMI;	Depende da legislação de cada Estado;
Reino Unido	Absorbância entre 400-700nm;	Depende do corpo receptor;
Brasil	Não definido (depende da classe do corpo hídrico receptor) (artigo 28 do CONAMA 357/05);	75 mg Pt/L (Classe 2 e 3, águas doces).

No caso de Itália e China, emprega-se um método que prevê a não detecção de coloração num efluente tratado em uma ETE, após um determinado número de diluições até chegar a superfície de um corpo hídrico.

Na Alemanha, como já foi comentado anteriormente, o método adotado utiliza medidas de absorbância em três comprimentos de onda específicos que representam três tonalidades distintas de diferentes regiões do espectro da luz visível: amarelo (435 nm), vermelho (525 nm) e azul (620 nm). O cálculo do índice ou fator de extinção DFZ considera os valores medidos nestes comprimentos de onda, assim como o comprimento do caminho ótico da cubeta empregada. Os valores de DFZ em cada comprimento de onda, obtidos para efluentes coloridos

não devem ultrapassar os limites expressos no quadro 4, a fim de que possam ser aprovados (BELTRAME, 2006).

Nos Estados Unidos da América adota-se o método da ADMI, este método baseia-se na medida de absorvância em cerca de 10 a 30 diferentes comprimentos de onda a fim de se obter os chamados valores tristímulo X, Y, Z. Tais valores são convertidos através de tabelas disponíveis (valores de Munsell) para se obter os valores de diferença de cor (ΔE) que serão confrontados contra valores de ΔE de padrões de platina-cobalto plotados contra padrões ADMI correspondentes a fim de obter uma curva de calibração. Os valores de ΔE das amostras são inseridos nesta curva a fim de se obter os valores de unidades de cor ADMI (BELTRAME, 2006 *apud* O'NEILL *et al.*, 1999).

A questão nos EUA é que os padrões utilizados por cada estado americano diferem um do outro. Por exemplo, no estado da Virginia as ETE municipais só recebem descargas com até 2000 unidades de cor ADMI (u ADMI). Já em Wisconsin, os valores podem variar entre 225 e 600u ADMI, enquanto em Rhode Island o padrão final de lançamento não deve exceder de 200u ADMI (BELTRAME, 2006).

Já no Reino Unido, os padrões de cor dos efluentes são baseados nas características de cada corpo receptor, cujos valores de absorvância são determinados através de amostras coletadas e medidas em vários comprimentos de onda na região visível do espectro (400 a 700nm), em intervalos de 50nm. Os resultados servirão como valores limites para aquele corpo hídrico que está recebendo os efluentes (BELTRAME, 2006).

A cor do efluente que está sendo lançado no corpo receptor deve ser medida sempre na época de estiagem daquele compartimento, à montante do despejo e com uma vazão do efluente tratado próxima da média. No **quadro 4**, pode-se observar os valores limites aceitáveis para controle de cor em estações de tratamento no Reino Unido.

**Quadro 4: Limites de cor para efluentes industriais no Reino Unido
(adaptado de Beltrame, 2006).**

Comprimentos de onda (nm)	Valores limites aceitáveis (Abs/cm)
400	0,115
450	0,085
500	0,065
550	0,055
600	0,040
650	0,028
700	0,013

No caso do Brasil, ainda não há uma legislação específica que delimite padrões de cor para efluentes. Entretanto, no CONAMA 357/2005, Art.15-III e Art.16-I, m se entende que, na ausência de padrões definidos, devem-se adotar os padrões disponíveis para a classe em que os corpos receptores estiverem enquadrados. Desta forma, para corpos hídricos de água doce classificados como Classes 2 e 3, o valor tolerável de cor real ou verdadeira seria de até 75 mg Pt/L (CONAMA, 2005).

No **quadro 5**, estão organizados os principais órgãos ambientais estaduais brasileiros que de alguma forma controlam o parâmetro cor. Cabe ressaltar que segundo o AWWA (APHA, 2005), o Método 2120 C, que é normalmente utilizado na determinação de cor de águas e efluentes, não deve ser aplicado para efluentes industriais.

Se a legislação federal (CONAMA, 2005) vigente fosse aplicada com maior rigor, certamente corantes de fácil solubilização como os atuais corantes da classe dos reativos, não poderiam mais ser utilizados, visto que a maioria dos métodos tradicionais de tratamento empregados pelas indústrias não são capazes de removê-los. Neste caso, as empresas, inclusive as têxteis, deveriam empregar métodos de remoção mais eficazes que atendessem aos padrões de qualidade das águas doces de classe 2 e 3.

Quadro 5: Padrões de qualidade de cor nos estados brasileiros.

Estado	Órgão ambiental	Padrões de cor
PE	CPRH	75 mg Pt/L;
RN	IDEMA	75 mg Pt/L;
SP	CETESB	Corantes artificiais são proibidos se não puderem ser removidos por processos de coagulação, sedimentação ou filtração convencionais.
RJ	FEEMA(INEA)	Virtualmente ausente;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção do Efluente Estudado

Para o desenvolvimento deste estudo, foram realizadas simulações de processos industriais têxteis de preparação e tingimento de tecidos de malha 100% algodão com corantes reativos, dos quais foram coletadas amostras das descargas dos banhos de cada etapa dos processos (efluente têxtil colorido).

Inicialmente, definiu-se o tipo de fibra do material têxtil que seria utilizada para simular o processo têxtil. Sendo as fibras celulósicas aquelas de mais fácil acesso, disponibilidade e utilização no mercado nacional, optou-se pela fibra celulósica de algodão de origem nacional como material têxtil a ser processado.

Com esta definição, também se determinou a classe de corante que deveria ser empregada para efetuar os tingimentos da fibra de algodão. Dentre as possíveis classes conhecidas para fibras naturais celulósicas, os corantes reativos seriam a alternativa escolhida. Optou-se pela utilização de uma linha de corantes reativos fornecidos por uma empresa reconhecida no mercado nacional e internacional, dentro do prazo de validade especificado pelo fabricante e que atendesse ao conceito de amplitude espectral das cores, ou seja, cores distintas em diferentes regiões do espectro visível, com luminosidades e saturações similares. Assim, foram escolhidas três tonalidades de corantes reativos – amarelo vermelho e azul, de uma mesma linha do mesmo fabricante (Clariant S.A.), para a realização de três tingimentos independentes sob o mesmo processo, nas mesmas condições operacionais. Os nomes comerciais dos três corantes que utilizados foram: *Amarelo Drimarem CL 2R*, *Vermelho Drimarem intenso HF 4B* e *Azul Drimarem HF RL*.

A seguir, verificou-se que tipo de tecido poderia ser utilizado dentro das limitações de materiais e equipamentos disponíveis. Na PPI do SENAI-CETIQT, onde o trabalho foi realizado, estão disponíveis diversos equipamentos em escala laboratorial e piloto (semi-industrial) capazes de desenvolver alguns processos com estes materiais têxteis. O material têxtil que estava disponível era um tecido de malha 100% algodão. Alguns equipamentos se adequam melhor a este tipo de tecido, como as barcas (**Figura 4**) ou o *over-flow* (jet) (**Figura 5**) que podem processar este tipo de tecido com mais eficiência, tanto em termos energéticos, consumo de produtos químicos e água, do que outros tipos de equipamentos de processamento têxtil.



Figura 4: barca pequena em escala piloto.



Figura 5: *over-flow* (Jet) em escala piloto.

O processo adotado para utilizar estes tipos de equipamentos foi o processo por esgotamento, onde o tecido é imerso num banho contendo uma solução de corantes e produtos químicos em meio aquoso, com adição de temperatura indireta (através de trocadores de calor) e constante movimentação do material dentro dos equipamentos por meio de molinetes acionados por motores.

Da mesma forma como previsto para os tingimentos com as três cores selecionadas, foi desenvolvida a etapa de pré-tratamento do tecido escolhido. Assim, o tecido de malha de algodão recebeu uma preparação adequada (purga e alvejamento) para posteriormente sofrer os tingimentos com os três diferentes corantes.

Sabendo-se o tipo de fibra, o tipo de tecido, a classe do corante, o processo a ser empregado e o equipamento disponível para executá-lo, foram definidas as quantidades de amostras de efluente que deveriam ser coletadas de cada processamento (1000 mL), que pudessem ser analisadas e serem representativas ao trabalho de pesquisa. Ao final, amostras de todas as etapas de cada processo foram misturadas a fim de simular um efluente global para cada processamento diferente, ou seja, amostras das várias etapas do processo de pré-tratamento (P1, P2, P3 e P4) foram misturadas, gerando mais uma amostra representante da mistura de todas as descargas geradas pelo processo (PM); o mesmo ocorreu com cada um dos três tingimentos, onde amostras de cada etapa do processo (AM1, AM2, AM3, AM4 e AM5), (V1, V2, V3, V4 e V5), (AZ1, AZ2, AZ3, AZ4 e AZ5) foram misturadas (AMM, VM e AZM) ao final para gerar uma amostra (PM+AMM+VM+AZM) que representasse o efluente que é gerado e encaminhado para uma ETE a fim de sofrer o tratamento adequado (**Figuras 6 e 7**).

3.1.1. Primeiro Experimento

Na primeira batelada de experimentos realizada com o intuito de gerar as amostras de efluentes dos processos escolhidos, foram processados aproximadamente 3,0 Kg de tecido de malha 100% algodão no equipamento *over-flow (jet)* a fim de preparar o material têxtil para as etapas subsequentes de tingimento. A escolha deste equipamento para a etapa de pré-tratamento ocorreu pelo fato deste comportar uma quantidade maior de tecido, devido à uma de suas características construtivas que nos proporciona uma RB (Relação de Banho) de 1:20, ou seja, para cada 1 quilograma de material são necessários 20 litros de volume de banho. Assim sendo, para os 3,0 Kg de tecido, seriam necessários 60 litros de volume de banho. Como o limite de volume de banho do *over-flow* é superior a 60, se poderia trabalhar tranquilamente com esta quantidade de tecido neste equipamento.

3.1.1.1. Primeiro pré-tratamento

O processo para executar a etapa de pré-tratamento do tecido de malha de algodão ocorreu com o material têxtil sendo imerso num banho contendo os produtos químicos necessários para efetuar tanto o alvejamento, quanto o cozinhamento (purga) do tecido. Sendo um tecido de malha de algodão cru, este tipo de estruturação das fibras não requer aplicação de goma durante a etapa de tecelagem da malha (etapa de malharia). Logo, nesta etapa de pré-tratamento somente foram necessários beneficiamentos primários que removessem as sujidades naturais das fibras, assim como sua coloração original natural amarelada.

Assim, como pode ser observado na indústria de uma maneira geral, com o intuito de economizar tempo e reduzir os custos de produção, os processos de alvejamento e cozinhamento foram realizados simultaneamente, permitindo a obtenção de quantidade suficiente de tecido pré-tratado (alvejado e limpo) próprio para a etapa posterior de tingimento. Sabendo-se previamente que neste tipo de

processamento existem várias etapas de adição de produtos químicos, descartes de banhos e lavagens do tecido, foram determinadas as quantidades mínimas de coletas de amostras para cada uma dessas etapas.

O pré-tratamento realizado envolveu quatro etapas básicas que geraram cada uma, pelo menos três amostras de 1000 mL de efluente, como pode ser observado na **Figura 6**:

- 1ª etapa: adição de produtos químicos com elevação de temperatura;
- 2ª etapa: 1ª lavagem do tecido com temperatura menor;
- 3ª etapa: neutralização do tecido;
- 4ª etapa: 2ª lavagem para remoção de resíduos da neutralização;

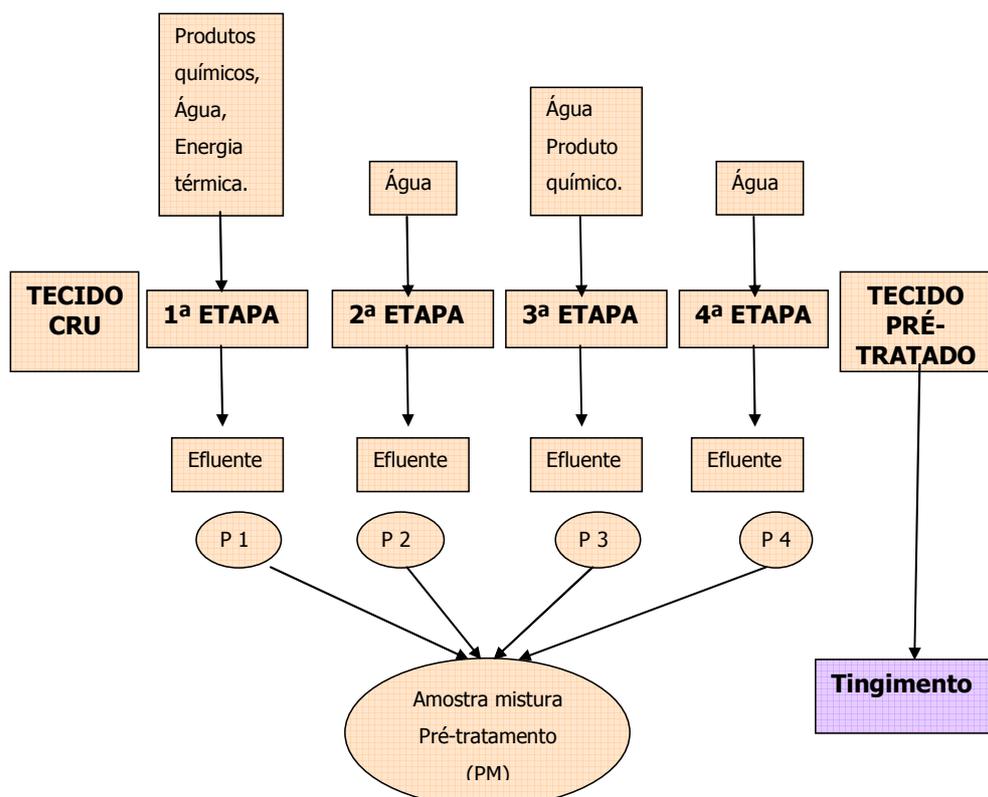


Figura 6: Fluxograma de obtenção das amostras de efluente da etapa de pré-tratamento.

Os reagentes empregados para o desenvolvimento das etapas do processo de pré-tratamento foram utilizados segundo as quantidades apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5: Produtos químicos e suas quantidades utilizadas no pré-tratamento;

Reagente	Concentração
Peróxido de hidrogênio (200 vol.) (SUMATEX)	2,0 g/L
Soda cáustica (50%) (HITECH)	2,0 g/L
Estabilizador orgânico (TIQ)	0,5 g/L
Ácido acético PA. (VETEC)	0,5 g/L
Preparado de detergente com solvente e emulgador (HITECH)	1,5 g/L

Foram utilizados diversos materiais e equipamentos para a adição dos reagentes no banho de processamento no *over-flow*, tais como: tesoura para cortar o tecido, bastões de silicone para agitação e mistura dos reagentes no banho, béqueres de 50 mL, de 100 mL e de 1000 mL, empregados na pesagem dos reagentes da formulação, utilizando uma balança Denver Instrument APX-200, com precisão de 0,1 mg. Para a coleta das amostras utilizou-se uma jarra plástica de 1000 mL com a qual se retirou o efluente do equipamento para verter nos frascos plásticos de 500 mL previamente identificados.

No procedimento empregado para o desenvolvimento do pré-tratamento foram pesados inicialmente 3,0 Kg de tecido de malha crua de algodão. Em seguida, foram preparados 60 litros de banho com os produtos descritos na **Tabela 5**, e o tecido cortado posicionando dentro do *over-flow* para o processamento. Elevou-se a temperatura do banho a 90°C e durante 60 minutos o tecido foi purgado e alvejado. Passado este período, ocorreu a primeira descarga (1ª etapa do processo), onde foram coletadas as primeiras amostras para análise. Em seguida, foi realizada uma lavagem durante cerca de 10 minutos a uma temperatura de 60°C (2ª etapa) e a água dessa lavagem também foi reservada

para análise nos frascos plásticos identificados. A 3ª etapa ocorreu com a neutralização com ácido acético, que também foi coletada. Ao final, mais uma lavagem foi realizada durante aproximadamente 5 minutos a frio (4ª etapa) cujo efluente descarregado também foi coletado.

Para cada amostra coletada foram realizadas bateladas de análises de parâmetros ambientais que pudessem caracterizá-las em relação ao parâmetro objeto deste trabalho, a cor, ou seja, pH, cor aparente, turbidez, sólidos em suspensão (SST), cloretos e cor verdadeira.

3.1.1.2. Primeiro Tingimento

Para o processo de tingimento dos tecidos de algodão, optou-se por utilizar um procedimento amplamente difundido no setor industrial, e por isso mesmo bastante representativo da realidade, denominado de processo “*All In*”. Isto significa que todos os auxiliares químicos são adicionados ao banho de tingimento praticamente ao mesmo tempo, juntamente com o corante solubilizado, independentemente de curvas de aquecimento ou montagem de corante na fibra. Evidentemente, isto também economiza tempo, energia e reduz significativamente o número de etapas de processamento e conseqüentemente de descargas de banho, logo de efluente gerado! Assim, para cada um dos três tingimentos realizados com os três corantes de cores diferentes, procedeu-se exatamente da mesma forma (**Figura 7**):

- 1ª etapa: adição dos auxiliares químicos e do corante;
- 2ª etapa: 1ª lavagem do tecido tingido a frio;
- 3ª etapa: 2ª lavagem do tecido tingido a frio;
- 4ª etapa: adição de dispersante e lavagem;
- 5ª etapa: 3ª lavagem a quente;

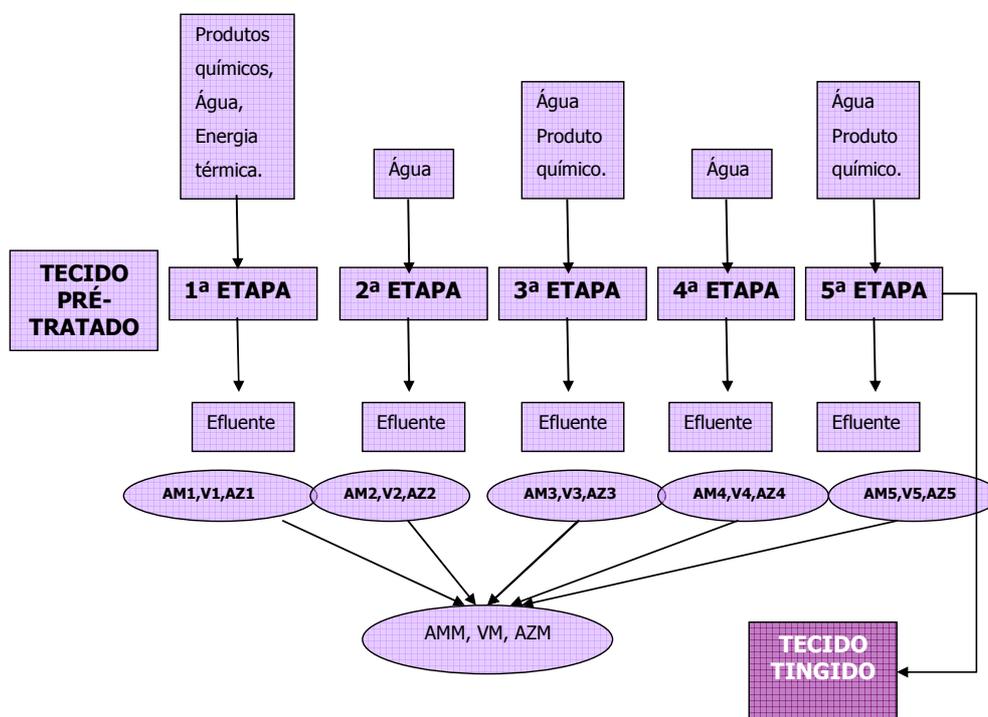


Figura 7: Fluxograma de obtenção das amostras de efluente das etapas de tingimento.

Os reagentes empregados para o desenvolvimento das etapas de tingimento com os três corantes indicados foram utilizados segundo as quantidades apresentadas na **Tabela 6**.

Também foram utilizados variados materiais e equipamentos para a adição destes reagentes ao banho de tingimento nas barcas, tais como: tesoura para cortar o tecido já pré-tratado em três partes de 1,0 Kg cada, bastões de silicone para agitação e mistura dos reagentes no banho, béqueres de 50 mL, de 100 mL e 1000 mL, utilizados na pesagem dos reagentes previstos nas formulações, com uma balança Balmak MP-10, Classe III (Linha Brasil), com precisão de 2g. Para a coleta das amostras novamente utilizou-se uma jarra plástica de 1000 mL a qual coletava o efluente do equipamento que era vertido nos frascos plásticos de 500 mL previamente identificados.

Tabela 6: Produtos químicos empregados nos processos de tingimento;

Reagente	Concentração
Cloreto de Sódio comercial (SUMATEX)	50,0 g/L
Sulfato de Sódio comercial (barrilha) (SUMATEX)	5,0 g/L
Umectante (Hiwet, HITECH)	1,0 mL/L
Dispersante (Sirrix AKB, CLARIANT)	1,0 g/L
Corante reativo (Linha Drimaren, CLARIANT)	1,0 %

No procedimento empregado para as etapas de tingimento com os três corantes diferentes, foram pesados 1,0 Kg de tecido de malha previamente preparado no processo anterior para cada corante. Em seguida, foram preparados 10 litros de banho com os produtos descritos na **tabela 6**, e o tecido pesado e cortado posicionando dentro da barca piloto. Antes de adicionar os reagentes juntamente com o corante já previamente solubilizado, elevou-se a temperatura do banho para 60°C, para então misturar todos os reagentes ao mesmo tempo dentro do equipamento através do dispositivo lateral de bombeamento de produtos. Como se tratava de um processo *All-In*, ou seja, todos os reagentes eram adicionados conjuntamente, apenas se respeitou uma ordem de adição dos produtos, ou seja, primeiro a barrilha já dissolvida e o umectante, depois o corante solubilizado e por último o sal, também já dissolvido. Esta representava a 1ª etapa do processo de tingimento que duraram 60 minutos. Passado este tempo, procedeu-se à primeira descarga de banho que foi reservada nos frascos de amostras identificados. Em seguida, realizaram-se a primeira lavagem a frio (2ª etapa) e a segunda lavagem a frio (3ª etapa) e de ambos os processos se reservaram as águas residuais para análises posteriores. Depois, acrescentou-se o dispersante ao novo banho de processo, que gerou mais uma descarga de efluente que também foi coletada (4ª etapa). Por fim, mais uma lavagem, agora a quente (60°C) por 5 minutos e posterior reserva da água residual para coleta de amostras.

Assim como no pré-tratamento, para cada uma das três amostras coletadas foram realizadas análises de parâmetros ambientais que pudessem caracterizá-las em relação à cor, ou seja, pH, DQO, cor verdadeira, turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e MBAS.

3.1.2. Segundo Experimento

Após a verificação dos resultados das análises referentes ao primeiro experimento, onde alguns parâmetros apresentaram valores discrepantes ou inesperados, decidiu-se repetir o mesmo procedimento realizado inicialmente para a geração do efluente colorido têxtil, a fim de realizarem-se novas coletas de amostras e novas análises laboratoriais. Nesta segunda batelada de processamentos, seriam coletadas amostras suficientes também para se realizarem análises espectrofotométricas, além das análises de parâmetros ambientais.

Estas análises dos parâmetros foram feitas no LES (Laboratório de Engenharia Sanitária) da UERJ/PEAMB, cujo procedimento padrão do laboratório estabelecia a medição dos parâmetros de todas as amostras em triplicata. Estas amostras foram coletadas em frascos plásticos de 1000 mL previamente identificados como descrito anteriormente, resfriadas e acondicionadas em temperatura de preservação de 4°C.

3.1.2.1. Segundo pré-tratamento

A etapa de preparação do tecido foi realizada da mesma forma como no primeiro experimento, ou seja, foram pesados cerca de 3,0 Kg de tecido de malha 100% algodão do mesmo lote de tecido daquele utilizado no experimento anterior.

Foram utilizados os mesmos produtos químicos auxiliares, nas mesmas concentrações (**Tabela 5**) e dos mesmos fornecedores. E o mesmo equipamento (*over-flow*), foi empregado para processar o tecido, pelas mesmas razões anteriores.

3.1.2.2. Segundo tingimento

Os tingimentos realizados na segunda batelada de experimentos com os três corantes selecionados também seguiram a mesma formulação de preparação do primeiro experimento. Foram utilizados os mesmos corantes do mesmo fabricante e do mesmo lote de fabricação e os mesmos auxiliares químicos empregados anteriormente (**Tabela 6**). Entretanto, neste segundo experimento surgiu uma limitação com relação aos equipamentos que haviam sido utilizados no primeiro experimento: apenas uma das barcas piloto estava disponível, visto que as outras duas estavam danificadas. De qualquer forma, era possível processar o tecido já preparado na etapa de pré-tratamento neste equipamento. A única diferença seria o tempo de conclusão dos três tingimentos, já que tudo deveria ser feito no mesmo equipamento.

Assim, realizaram-se os dois primeiros tingimentos com os corantes amarelo e vermelho. Porém, ao término do processamento com o corante vermelho, observou-se que a bomba injetora do equipamento começava a apresentar defeito. Para não correr o risco de interromper o processo de tingimento do último corante azul, decidiu-se mudar de equipamento e utilizar novamente o *over-flow*, que se encontrava em excelentes condições de uso. Desta forma, o efluente coletado no processamento com o corante azul foi o único realizado num equipamento diferente dos demais, que foram tingidos nas barcas piloto. Afora a mudança de equipamento, todas as outras condições de processamento foram mantidas, ou seja, os mesmos produtos químicos, tempos e temperaturas que eram utilizados na barca. A diferença mais significativa

relacionava-se à RB, que na barca era de 1:10, enquanto no *over-flow* era de 1:20. Assim, as quantidades dos auxiliares químicos apenas tiveram de ser recalculadas, baseadas na **Tabela 6** e apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7: Produtos químicos empregados no tingimento do corante azul no *over-flow*.

Reagente	Concentração
Cloreto de Sódio comercial (SUMATEX)	50,0 g/L
Sulfato de Sódio comercial (barrilha) (SUMATEX)	5,0 g/L
Umectante (HITECH)	1,0 mL/L
Dispersante (HITECH)	1,0 g/L
Corante reativo (azul) (CLARIANT)	1,0 %

3.2. Amostragem

Em todas as etapas dos dois processos, pré-tratamento e tingimento, foram coletadas amostras em triplicata de modo a permitir uma melhor avaliação dos resultados das análises ambientais e espectrofotométricas previstas. Para permitir as coletas das amostras diretamente dos equipamentos (barcas) de processamento dos tecidos, foram instaladas saídas laterais após as válvulas de descarga (**Figura 8**). As amostras eram primeiramente coletadas em jarros plásticos e depois vertidas em garrafas plásticas identificadas e tampadas. Após seu resfriamento, eram preservadas em geladeira até serem encaminhadas para o laboratório para as análises.



Figura 8: Detalhe da saída lateral para coleta de amostra na barca;

No caso da utilização do outro equipamento de processamento (*over-flow*) não houve necessidade de se instalar uma saída lateral, pois o equipamento possui um reservatório para a adição de produtos químicos onde é possível coletar amostras do banho que ocorre dentro do equipamento (**Figura 9**).



Figura 9: Detalhe do compartimento de coleta de amostra no *over-flow*.

As amostras foram identificadas de acordo com o tipo de processo (pré-tratamento, P; tingimento e cor, AM para amarelo, V para vermelho e AZ para azul) e com a etapa de processamento (1ª etapa, 1; 2ª etapa, 2, e assim por diante), conforme descrito na **tabela 8**. Logo, por exemplo, o frasco de amostras da última etapa (lavagem com dispersante) do tingimento com corante vermelho, foi identificado como V4 (em triplicata).

Tabela 8: Identificação geral das amostras dos processos de pré-tratamento e tingimento.

PROCESSOS	Pré-tratamento	Tingimento amarelo	Tingimento vermelho	Tingimento azul
Amostras 1	P1	AM1	V1	AZ1
Amostras 2	P2	AM2	V2	AZ2
Amostras 3	P3	AM3	V3	AZ3
Amostras 4	P4	AM3	V3	AZ3
Amostras 5	-	AM4	V4	AZ4
Amostras M	PM	AMM	VM	AZM
Amostra final	PM+AMM+VM+AZM			

A amostra identificada como amostra final não foi obtida durante os processos propriamente ditos, e sim nas operações analíticas em laboratório, no momento em que as amostras coloridas de cada etapa eram misturadas. Assim, estas amostras somente eram geradas nos momentos anteriores às análises ambientais.

As amostras que estavam preservadas em temperatura de $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ foram previamente acondicionadas à temperatura ambiente do laboratório antes de proceder às medições. Desta forma, pode-se garantir maior confiabilidade às análises e conservar as características físico-químicas das substâncias contidas nas amostras por um período mais extenso de tempo.

As amostras coletadas a partir dos processos simulados nos equipamentos piloto para os três diferentes corantes selecionados podem ser observadas dentro dos equipamentos durante os experimentos nas **figuras 10, 11 e 12**. Na **figura 10**, observa-se um detalhe do tingimento realizado com o corante amarelo na barca piloto pequena.



Figura 10: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante amarelo.

Na **figura 11**, observa-se um detalhe do tingimento realizado com o corante vermelho na barca piloto pequena.



Figura 11: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante vermelho.

Na **figura 12**, observa-se um detalhe do tingimento realizado com o corante azul na barca piloto pequena.

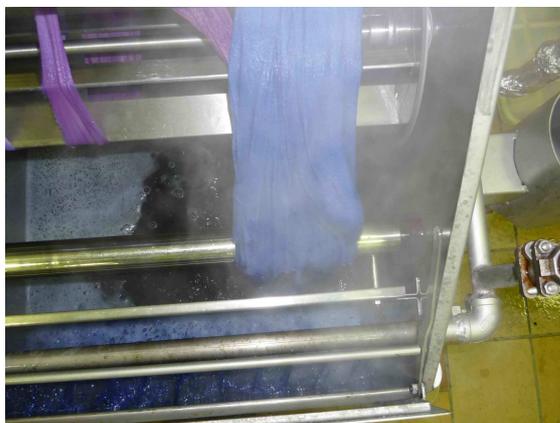


Figura 12: Detalhe do tingimento do tecido de malha 100% algodão na barca piloto pequena com corante azul.

A **figura 13** apresenta os tecidos resultantes dos tingimentos com os três corantes estudados., O produto final obtido nos processos utilizados, são tecidos tintos, coloridos, aptos a serem novamente processados em novos beneficiamentos de acabamento (beneficiamentos terciários), como amaciamentos, aplicação de produtos antichama, etc., e posteriormente, confeccionados para vestuário ou outras aplicações .



Figura 13: Tecidos de malha de algodão tingidos com os três corantes reativos empregados nos experimentos.

As **figuras 14, 15, 16 e 17**, representam as amostras do pré-tratamento (1º experimento), tingimento com corante amarelo (2º experimento), tingimento com corante vermelho (2º experimento) e tingimento com corante azul (2º experimento), respectivamente.



Figura 14: Amostras das etapas do pré-tratamento (1º experimento).



Figura 15: Amostras das etapas de tingimento com corante amarelo (2º experimento).



Figura 16: Amostras das etapas de tingimento com corante vermelho (2º experimento).



Figura 17: Amostras das etapas de tingimento com corante azul (2º experimento).

Atenção maior ocorreu em relação a alguns resultados nas análises de DQO, cujos valores se apresentaram bastantes discrepantes em relação aos valores esperados para um efluente tipicamente têxtil, nas condições já anteriormente descritas, ou seja, pré-tratamento e tingimento de malha 100% algodão com corantes reativos (DQO em torno de 1000 mg/L). Suspeitou-se da presença de altos teores de cloretos existente nas amostras, o que poderia estar influenciando nas análises de DQO como interferente do procedimento padrão de análise. Outra dificuldade encontrada durante o procedimento de análise foi a

elevada coloração de várias amostras de efluentes, o que prejudicava severamente as análises de DQO, que se baseiam em variações colorimétricas (espectrofotométricas) para determinar a concentração das cargas poluentes contidas no efluente.

Desta forma, serão apresentados os resultados da caracterização das amostras para os seguintes parâmetros: DQO e sólidos suspensos totais, obtidos na primeira batelada de análises, e pH, cor aparente, cor verdadeira, turbidez, SST e cloretos, realizados no 2º conjunto de experimentos de análises, todos realizados no mesmo laboratório em triplicata.

3.3. Metodologia Analítica

O desenvolvimento da metodologia de análise deste trabalho foi feito em duas fases distintas denominadas de primeiro e segundo experimentos, onde foram realizados processos têxteis similares para obtenção dos efluentes analisados.

3.3.1. Primeiro experimento

As análises dos parâmetros físico-químicos realizadas para o primeiro experimento foram determinadas baseadas em experiências anteriores dos laboratórios utilizados e de profissionais que atuam na área de controle ambiental. Assim, considerando-se as características de um efluente têxtil e os objetivos deste estudo, definiu-se que seriam analisados os parâmetros de DQO, SST, turbidez e cor aparente. Todas as metodologias estão descritas em (AWWA, 2005).

3.3.2. Segundo experimento

Para o segundo experimento foram definidos novos parâmetros físico-químicos. Isto ocorreu devido a algumas observações feitas pelos analistas do laboratório que evidenciaram dificuldades na execução de algumas análises, como a DQO e o MBAS. Para DQO, dois problemas foram apontados: a coloração intensa de algumas amostras de efluente, o que dificultou a realização dos procedimentos de análise, e a presença significativa de um interferente nas amostras, o íon cloreto (Cl^-) na forma de sais de cloreto de sódio (NaCl), componente constante nas formulações de tingimento com os corante utilizados. Com relação às análises de detergência (MBAS), a dificuldade apresentada ocorreu em relação à indisponibilidade de um reagente analítico, o que acabou comprometendo a execução do teste em todas as amostras. Assim sendo, após o segundo experimento, decidiu-se que os parâmetros a serem analisados seriam: pH, SST, turbidez, cor aparente, cor verdadeira e cloreto. A seguir estão descritos os métodos dos parâmetros físico-químicos utilizados. Todas essas determinações foram realizadas segundo o AWWA (APHA, 2005).

3.3.3. Parâmetros analisados

3.3.3.1. pH

O princípio fundamental da medição de pH é a determinação da atividade de íons hidrogênio pela medida potenciométrica, através de um eletrodo padrão de hidrogênio e um eletrodo padrão de referência. Apesar de o primeiro ser considerado um padrão primário, utiliza-se eletrodos combinados, ou seja, leitura

e referência num único eletrodo. Utilizou-se o método 4500-H⁺ B, descrito por AWWA (APHA, 2005).

O equipamento empregado foi um pHmetro QUIMIS Q400AS, que consiste de um milivoltímetro (potenciômetro) que converte valores de potencial do eletrodo em unidades de pH. A ele são acoplados um eletrodo combinado e um termo-compensador (sensor de temperatura). A amostra medida foi posicionada num béquer sobre uma placa agitadora com uma barra magnética, para garantir a agitação e homogeneização constante da amostra.

Inicialmente, procedeu-se à calibração do instrumento, antes de iniciar as medições das amostras, com padrões de soluções tampão de pH conhecido (4,0 e 7,0). Somente então, foram realizadas as medições de valores de pH obtidas diretamente no visor do equipamento, inserindo o eletrodo nas amostras com agitação, até obter uma leitura estável.

3.3.3.2. DQO

Para a análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio), utilizou-se o método 5220 D, descrito por AWWA (APHA, 2005).

As medidas foram realizadas utilizando-se um digestor de DQO (HACH DRB-200) onde as amostras foram oxidadas em meio fortemente ácido, na presença de excesso de dicromato, cuja forma oxidada (cromo hexavalente) apresenta uma coloração laranja, que após sofrer redução passa a apresentar uma coloração verde (cromo trivalente), ambas absorvendo na região visível do espectro. Esta coloração pode ser medida num espectrofotômetro (HACH DR-2800) no comprimento de onda de 600nm, que equivale à concentração de cromo trivalente verde presente nas amostras observadas.

3.3.3.3. Cor aparente

A cor aparente de uma amostra líquida inclui a cor devida às substâncias dissolvidas, além dos materiais que causam turbidez, ou seja, que estão em suspensão. Utilizou-se o método 2120 C, descrito por AWWA (APHA, 2005).

A medição de cor aparente utilizou o método espectrofotométrico na faixa entre 450 e 465 nm do espectro de luz visível, tendo como referência soluções de Pt-Co. As medidas no espectrofotômetro foram realizadas utilizando curvas-padrão previamente programadas no aparelho para esta faixa de comprimento de onda. As amostras foram colocadas em cubetas de vidro apropriadas ao equipamento disponível no laboratório, um espectrofotômetro da HACH DR-2800 e nele foram lidos os valores de absorvância para cada uma das amostras coletadas. Os valores foram expressos em unidades de Pt-Co, obtidos pela leitura de absorvância em nanômetros, aplicando-se o fator de diluição utilizado quando necessário.

3.3.3.4. Cor verdadeira

A cor verdadeira ou cor real se diferencia da análise de cor aparente pela remoção prévia dos possíveis sólidos suspensos que causam a turbidez da amostra líquida. Utilizou-se o método 2120 C, descrito por AWWA (APHA, 2005).

Assim, para proceder à análise de cor verdadeira foi feita uma filtração das amostras de efluente colorido em aparelho de filtração Manifold com filtro de membrana de celulose padrão de 0,45µm. Após a filtração das amostras, o procedimento de medição de cor segue as mesmas operações de medição da cor aparente, relatados no **item 3.3.3.2**. Os resultados também foram expressos em unidades de mgPt-Co/L.

3.3.3.5. Cloretos

Nesta análise o cloreto (Cl^-) é titulado com uma solução de nitrato de prata na presença de cromato de potássio. O cloreto de prata formado é precipitado quantitativamente, como observado na reação de precipitação do cloreto de prata na **equação 2**.



A norma referente ao método argentiométrico (ou Método de Mohr) de ensaio é o 4500- Cl^- B, descrito por AWWA (**APHA, 2005**). Primeiramente, preparou-se a vidraria necessária para executar a titulação das amostras contendo cloreto, mais uma solução de nitrato de prata e indicador de dicromato de potássio. Cada amostra de 50 mL foi colocada num erlenmeyer de 250 mL separadamente, além da amostra de branco para controle. As amostras mais coloridas (como as dos efluentes de tingimento) foram diluídas tomando-se uma alíquota de 5 mL, devido a sua coloração interferente com a viragem do indicador de dicromato de potássio. Procedeu-se à titulação gotejando a solução de nitrato de prata nos erlenmeyers contendo as amostras com o indicador amarelo de dicromato de potássio, até a viragem para uma coloração castanha avermelhada permanente. Os volumes dispensados de titulante para cada amostra foram registrados para o cálculo das respectivas concentrações de cloreto, como apresentado na **equação 3**.

$$\boxed{mgCl^- / L = \frac{(A - B) \times 35450 \times C}{mL(amostra)}} \quad (3)$$

Onde:

A, volume de AgNO_3 para a amostra;

B, volume de AgNO_3 para o branco;

C, concentração do AgNO_3 ;

3.3.3.6. Sólidos Suspensos Totais (SST)

O princípio analítico da análise de SST considera que os sólidos em suspensão são aqueles que não precipitam de forma natural quando o efluente encontra-se em repouso. Os SST podem ser de origem orgânica (matéria orgânica em estado coloidal) ou inorgânica (pigmentos, argila, etc.) e sua presença pode provocar turbidez nas amostras de efluente.

A norma referente ao método de ensaio do descrito por AWWA (APHA, 2005) é a 2540 D, onde uma amostra homogeneizada do efluente foi filtrada com um papel de filtro milipore Schleicher & Schuell (GF 30-AH, $\varnothing 47 \pm 0,5$ mm) num sistema Manifold acoplado a uma bomba de vácuo, cujo resíduo retido no filtro de papel foi seco a 105°C até atingir peso constante. Após a secagem na estufa por 60 minutos, levou-se o filtro de papel ao dessecador para resfriar por mais 60 minutos antes de pesá-lo novamente. O volume de amostra do efluente foi definido conforme a concentração de sólidos totais da amostra e filtrado no sistema Manifold para posterior secagem do papel contendo os resíduos na estufa por mais 60 minutos. Em seguida, o papel foi resfriado no dessecador e pesado novamente, permitindo a determinação da quantidade de resíduos sólidos suspensos (SST) conforme a equação apresentada na **equação 4**.

$$\boxed{SST (mg / L) = \left(\frac{B - A}{Vol. Amostra} \right) \times 1000} \quad (4)$$

Onde:

(B – A) = quantidade de resíduo em mg;

A = tara do filtro de papel em mg;

B = filtro de papel com resíduo em mg;

3.3.3.7. Turbidez

Para a análise de turbidez, utilizou-se o método Nefelométrico, baseado no método de ensaio 2130 B, descrito por AWWA (APHA, 2005).

Este método faz a comparação da intensidade da luz que é dispersa numa determinada amostra, em relação à intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão. Quanto maior for esta dispersão da luz, maior o valor da turbidez. A medição deste parâmetro foi feita num turbidímetro Hach modelo 2100P, que expressou os valores obtidos em Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT).

O turbidímetro com nefelômetro dispõe de uma fonte que emite um feixe de luz sobre a amostra e vários detectores fotoelétricos que possuem um sistema de indicação da intensidade luminosa que foi espalhada pela amostra. As amostras de efluente obtidas nos experimentos foram medidas com o emprego de um tubo de amostragem específico de vidro incolor, utilizando como suspensão de referência uma solução polimérica de formazina.

3.3.3.8. MBAS (detergência)

O método fundamenta-se na formação de um sal azul que ocorre devido à reação entre o azul de metileno e os sais surfactantes aniônicos presentes na amostra de efluente. O sal é extraído da solução aquosa para uma fase orgânica imiscível e sua intensidade é resultante da concentração de MBAS, medida num espectrofotômetro em comprimento de onda de 652nm.

O espectrofotômetro empregado nestas análises foi um HACH DR 2000, baseado na norma referente ao método de ensaio do Standard Methods 5540 C. Foram empregados funis de decantação de 500 mL para promover a separação das fases orgânica e suspensa durante o teste, além de balões volumétricos para homogeneização das misturas das amostras com os reagentes. Os valores de absorvância das amostras foram lidos em cubetas de caminho óptico de 2,5 cm, após a leitura do valor de absorvância da solução de controle de L.A.S. (*Linear Alquilbenzene Sulfonate*). Os resultados foram expressos em termos de concentração (mg LAS/L) correspondente à leitura na curva de calibração já disponível no equipamento, com o fator de diluição das amostras.

3.3.4. Metodologia espectrofotométrica

Além da determinação dos parâmetros físico-químicos necessárias para a caracterização dos efluentes obtidos durante os experimentos, foram realizadas medições espectrofotométricas com um equipamento de altíssima resolução para obtenção de valores de absorvância (% de transmitância) das amostras coloridas coletadas.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV/Vis (Ultravioleta/Visível) da marca Biochrom, modelo Libra S35 com resolução de comprimento de onda de 1nm. Para efetuar as medições dos parâmetros espectrofotométricos, foram utilizadas cubetas de vidro com caminho óptico de 10 mm (espessura da parede) repletas com as amostras líquidas dos efluentes coloridos gerados durante a segunda batelada de experimentos.

3.3.4.1. Medição de cor aparente pelo método DFZ

Estas análises espectrofotométricas visaram obter informações referentes à medição de cor aparente através de uma metodologia baseada numa norma alemã de controle de cor em amostras de efluentes industriais, denominada “Determinação de Cor Aparente por Índice DFZ (Fator de Extinção)”. Esta técnica vem sendo utilizada por empresas de controle ambiental no Sul do Brasil, como uma possível solução para os problemas de medição de cor em amostras de efluentes coloridos com tonalidades intensas, não previstas pelas normas de análise para água. O método se baseia na determinação da intensidade de cor através da medição em três distintos comprimentos de onda bem definidos: 436nm, 525nm e 620nm, regiões da luz visível que correspondem à concentração máxima de corante de 1,5 mg Pt/L. Os padrões de referência de cor da norma alemã correspondem a regiões espectrais do amarelo, vermelho e azul, cujos valores DFZ são 7 m^{-1} , 5 m^{-1} e 3 m^{-1} , respectivamente (VISHNU *et al*, 2008). O cálculo do Fator de Extinção (DFZ) foi realizado segundo a **equação 5**.

$$\boxed{DFZ(m^{-1}) = \frac{Abs \times 1000(mm)}{Es(mm) \times Fd}} \quad (5)$$

Onde:

Abs, absorvância da luz nos comprimentos de onda pré-definidos;

Es, espessura da cubeta utilizada nas medições dentro do espectrofotômetro;

Fd, fator de diluição da amostra;

Procedimentos experimentais

Inicialmente, todas as amostras coletadas que estavam armazenadas a baixas temperaturas foram removidas da refrigeração a fim de atingirem a

temperatura ambiente do laboratório onde foram realizadas as medições espectrofotométricas. Desta forma, as medições foram executadas com as amostras líquidas sob a temperatura ambiente do LPA (Laboratório de Pesquisa Aplicada) da PPI do SENAI-CETIQT, ou seja, $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Foram utilizadas três cubetas de vidro, das quais uma foi utilizada como referência para as medições (“branco”) contendo somente água destilada, enquanto as outras duas eram preenchidas alternadamente pelas amostras coloridas de efluentes. Antes de cada seqüência de medições, todas as cubetas foram verificadas visualmente quanto à sua limpidez externa, removendo com uma folha de lenços de papel duplo, possíveis marcas de dedos ou gotas de líquidos escorridos.

Foi determinado um procedimento operacional interno no espectrofotômetro para a execução rotineira das medições, visto que foram realizadas 162 medições com amostras de cada uma das cinco etapas dos processos de tingimento com os três diferentes corantes (amarelo, vermelho e azul), nos três diferentes comprimentos de onda previamente determinados (436nm, 525nm e 620nm), todos em triplicata. Além disso, também foram realizadas medições nas amostras recolhidas nas quatro etapas do processo de pré-tratamento do material têxtil empregado, o que gerou mais 45 medições espectrofotométricas, totalizando 207 resultados de absorbância.

A cada nova medição, cuidou-se para que as cubetas fossem lavadas com água destilada por duas vezes, para rinsá-las uma vez com a amostra colorida e somente depois preenchê-las novamente com a amostra colorida e levá-las ao equipamento de medição. Cabe observar que as amostras de efluentes coloridos misturados eram geradas momentos antes da realização das medições.

Todos os descartes das amostras medidas foram feitos nas pias do LPA/PPI, cujo sistema de esgotamento encaminha os efluentes para uma ETE piloto para posterior tratamento adequado.

3.3.4.2. Verificação dos comprimentos de onda com valores máximos de absorbância

Após a caracterização dos efluentes coloridos obtidos pelos processos têxteis simulados neste estudo, partiu-se para a verificação de uma metodologia proposta justamente para tentar minimizar os problemas de controle de cor decorrentes dos desenvolvimentos observados nos diversos processos de tratamento de efluentes industriais, assim como ocorre na indústria têxtil. Como os métodos de análise utilizados para a caracterização dos efluentes foram desenvolvidos para análise de água, o parâmetro de cor verdadeira é bastante limitado visto que a metodologia indicada restringe-se a um determinado comprimento de onda padrão, não abrangendo todas as possibilidades de tonalidades do espectro de cores possíveis para os efluentes de origem têxtil.

Assim, visando minimizar estas dificuldades ainda existentes principalmente quando se recorre à legislação ambiental, cujas normas se referem ao método desenvolvido para controle de água, foram investigados os valores de absorbância das amostras coletadas conforme a metodologia que se baseia na medição de vários pontos do espectro visível, entre 350nm e 700nm, com intervalos de comprimento de onda menores possíveis, dentro da limitação do espectrofotômetro. Neste estudo, o equipamento utilizado permitia que esta varredura fosse feita com intervalos de 1 nm. Desta forma, determinou-se a região ou o comprimento de onda que apresentasse o maior valor de absorbância para a amostra de efluente colorido. Posteriormente, estes valores para cada amostra foram plotados nas curvas de medição de cor padrões do método tradicional utilizado para medição de cor em águas, a fim de se obter um valor de cor corrigido para o efluente têxtil.

Segundo Giordano (1999), para aplicar-se este método deve-se empregar a curva de calibração referente ao padrão de PtCo no comprimento de onda de 330 nm, visto ser a que apresenta melhor coeficiente de correlação entre os valores de absorbância e cor, em unidades de cor. Após a definição do comprimento de onda

onde ocorre a maior absorvância, pode-se interpolar o valor obtido na curva de calibração do método convencional utilizado para medição de cor em água descrito por AWWA (APHA, 2005). A cor será expressa então em mg de PtCo/L, com a correção para o comprimento de onda de maior absorvância, o qual também deve ser citado.

Procedimentos experimentais

Para obter os dados de valores de maiores absorvâncias para as amostras de efluentes têxteis coloridos, foram utilizadas amostras de cada uma das diferentes etapas realizadas em cada processo desenvolvido durante este estudo, exceto para a etapa de pré-tratamento, já que a maioria das amostras apresentava pouca significância em termos colorimétricos, como se pode observar nos resultados de medição de cor obtidos com o método padrão de PtCo. Assim, foram realizadas medições espectrofotométricas somente para as amostras obtidas nas etapas de tingimento de cada um dos três diferentes corantes utilizados – amarelo vermelho e azul, ou seja, amostras de três corantes, em cinco etapas de processo, mais uma amostra de mistura, total de seis amostras por corante, totalizando dezoito medições.

Além dessas medições, ainda foram medidas duas amostras compostas diferentes: a primeira, uma mistura dos três efluentes coloridos estudados em proporções iguais, ou seja, quantitativamente misturados (50 mL de cada mistura); a segunda, além das três misturas coloridas, foi adicionada na mesma proporção uma alíquota da primeira etapa do processo de pré-tratamento, que de todas as quatro etapas realizadas, era a única que apresentava alguma alteração de coloração relevante.

Os procedimentos experimentais empregados seguiram as orientações básicas do fabricante do espectrofotômetro, como a estabilização por trinta minutos dos componentes eletrônicos, a autocalibração e o ajuste das condições

de medição através do *set-up* inicial. Para estas medições onde se pretendia obter uma varredura das amostras, foi selecionado o módulo denominado “WAVESCAN”, cujos parâmetros foram ajustados na faixa de 350nm a 700nm, com intervalos de comprimento de onda de 1nm. Ainda foram ajustados os parâmetros para a obtenção do módulo gráfico, denominado “GRAPH”, cuja escala do eixo de absorbância era acionada automaticamente, além dos dados tabulados de pontos de máxima absorbância, chamado “PEAK CENTRE HEIGHT”.

Também foram tomadas precauções com relação aos procedimentos analíticos, no manuseio das cubetas de vidro utilizadas para realizar as medições no espectrofotômetro. As três cubetas empregadas foram cuidadosamente limpas com lenços de papel de folha dupla e água destilada. Sempre após cada troca de amostra, as cubetas eram lavadas duas vezes com água destilada e rinsadas com a amostra colorida antes de efetuar as medições. Os valores obtidos foram todos registrados numa planilha eletrônica que identificava a amostra, o valor de absorbância e o comprimento de onda ou região de comprimentos de onda correspondentes (bandas de máxima absorbância).

É importante atentar para o fato que todos os descartes das amostras realizadas no LPA/ PPI foram feitos diretamente na pia do laboratório que está interligada à rede segregada de escoamento para uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) piloto pertencente à PPI do SENAI-CETIQT.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados dos parâmetros físico-químicos

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com as análises realizadas durante os experimentos realizados para verificar os parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização dos efluentes têxteis simulados na Planta Piloto de Inovação do SENAI-CETIQT. Também estão descritos os resultados das análises espectrofotométricas utilizadas para verificar as metodologias de medição de cor objeto deste estudo.

4.1.1. Primeiro experimento

Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos da amostra da 1ª etapa de pré-tratamento estão apresentados na **tabela 9**.

Sendo esta uma etapa de “limpeza” do material têxtil, era de se esperar alguns valores típicos para alguns dos parâmetros analisados, como pH e DQO. Realmente, o valor de pH verificado exprimiou a realidade do processo de pré-tratamento, cuja “receita” inicial, ou seja, os produtos químicos empregados no início do processo de remoção das impurezas e substâncias coloridas naturais das fibras de algodão, denotam um alto grau de basicidade ao banho de processo. Este banho continha, além dos produtos químicos já listados anteriormente (**Tabela 5**), o próprio tecido de malha de algodão, que também apresenta certo grau de alcalinidade natural. Com isso, não era de se esperar valores abaixo de 12,0 para o pH médio desta etapa.

Tabela 9: Caracterização físico-química da amostra da 1ª etapa de pré-tratamento.

Parâmetros	Valores
pH	12,30
Turbidez (UNT)	189,14
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	99
DQO (mg /L)	1137
MBAS (mg/L)	29,6
Cor (uC)	1100

Os valores de DQO confirmaram estudos (AMADO, 2008) onde se observou que esta etapa de pré-tratamento apresenta valores significativos de DQO, maiores inclusive que os apresentados em etapas posteriores de tingimento. De certa forma, o valor final de DQO do efluente gerado em processos têxteis é devido principalmente às substâncias oriundas desta etapa do processamento têxtil. Isto justifica o elevado valor de DQO verificado, acima de 1000 mg/L.

Os valores de turbidez e SST foram coerentes com o tipo de processamento, visto que há uma grande geração de substâncias insolúveis durante o processo, retiradas do tecido durante suas diversas etapas de remoção das impurezas, muitas delas sólidas, como cascas, sementes, “piolhos”, etc.

O parâmetro MBAS foi bastante significativo, visto que grandes quantidades de produtos emulsificantes foram utilizadas para executar a lavagem das substâncias insolúveis retidas no tecido e removê-las adequadamente.

O parâmetro de cor foi identificado pela péssima qualidade original do tecido de malha crua empregado, extremamente amarelado, cheio de impurezas coloridas, em tons de castanho e amarelo. Logo, o banho de descarga, principalmente das etapas iniciais, foram caracterizados pela presença de uma coloração opaca amarelada que resultou no valor observado acima de 1000 uC.

Na **tabela 10** estão apresentados os resultados das análises das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante amarelo do primeiro experimento.

Tabela 10: Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante amarelo.

Amostras	pH	Turbidez (UNT)	SST (mg/ L)	DQO ¹ (mg/L)	Cor verdadeira (uC)	MBAS ² (mg/L)
AM1	11,27	3,02	66	1.316	3.500	0,30
AM2	10,90	2,69	2	104	675	-
AM3	9,87	1,79	10	-	268	-
AM4	7,57	2,30	7	-	178	-
AM5	7,61	2,31	5	-	660	-
AMM	11,05	3,03	63	1.381	1.525	0,13

Obs.:

- 1) As amostras AM3, AM4 e AM5 não foram obtidos resultados devido aos interferentes presentes;**
- 2) As amostras AM2, AM3, AM4 e AM5, não foram analisadas;**

Observou-se que o pH da amostra final misturada foi sensivelmente influenciado pelas duas primeiras etapas do processo de tingimento, quando ocorre a adição dos produtos químicos, como a barrilha (carbonato de sódio) que se caracteriza pela alcalinidade, associada às substâncias detergentes com grupamentos iônicos de caráter básico. As etapas intermediárias onde há adição

de dispersantes com caráter ácido, neutralizam as amostras e preservam as características necessárias ao tecido após as lavagens e secagem.

A turbidez média permaneceu em torno de 2 a 3 UNT, enquanto os valores observados para os SST não acompanharam os resultados de turbidez, Logo, conclui-se que a turbidez das amostras está estritamente relacionada à presença de corante não fixado no tecido durante algumas etapas do tingimento. A 1ª etapa do processo é visivelmente a mais crítica, onde o valor de cor medido é cerca de cinco vezes o segundo maior valor registrado. Isto acaba influenciando drasticamente na cor medida na amostra de mistura. As demais etapas, apesar de apresentarem resultados mais baixos, também são significativas e indicam um possível problema no processo, ou nos produtos químicos, ou no equipamento utilizado, ou um conjunto de todos afetando a eficiência do tingimento. A presença de cor na amostra de efluente significa que o corante não foi devidamente fixado no tecido, ou por causa do corante de baixa qualidade, ou devido a quantidades excessivas de produtos químicos, ou ainda devido às altas RB do equipamento que ainda pode ter pouca automação, logo poucas possibilidades de controle dos parâmetros.

Os valores de DQO são um caso a parte, pois nas duas primeiras análises os resultados obtidos foram condizentes com os resultados dos demais parâmetros analisados, ou seja, elevados valores de cor e SST indicam muitos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na amostra. Entretanto, valores negativos observados nas etapas intermediárias, denotam uma provável interferência no método de análise pela presença de cor na amostra, devido ao método ser colorimétrico como comentado anteriormente. Devido a estes resultados, decidiu-se que no 2º experimento seriam realizadas análises de teor de cloretos, para verificar sua influência e presença nas amostras de efluentes coloridos.

As análises de MBAS não puderam ser concluídas, mas os resultados verificados para a 1ª etapa do processo apontou um valor baixo, visto que nesta etapa não ocorre nenhuma lavagem com produtos químicos emulsificantes.

Para o tingimento com o corante vermelho, cujos resultados estão descritos na **tabela 11**, manteve-se o cenário anterior observado para o tingimento com o corante amarelo: elevados valores de pH no início e conseqüentemente na amostra de mistura das etapas; turbidez elevada apenas na primeira etapa, graças aos altos valores de cor e SST; assim como os elevados índices de DQO verificados na amostra da 1ª etapa, que contém muito corante insolubilizado, além de sais de cloreto, de sulfato e substâncias umectantes de origem orgânica.

Tabela 11: Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante vermelho.

Amostras	pH	Turbidez (UNT)	SST (mg/ L)	DQO ¹ (mg/L)	Cor verdadeira (uC)	MBAS ² (mg/L)
V1	11,32	5,11	70	1.286	2.115	0,20
V2	11,03	1,32	4	95,6	269	-
V3	9,89	1,17	5	-	65	-
V4	7,50	1,44	6	-	73	-
V5	7,76	1,61	3	-	239	-
VM	10,83	2,04	54	1.293	1.275	0,13

Obs.:

- 1) As amostras V3, V4 e V5 não foram obtidos resultados devido aos interferentes presentes;
- 2) As amostras V2, V3, V4 e V5 não foram analisadas;

O mesmo ocorreu para o tingimento com o corante azul com relação a todos os parâmetros analisados, descritos na **tabela 12**, entretanto observou-se que os valores de cor foram menos relevantes que os demais corantes de tonalidades menos acentuadas, ou menos escuras. Isto pode se dever a alguma característica química estrutural da molécula do corante, que sob as condições de processo adotadas, apresentou uma maior eficiência, um maior rendimento na

montagem das moléculas de corante sobre as fibras do tecido de algodão (celulose).

Observou-se também um valor inesperado (1,42 UNT) de turbidez na amostra misturada, visto que a amostra da 1ª etapa apresentou um valor bastante elevado (12,68 UNT), característico da tonalidade escura do corante azul.

Tabela 12: Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de efluente da etapa de tingimento com corante azul.

Amostras	pH	Turbidez (UNT)	SST (mg/ L)	DQO ¹ (mg/L)	Cor verdadeira (uC)	MBAS ² (mg/L)
AZ1	11,32	12,68	52	1.375,0	860	0,40
AZ2	10,94	1,91	7	63,9	92	-
AZ3	9,44	1,88	4	-	16	-
AZ4	6,88	1,66	5	-	34	-
AZ5	7,66	2,20	8	-	57	-
AZM	10,78	1,42	61	1.313,0	365	0,17

Obs.:

1) As amostras AZ3, AZ4 e AZ5 não foram obtidos resultados devido aos interferentes presentes;

2) As amostras AZ2, AZ3, AZ4 e AZ5 não foram analisadas;

4.1.2. Segundo Experimento

Os resultados do segundo experimento foram analisados através dos gráficos apresentados para cada parâmetro físico-químico, onde os dados referentes às determinações dos parâmetros já descritos anteriormente, para os

quatro diferentes tipos de efluentes gerados e suas respectivas etapas, são discutidos separadamente e cujos valores encontram-se em anexo.

4.1.2.1. pH

Inicialmente, foram analisados os valores de pH para a etapa de pré-tratamento, apresentados no **gráfico 1**.

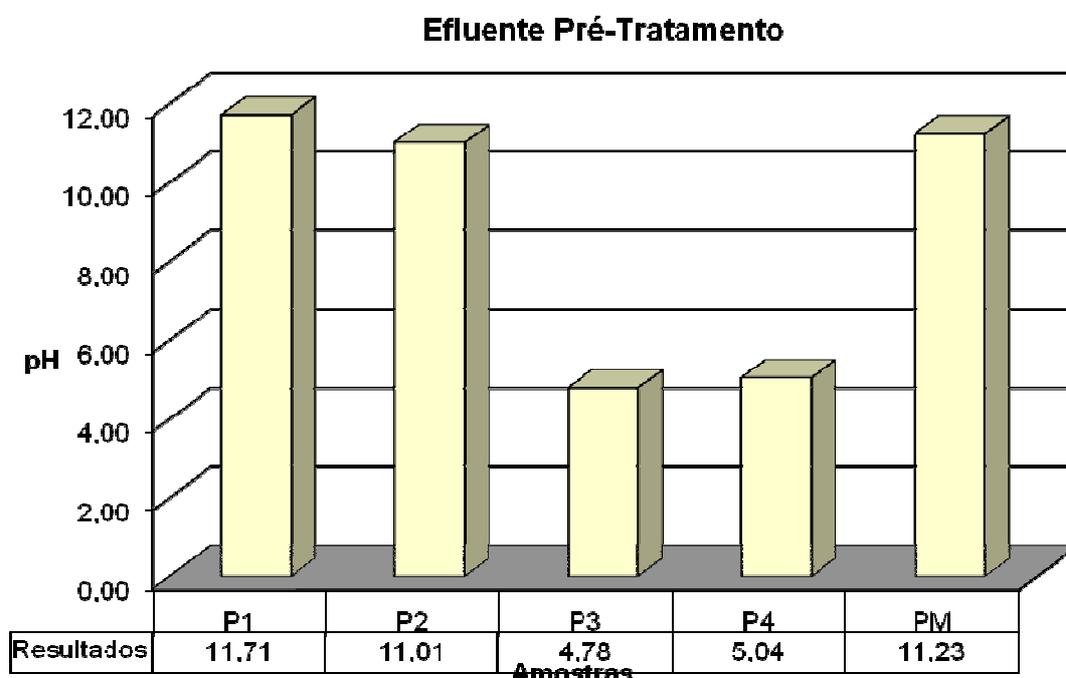


Gráfico 1: pH da amostra de efluente do pré-tratamento.

Com relação ao efluente do pré-tratamento, observa-se que o pH das primeiras etapas de adição de produtos químicos que atuam nos processos de purga e alvejamento é mais elevado do que o pH nas etapas finais (3 e 4) quando ocorrem a adição de um produto químico acidificante e a lavagem do material têxtil, respectivamente. O valor do pH da mistura das 4 etapas representa o pH

médio de um efluente gerado na etapa de pré-tratamento, ou seja, altamente alcalino.

Em seguida, avaliou-se o pH do efluente obtido no tingimento com o corante amarelo, apresentado no **gráfico 2**.

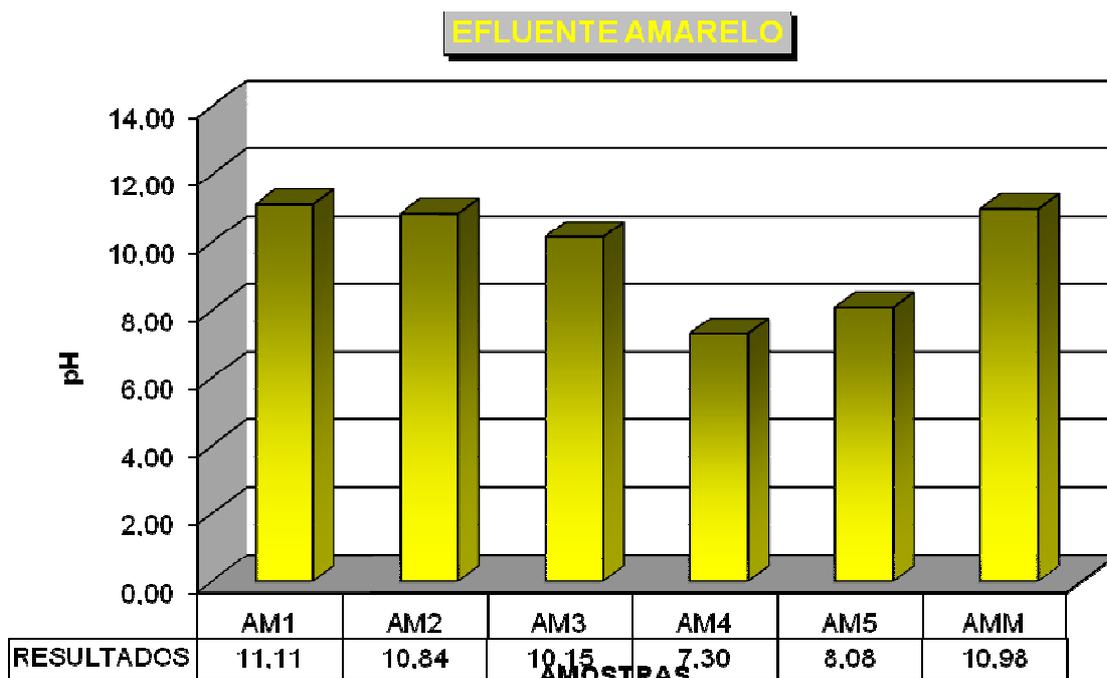


Gráfico 2: Valores de pH da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo.

Os valores de pH da etapa de tingimento com o corante amarelo apresentaram poucas variações durante as cinco etapas observadas, permanecendo alcalino desde o início, quando ocorre a adição do corante e da maioria dos auxiliares químicos. Ao final, com as lavagens do tecido, o pH reduz ligeiramente, ficando o banho de descarga ligeiramente alcalino devido à adição de ácido acético nesta etapa. O valor médio do pH deste tingimento também ficou elevado, tipicamente alcalino, acima de 10,00.

Situação similar pode ser observada para o efluente obtido no tingimento com o corante vermelho, descrito no **gráfico 3**.

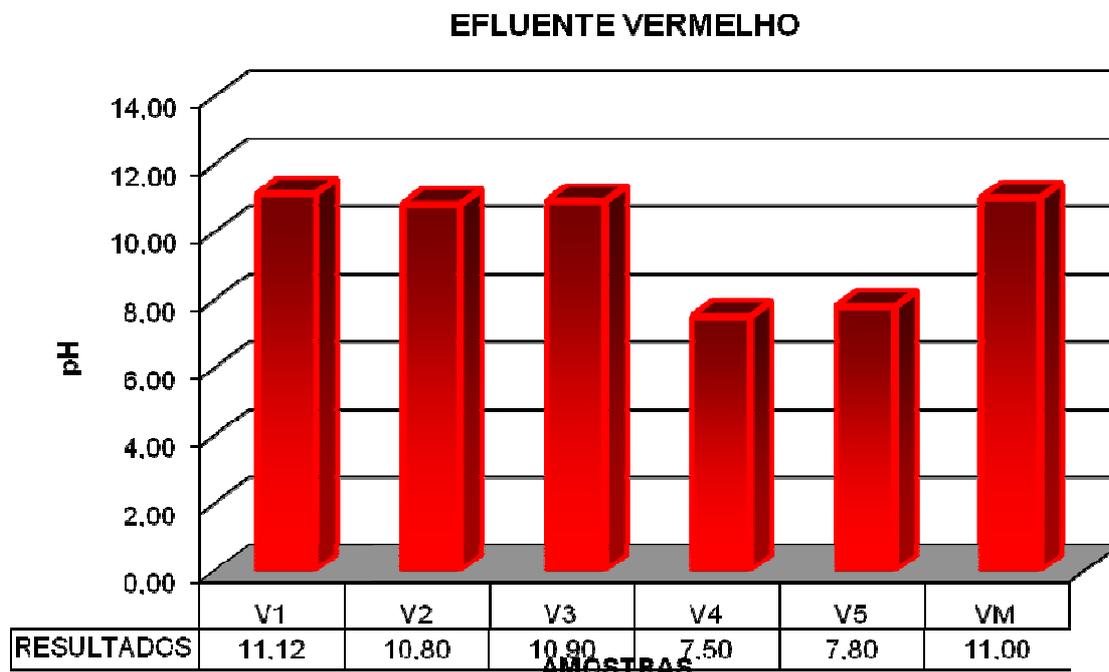


Gráfico 3: pH da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho.

Para o corante vermelho observou-se algo similar ao corante amarelo, ou seja, o pH do banho variou pouco nas etapas iniciais, mantendo-se substancialmente alcalino, somente modificando ao final com as lavagens com água e a adição de ácidos orgânicos fracos para a neutralização processo.

Da mesma forma, foram determinados os valores de pH dos efluentes dos tingimentos com o corante azul, apresentados no **gráfico 4**.

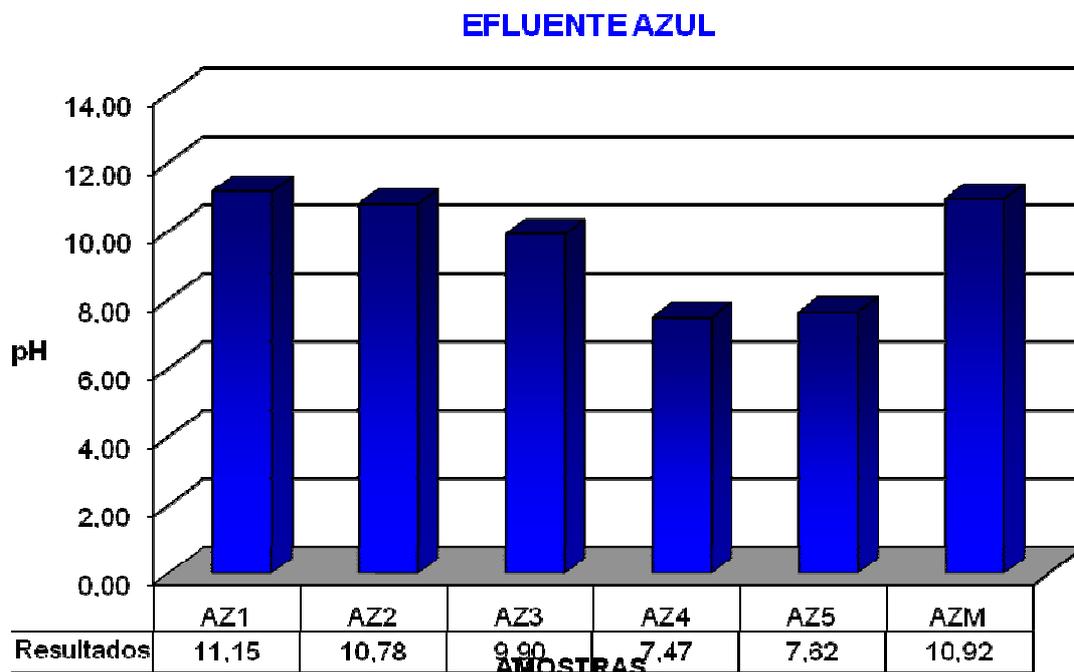


Gráfico 4: Valores de pH da amostra de efluente do tingimento com corante azul.

Neste caso, observou-se que os valores de pH dos banhos da etapa de tingimento mantiveram-se acima de 10,00, ou seja, claramente alcalinos, somente sofrendo alguma alteração na etapa de neutralização com a diminuição do pH para 7,50. Na média, o pH para a etapa de tingimento com o corante azul também apresentou característica básica, com valores médios acima de 10,00.

Ao final, analisaram-se os valores de pH para a amostra da mistura, cujos resultados foram expressos no **gráfico 5**

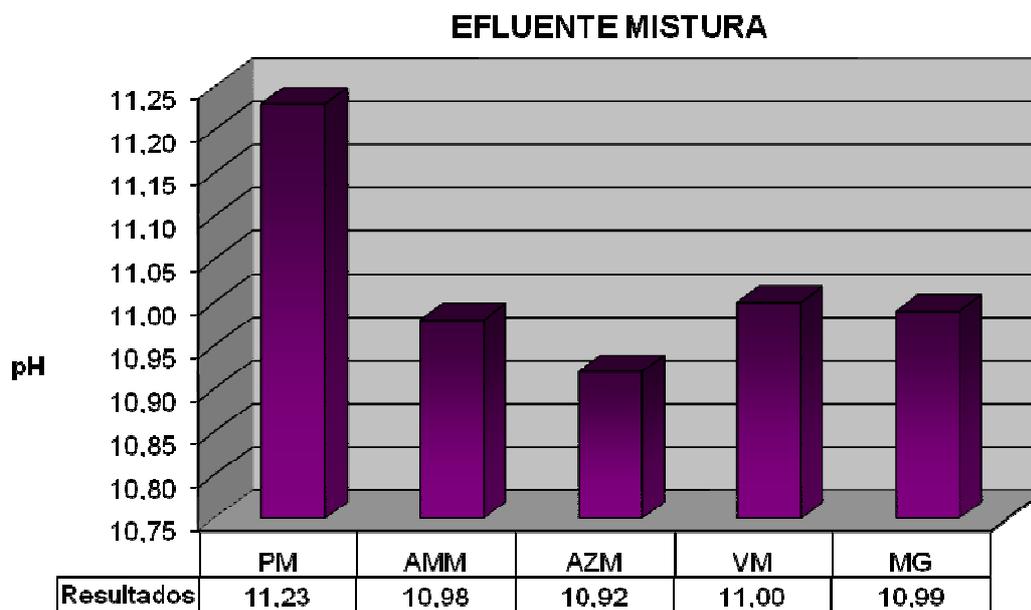


Gráfico 5: pH da amostra de efluente da mistura dos efluentes do pré-tratamento e dos tingimentos com corantes amarelo, vermelho e azul.

O efluente da mistura de todas as etapas de processamento (MG), inclusive do pré-tratamento, apresentou pouca variação em relação aos demais valores médios de pH, tendo sido mais influenciado principalmente pelos elevados valores das etapas iniciais do pré-tratamento. Em cada processo, os três tingimentos mais o pré-tratamento, todos contribuíram com valores de pH bastante elevados, o que denotou ao efluente final da mistura uma característica típica de efluente têxtil, ou seja, notavelmente alcalino (TROTAMAM, 1984).

4.1.2.2. Cor Verdadeira

A seguir, foram verificados os resultados obtidos para as análises de cor verdadeira das amostras de efluente do pré-tratamento, apresentados no **gráfico 6**.

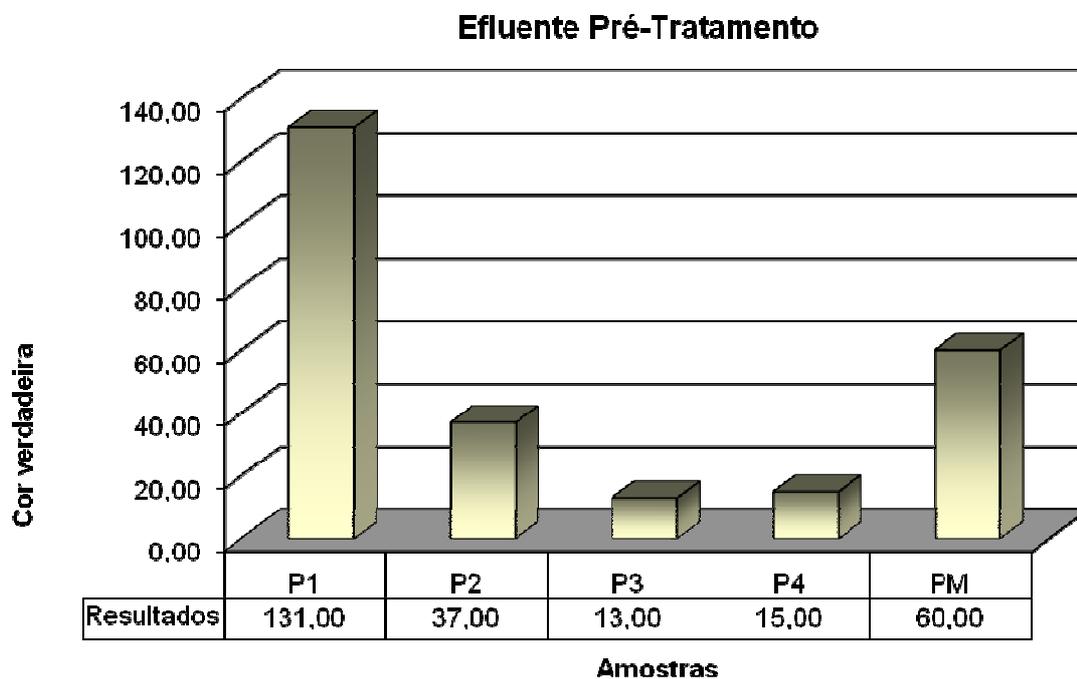


Gráfico 6: Cor verdadeira da amostra de efluente do pré-tratamento.

No efluente do pré-tratamento verificou-se que os resultados de cor apontaram claramente que somente as amostras analisadas na primeira etapa apresentaram valores significativos de unidades de cor. Isto certamente deveu-se à presença de produtos químicos que agem nesta primeira etapa, os quais removem os resíduos coloridos presentes nas fibras de algodão que foi “limpo”, ou seja, que sofreu o tratamento de purga e alvejamento simultâneo. Nas demais etapas do processo a cor observada foi bastante reduzida, ou seja, o efluente estava mais límpido, visto que estas etapas ocorrem com o intuito de remover resíduos da primeira etapa e neutralizar o material têxtil.

Verificaram-se também os resultados de cor verdadeira para o efluente oriundo do tingimento com o corante amarelo, apresentados no **gráfico 7**.

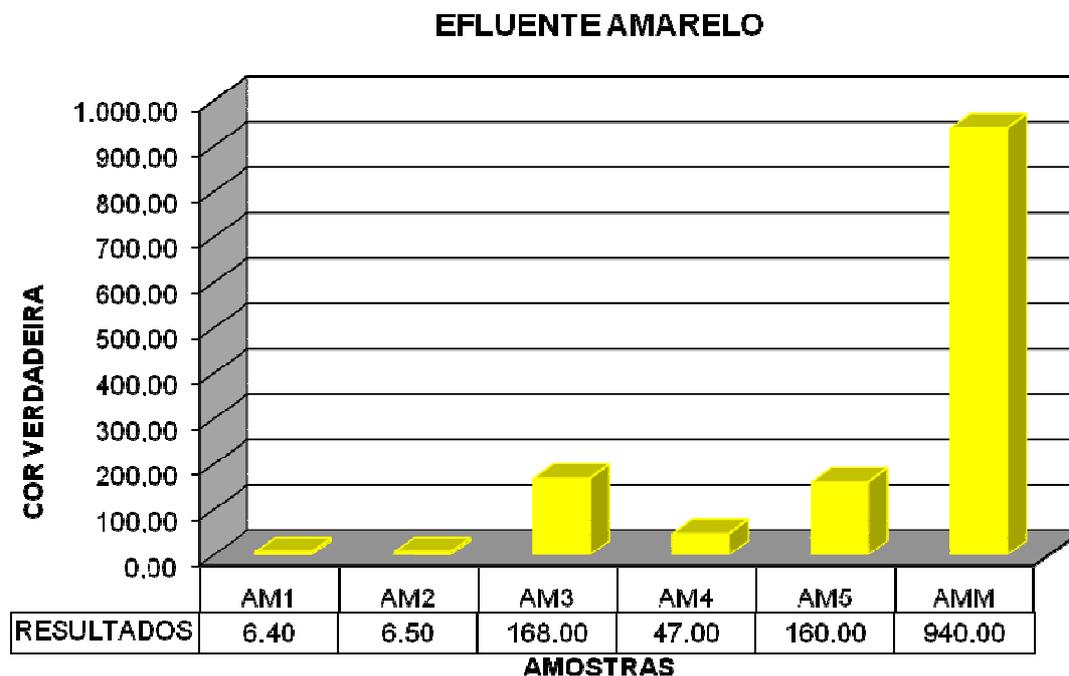


Gráfico 7: resultados de cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo.

Observando o **gráfico 7** fica claro que houve alguma alteração na amostra referente à 1ª etapa (AM1), cujo valor de 6,4 uC, certamente não correspondeu à expectativa. Basta observar o resultado verificado na medição de cor da amostra misturada (AMM), cujo valor de 940,0 uC condiz com o resultado esperado, o qual deveria ser influenciado pelo valor da 1ª etapa. Parece que as análises de cor das duas primeiras etapas sofreram algum tipo de interferência, visto que elas normalmente equivalem às amostras com maior intensidade de cor. Considerando o resultado de AMM correto, pode-se verificar uma significativa contribuição deste corante na formação do efluente final oriundo de um processo de tingimento têxtil.

Para o tingimento com corante vermelho, os resultados de cor verdadeira estão apresentados no **gráfico 8**.

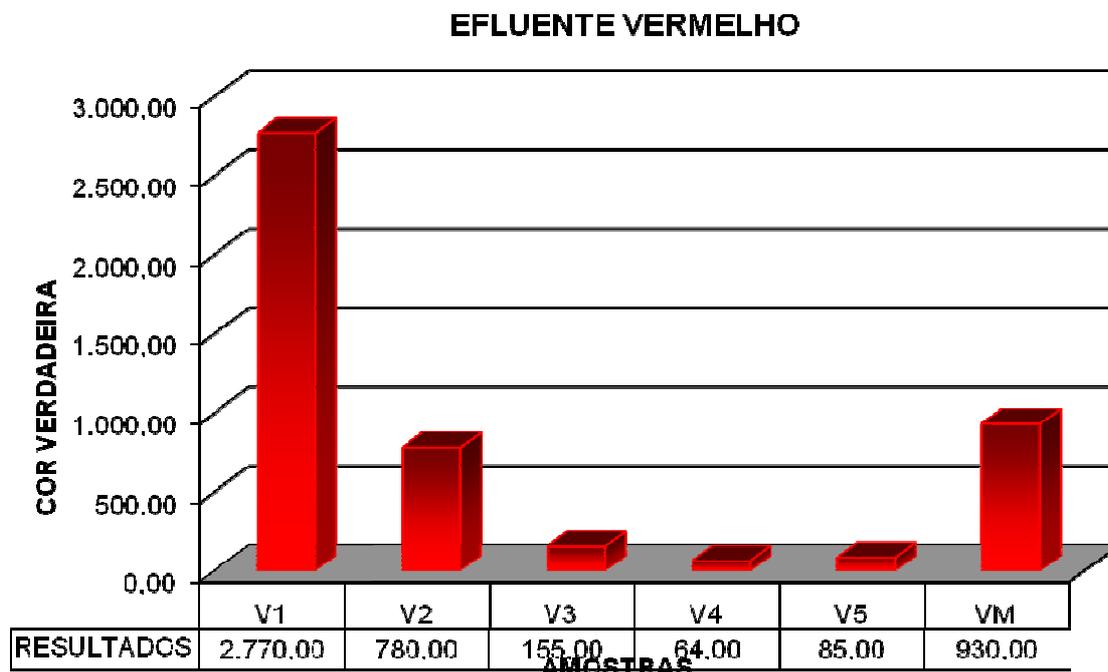


Gráfico 8: Cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho.

Para o corante vermelho verificou-se uma normalidade nos resultados esperados, com a 1ª amostra (V1) apresentando um valor bem alto de cor, quase 3000 uC, o que significa que esta etapa do tingimento apresenta uma perda considerável de corante para o banho de exaustão, talvez por deficiência do processo, talvez por baixa afinidade dos produtos químicos empregados ou até mesmo pela baixa eficiência do equipamento, causada pela falta de automação nos sistemas de controle de temperatura e mistura. Ao final observou-se que, devido às etapas subsequentes serem basicamente de lavagem do tecido, os valores de cor foram bastante reduzidos. Isto contribuiu para um efluente final de mistura menos impactante do ponto de vista da cor.

Para a etapa de tingimento com o corante azul, os resultados das análises de cor verdadeira para as amostras de efluentes, estão apresentados no **gráfico 9**.

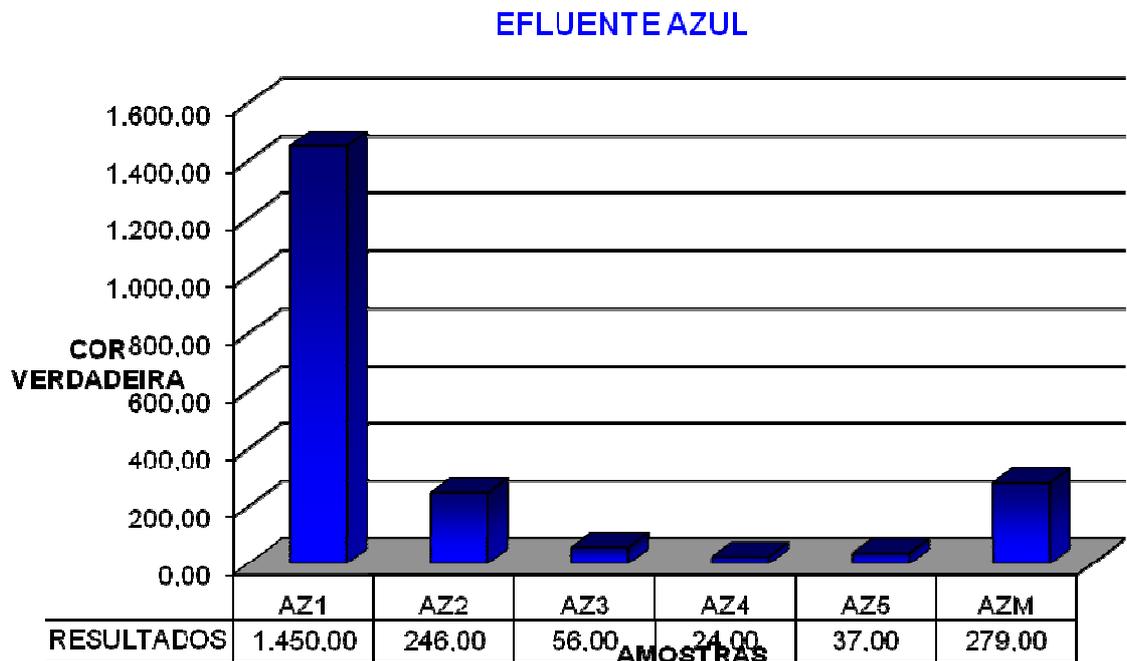


Gráfico 9: Cor verdadeira da amostra de efluente do tingimento com corante azul.

Apesar da 1ª etapa apresentar um efluente contendo grandes quantidades de corante não fixado nas fibras do tecido durante o processo, as etapas seguintes acabaram por diluir a amostra misturada de efluentes (AZM). De qualquer forma, por ser uma tonalidade escura, há uma forte tendência deste efluente final contribuir significativamente no efluente final misturado com todas as etapas de processamento juntas.

Por fim, foram analisados os resultados de cor verdadeira para a amostra misturada, apresentados no **gráfico 10**.

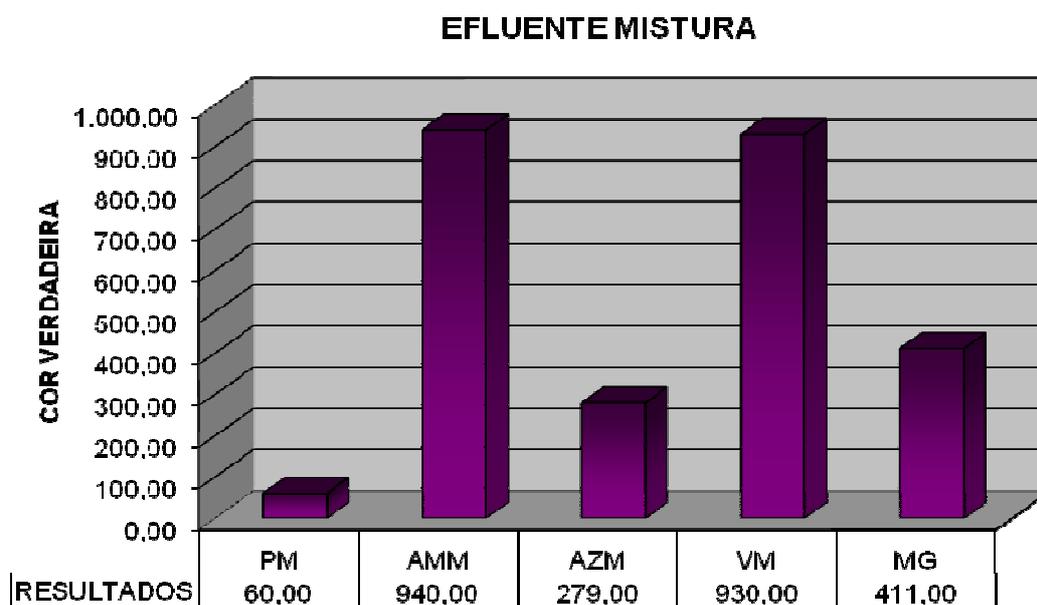


Gráfico 10: Cor verdadeira da amostra de efluente da mistura dos efluentes misturados de cada tingimento e do pré-tratamento.

O que se observa nos resultados analisados de cada diferente etapa do processo de beneficiamento têxtil que envolve um pré-tratamento e posterior tingimento, é que os efluentes obtidos poderão sofrer variações com relação ao parâmetro de cor conforme a tonalidade do corante utilizado. Nos tingimentos com corante amarelo e vermelho, os resultados das análises de cor de suas amostras finais, misturando suas cinco etapas de processamento, apresentaram valores bastante significativos, na faixa de 900 uC. Já os valores verificados para o tingimento com o corante azul, não foram tão expressivos, visto seus reduzidos números, em torno de 280 uC. Conclui-se que a cor final da amostra de efluente da mistura destas três diferentes tonalidades de corantes é dependente da quantidade da tonalidade mais escura, ou seja, do corante azul. Mesmo com quantidades expressivas de corantes amarelo e vermelho na mistura, tais tonalidades menos intensas, influenciaram pouco no resultado final da mistura (MG).

4.1.2.3. Cor Aparente

Outro parâmetro importante analisado foi o de cor aparente, cujos resultados referentes à etapa de pré-tratamento são apresentados no **gráfico 11**.

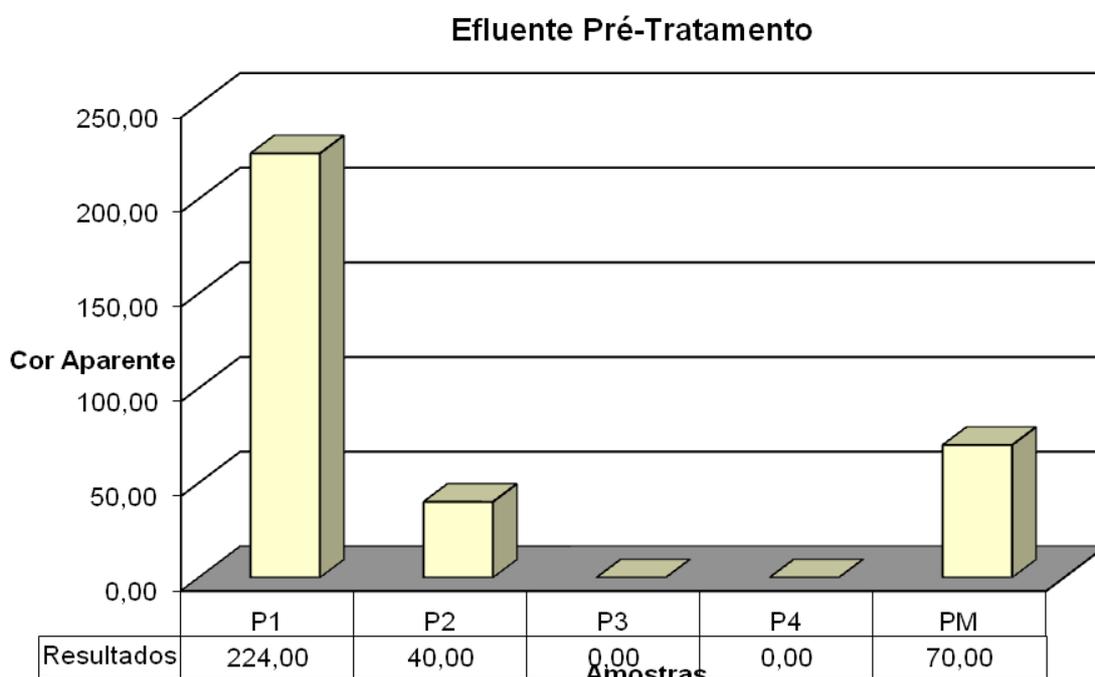


Gráfico 11: Cor aparente da amostra de efluente do Pré-tratamento.

Apesar das análises de cor verdadeira e cor aparente se diferenciarem no procedimento de filtração, ou seja, de remoção de possíveis sólidos em suspensão no efluente analisado, novamente, verificou-se que somente os resultados das amostras da primeira etapa e um pouco menos da segunda, apresentaram valores detectáveis. Mais uma vez, isto pode ter ocorrido devido à presença dos produtos químicos que atuam nestas duas primeiras etapas e aos resíduos removidos das fibras de algodão que sofreu o tratamento de purga e alvejamento simultâneo. Em algumas etapas do processo, notou-se que a cor aparente foi nula, ou seja, o efluente estava praticamente incolor. Estas foram

etapas de lavagem, onde provavelmente mais nenhum tipo de impureza colorida restava no tecido ou no banho de exaustão.

No **gráfico 12**, estão apresentados os valores de cor aparente para as amostras de efluente do tingimento com o corante amarelo.

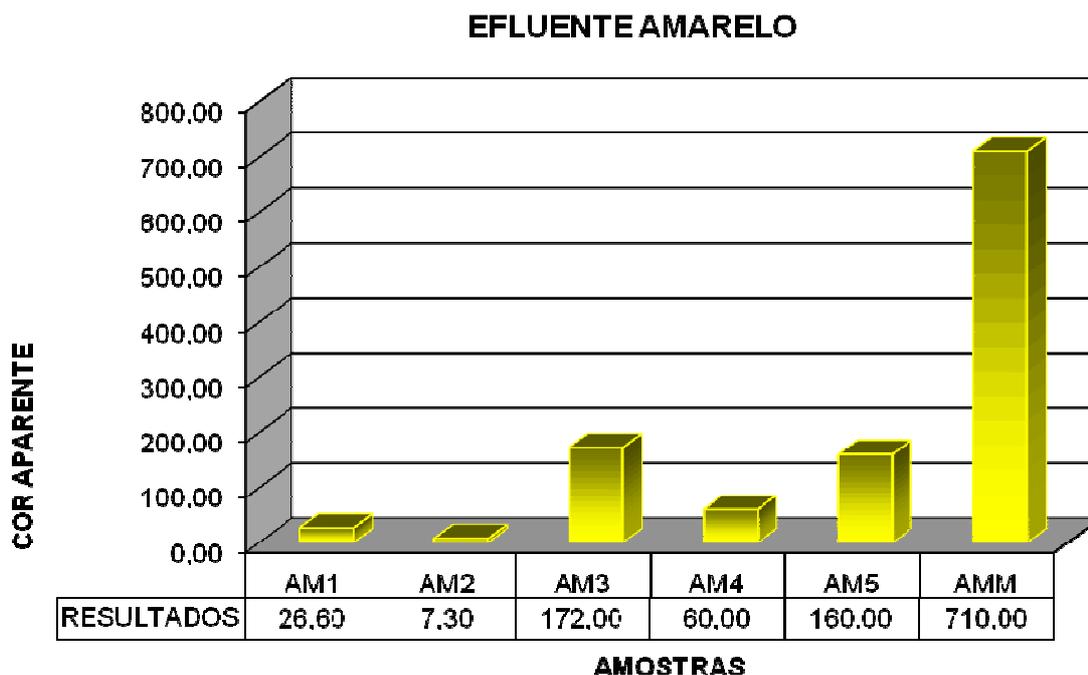


Gráfico 12: Valores de Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante amarelo.

Como na medição de cor verdadeira da amostra referente à 1ª etapa (AM1), o valor de 26,6 uC foi bastante abaixo da expectativa, visto que normalmente o efluente desta etapa é aquele que contém mais corante não fixado. Mais uma vez, observou-se que o resultado da medição de cor da amostra misturada (AMM), cujo valor foi de 710,00 uC também deveria ter sido influenciado pelo valor da 1ª etapa.

Considerando o resultado de AMM correto, verifica-se que pode haver uma contribuição substancial deste corante na formação do efluente final. Uma possibilidade aventada posteriormente seria que as diferenças observadas entre os resultados das amostras individuais e misturadas, poderiam estar relacionadas à mistura das amostras serem feitas no momento da análise.

Para o tingimento com o corante vermelho, os valores de cor aparente são apresentados no **gráfico 13**.

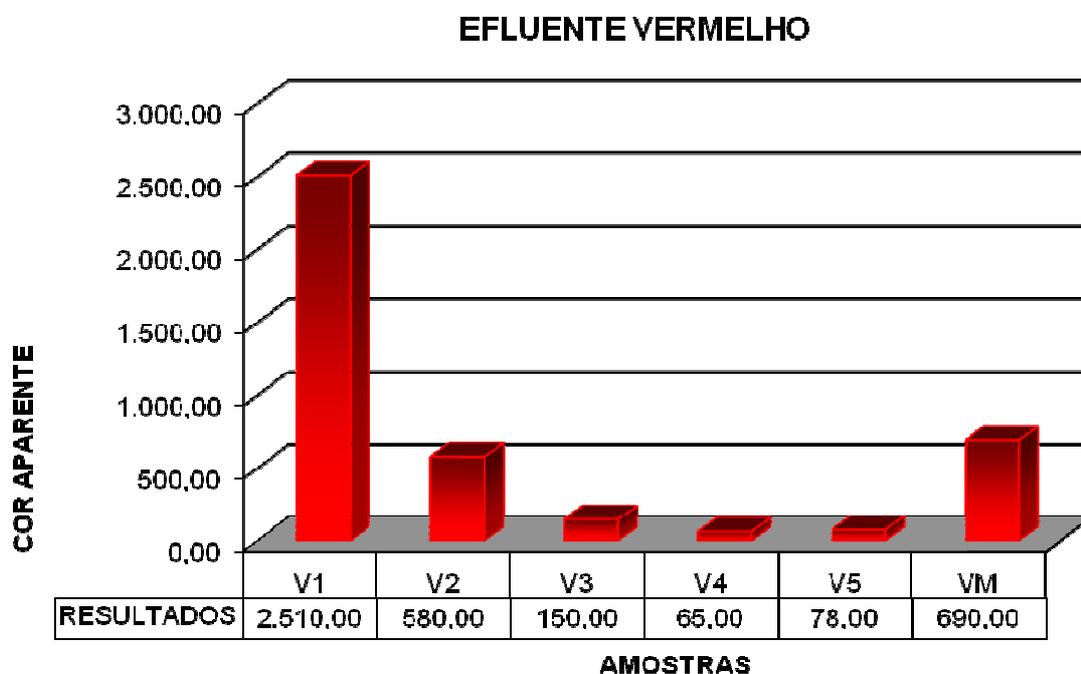


Gráfico 13: Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante vermelho.

Com o corante vermelho os resultados de cor aparente esperados se confirmaram, com a 1ª amostra (V1) apresentando um valor elevado, com cerca de 2500 uC. Ao final observou-se que, devido às etapas subseqüentes também serem praticamente voltadas para a lavagem do tecido, os valores de cor são muito reduzidos. Isto pode ter contribuído para um efluente final de mistura (VM) com um valor ligeiramente menor (690 uC), mas não menos impactante.

A seguir, são apresentados os resultados para cor aparente das amostras obtidas no tingimento com o corante azul no **gráfico 14**.

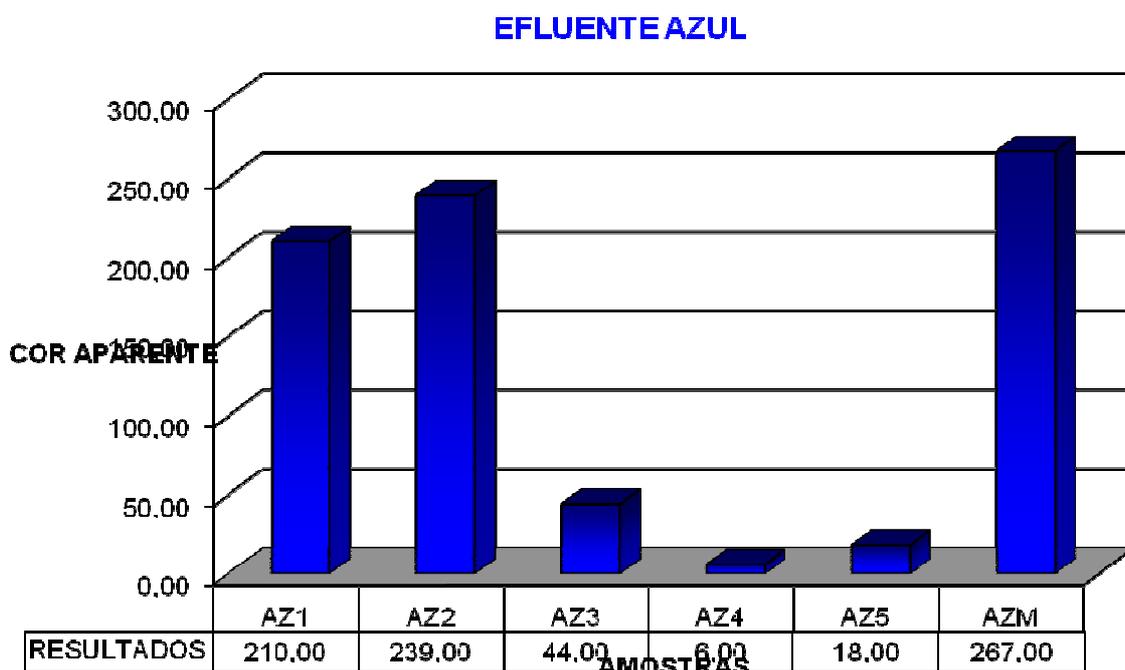


Gráfico 14: valores de Cor aparente da amostra de efluente do tingimento com corante azul.

Nesta determinação para o corante azul, verificou-se um resultado não esperado, pois apesar das duas etapas iniciais (AZ1 e AZ2) apresentarem valores detectáveis de cor (210,0 uC e 239,0 uC, respectivamente), as etapas posteriores apresentaram valores quase insignificantes. Isto nos levaria a crer num resultado final cuja mistura (AZM) apresentaria um valor menor que o observado nestas duas primeiras etapas, fato este que não ocorreu. O valor apresentado para cor aparente da mistura superou os demais (267,0 uC), o que poderia representar um erro de análise ou alteração das características da amostra.

Concluíram-se as análises de cor aparente com a representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de mistura das diferentes etapas processadas, apresentadas no **gráfico 15**.

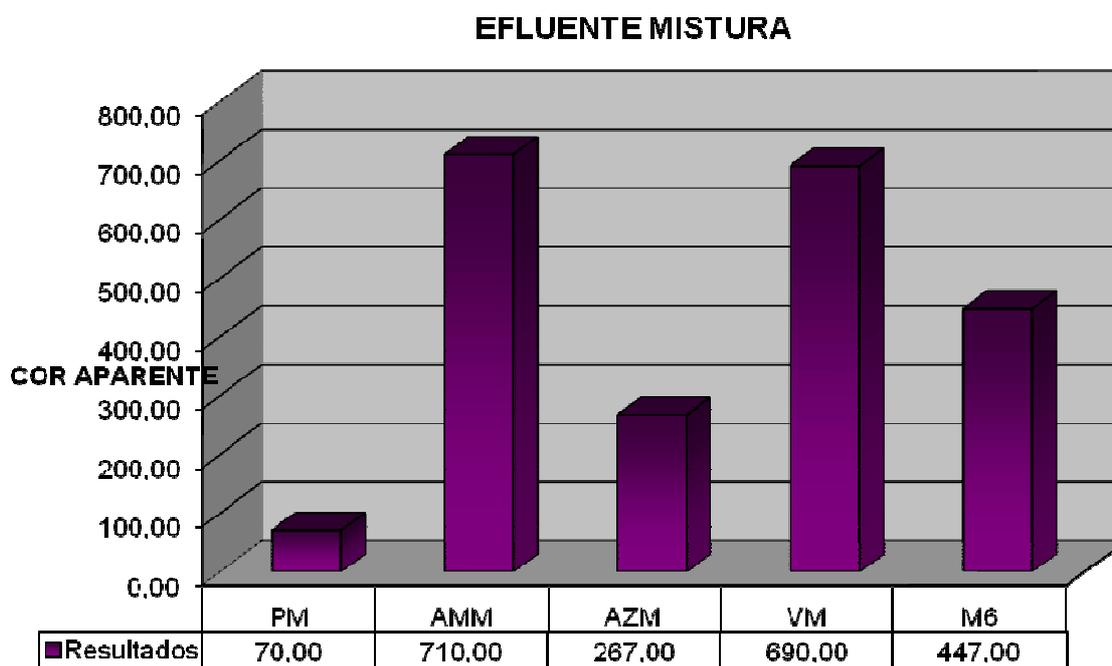


Gráfico 15: Cor aparente da amostra de efluente da mistura dos efluentes misturados de cada tingimento e do pré-tratamento.

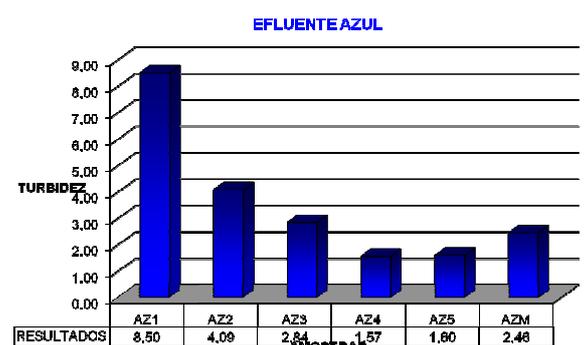
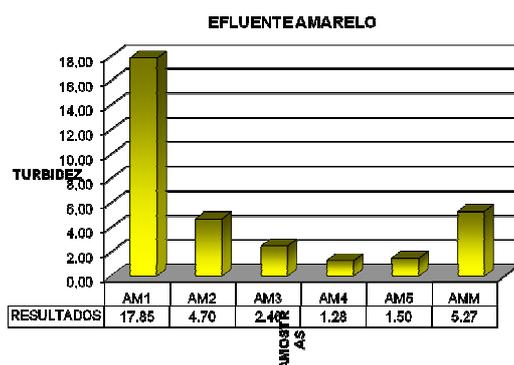
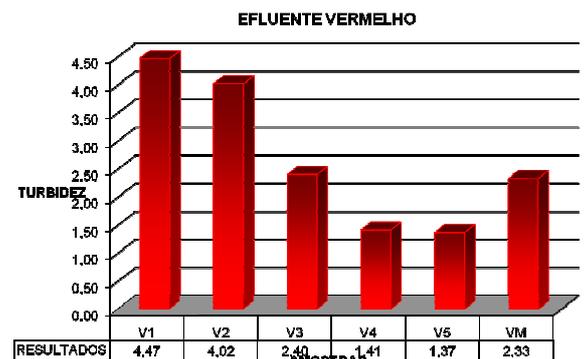
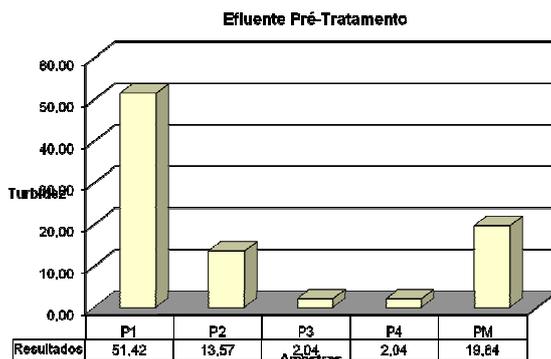
Nos resultados analisados para cada diferente etapa do processo de beneficiamento têxtil observou-se que os efluentes obtidos sofreram variações com relação à cor conforme a tonalidade do corante utilizado. Assim como para a cor verdadeira, nos tingimentos com corante amarelo e vermelho, os resultados das análises de cor de suas amostras finais, misturando suas cinco etapas de processamento, apresentaram valores na faixa de 900 uC. Enquanto que os valores verificados para o tingimento com o corante azul, apresentou valores menores, abaixo de 300 uC.

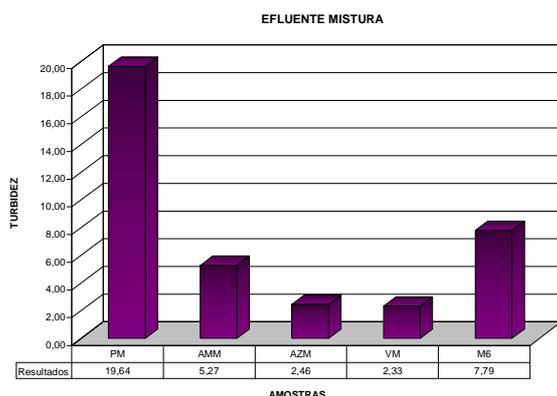
Conclui-se mais uma vez que, também a cor aparente final da amostra de efluente da mistura destas três diferentes tonalidades de corantes (MG) é mais dependente da quantidade da tonalidade mais escura, ou seja, do corante azul. Logo, tanto para a cor aparente, como para a cor verdadeira, a influência de tonalidades escuras foi maior que as demais tonalidades mais claras. Além disso, observou-se uma variação de cerca de 200 uC entre os valores das misturas (MG) entre a cor verdadeira (700 uC) e a cor aparente (900 uC). Isto pode ter sido

causado pelo sensível presença de sólidos em suspensão não removidos na análise de cor aparente, que acabou contribuindo no acréscimo da cor medida na mistura das amostras.

4.1.2.4. Turbidez

Para esta análise, optou-se em comparar os gráficos com os resultados conjuntamente de forma a poder observar o perfil do comportamento do parâmetro ao longo das diferentes etapas em todos os processos estudados, como descrito nos **gráficos 16**.





Gráficos 16: Turbidez das amostras de efluentes do pré-tratamento, tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final.

Verificou-se nitidamente, que as etapas inicial (1^a e 2^a) e final são as mais significativas em termos de turbidez das amostras dos efluentes em todos os processos, o que acabou se refletindo também nos resultados obtidos na amostra de mistura. Esta turbidez maior nas duas primeiras fases dos processos refere-se justamente àquelas onde os produtos químicos são adicionados ao banho de exaustão e o material têxtil entra em contato com estas substâncias.

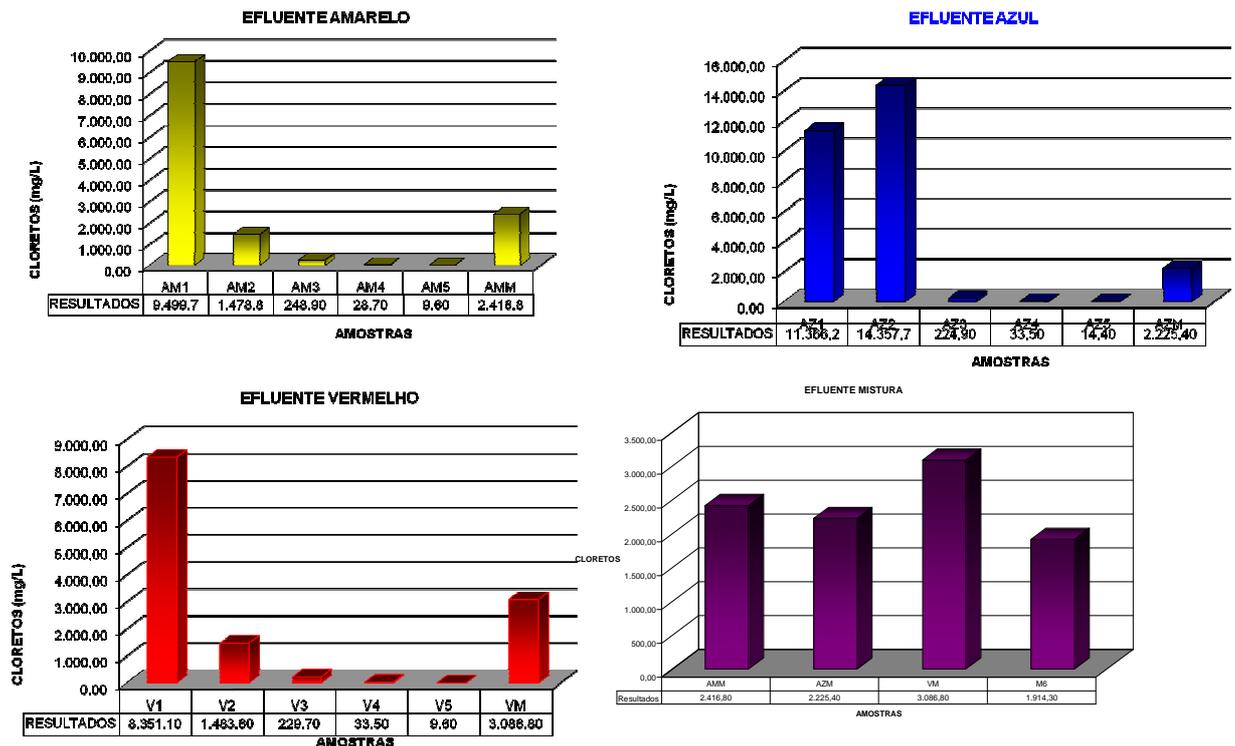
Observou-se certo destaque para o tingimento com corante vermelho que em todas as etapas apresentou índices de turbidez acima dos demais processos, o que pode denotar alguma característica específica relacionada à estrutura do corante propriamente dito.

4.1.2.5. Cloretos

Para a análise de teor de cloretos nos efluentes obtidos durante o trabalho de pesquisa, optou-se por realizar um estudo do comportamento deste parâmetro simultaneamente para os três processos de tingimento com as diferentes

tonalidades de corantes reativos, mais os valores da amostra misturada, todos apresentados nos **gráficos 17**.

Como a etapa de pré-tratamento não inclui a adição de sais de cloretos em sua composição de banho de processamento, não foi realizada esta análise para as amostras desta fase.



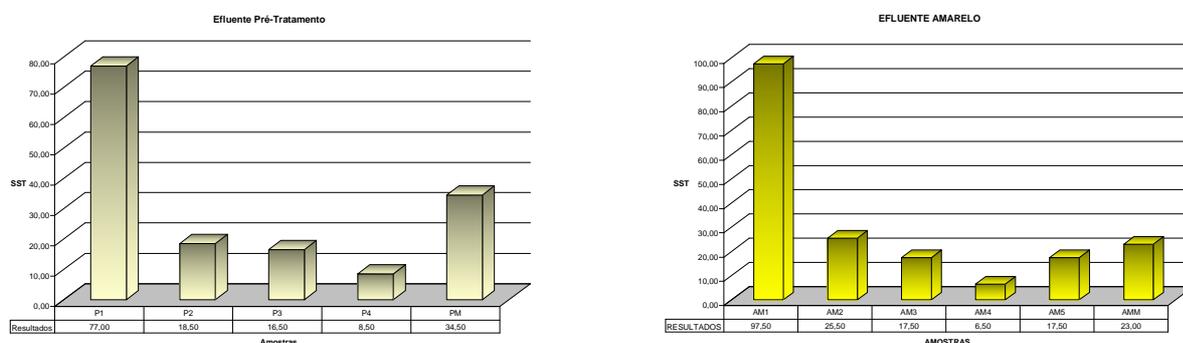
Gráficos 17: Análise de cloretos para as amostras de efluentes do tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final.

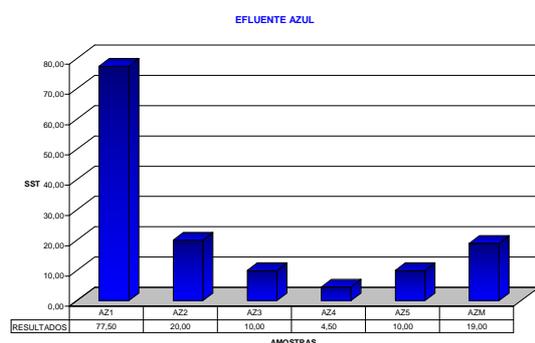
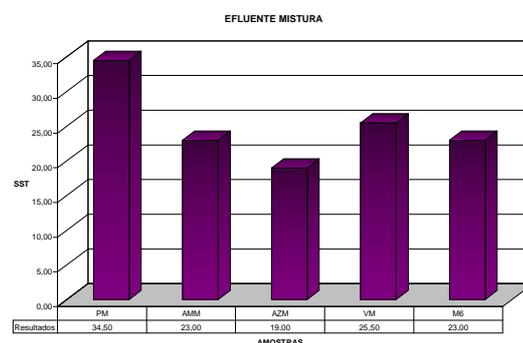
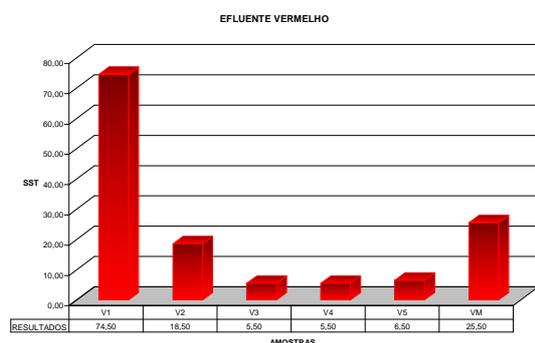
Verificou-se que, a exceção do corante azul que apresentou um teor de cloretos excepcional na 2ª etapa de processamento do tingimento, os demais corantes reproduziram comportamento semelhante, ou seja, altas concentrações de cloretos na etapa inicial do tingimento, certamente devido à adição de cloreto de sódio ao volume de banho inicial. As etapas intermediárias e finais de lavagem do tecido, não apresentaram concentrações relevantes de cloretos, nem mesmo quando foi realizada uma lavagem a quente, que poderia ter removido resíduos do sal ainda remanescentes na superfície do tecido.

De uma maneira geral, todos os três tingimentos apresentaram concentrações similares de cloretos nos seus efluentes finais após a mistura de suas respectivas etapas de processamento; assim também se comportou o efluente final da mistura de todos três tingimentos. Entretanto, observou-se uma concentração maior deste parâmetro no efluente final do tingimento com corante vermelho. Como todos os processos foram realizados da mesma maneira, com as mesmas concentrações de sal, estas diferenças pode ser devida às interações químicas do corante vermelho com as fibras na presença do cloreto durante o processo de tingimento.

4.1.2.6. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Para a análise dos valores de SST, os valores foram apresentados lado a lado para permitir uma melhor visualização dos resultados obtidos, como observado nos **Gráficos 18**.





Gráficos 18: Sólidos suspensos totais (SST) das amostras de efluentes do pré-tratamento, tingimento com corante amarelo, tingimento com corante vermelho, tingimento com corante azul e da mistura final.

Na análise dos valores de SST das etapas de tingimentos com os três corantes diferentes, constatou-se um perfil muito próximo em todas as etapas de processo, ou seja, grandes quantidades de sólidos presentes nos banhos de tingimento nas primeiras fases com a adição dos produtos químicos e do corante; uma redução gradativa destas concentrações de sólidos suspensos ao longo do tingimento; e um aumento pequeno ao final quando foi realizada a lavagem a quente do tecido para a remoção de quaisquer impurezas ainda retidas nas fibras do material têxtil.

Em relação ao processo de pré-tratamento, apenas observou-se que mesmo nas etapas intermediárias do processo, ainda detectaram-se concentrações de sólidos suspensos nos banhos coletados. Provavelmente, isto se deveu à contínua remoção de impurezas durante todo o processo com as adições dos produtos emulsificantes e as sucessivas lavagens.

4.2. Resultados das Análises Espectrofotométricas

As análises espectrofotométricas realizadas visaram identificar valores de absorvância das amostras coloridas obtidas durante os processos de pré-tratamento e tingimento. Nestas análises foram realizadas medições em triplicata das amostras de todas as etapas de processamento nos comprimentos de onda de 436nm, 525nm e 620nm, as quais estão apresentadas nas **tabelas 13, 14, 15, 16 e 17**.

4.2.1. Resultados do Cálculo de Cor Aparente pelo Método DFZ

Foram determinados os valores de cor aparente calculados pelo método alemão DFZ para cada efluente gerado por cada etapa do processamento têxtil, ou seja, pré-tratamento, tingimentos com os três corantes escolhidos e sua mistura.

4.2.1.1. Pré-tratamento

Os valores de cor aparente DFZ foram determinados a partir da análise espectrofotométrica das amostras de efluentes coletadas durante as etapas de processamento do material têxtil. Tais valores foram calculados baseados na **Equação 5** e utilizou os dados de absorvância média medidos para cada amostra.

No caso da etapa de pré-tratamento, os resultados estão apresentados na **tabela 13**.

Considerando a referência da norma alemã para controle de cor cujos valores DFZ são 7 m^{-1} , 5 m^{-1} e 3 m^{-1} para os três comprimentos de onda pré-definidos, pode-se

observar que apenas a amostra da 1ª etapa do processo de pré-tratamento ultrapassa estes valores. No caso da amostra de mistura, que representa o efluente mais próximo de um efluente real, os valores estão abaixo dos de controle, o que segundo a norma, estariam aprovados em termos de cor aparente para um efluente industrial têxtil.

Tabela 13: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de pré-tratamento

AMOSTRA	Abs (uA)			DFZ (m ⁻¹)		
	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$
P1	0,168	0,107	0,061	16,80	10,67	6,10
P2	0,030	0,017	0,012	2,97	1,67	1,20
P3	0,002	0,000	-0,002	0,17	-0,03	-0,23
P4	0,017	0,017	0,019	1,70	1,67	1,87
P M	0,057	0,036	0,020	5,73	3,63	2,00

Onde, uA, unidades de Absorvância;

4.2.1.2. Tingimento com Corante Amarelo

Na **tabela 14** estão apresentados os valores calculados para cor aparente DFZ para as amostras coletadas no tingimento com o corante amarelo.

No caso do tingimento com o corante amarelo, observa-se que somente a 4ª etapa do processo, que corresponde a uma das lavagens simples, estaria aprovada pela norma alemã, visto que os valores calculados encontram-se dentro dos valores limites descritos. Todas as demais etapas, inclusive a amostra de mistura cujos valores estão acima dos permitidos na legislação em relação ao parâmetro de controle de cor aparente.

Tabela 14: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de tingimento com corante amarelo.

AMOSTRA	Abs (uA)			DFZ (m ⁻¹)		
	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$
AM1	2,356	0,352	0,014	235,60	35,20	1,43
AM2	0,489	0,055	0,001	48,90	5,53	0,13
AM3	0,159	0,015	-0,002	15,87	1,53	-0,23
AM4	0,051	-0,002	-0,003	5,10	-0,20	-0,30
AM5	0,173	0,014	-0,003	17,33	1,40	-0,30
AM M	0,645	0,081	0,002	64,47	8,07	0,20

Onde, uA, unidades de Absorvância;

4.2.1.3. Tingimento com Corante Vermelho

As amostras de efluente do tingimento com o corante vermelho foram analisadas em relação aos valores de cor aparente DFZ e estão apresentados na **tabela 15**.

Tabela 15: Valores de absorvância e DFZ para as amostras de tingimento com corante vermelho.

AMOSTRA	Abs (uA)			DFZ (m ⁻¹)		
	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$
V1	1,024	-	0,131	102,43	-	13,13
V2	0,242	1,191	0,018	24,20	119,07	1,77
V3	0,052	0,267	0,001	5,20	26,73	0,13
V4	0,019	0,117	-0,003	1,87	11,70	-0,33
V5	0,024	0,153	-0,003	2,43	15,30	-0,30
VM	0,272	1,232	0,030	27,17	123,20	2,97

Onde, uA, unidades de Absorbância;

Para o tingimento com o corante vermelho os resultados de cor aparente DFZ não seriam muito diferentes. Nem mesmo o efluente oriundo da 4ª etapa atenderia à legislação alemã em termos de cor aparente, visto que no comprimento de onda de 525nm o valor calculado é superior ao previsto na norma de 5 m⁻¹.

4.2.1.4. Tingimento com Corante Azul

Na **tabela 16** estão apresentados os dados calculados para cor aparente DFZ das amostras coletadas no tingimento com corante azul.

Tabela 16: Valores de absorbância e DFZ para as amostras de tingimento com corante azul.

AMOSTRA	Abs (uA)			DFZ (m ⁻¹)		
	λ(436nm)	λ(525nm)	λ(620nm)	λ(436nm)	λ(525nm)	λ(620nm)
AZ1	0,556	2,176	3,000	55,57	217,63	300,00
AZ2	0,103	0,423	0,930	10,33	42,33	93,03
AZ3	0,025	0,079	0,170	2,47	7,87	17,03
AZ4	-0,001	0,013	0,045	-0,13	1,27	4,47
AZ5	0,012	0,041	0,103	1,20	4,07	10,33
AZ M	0,133	0,566	1,245	13,33	56,57	124,47

Onde, uA, unidades de Absorbância;

Com o corante azul, também a 4ª etapa do processo onde ocorre somente uma lavagem simples, o efluente coletado não poderia atender à norma alemã de determinação de cor aparente DFZ. Alguns dos valores calculados estariam abaixo dos valores limites descritos pela norma para um efluente industrial têxtil.

4.2.1.5. Mistura de Efluentes dos Tingimentos

Na **tabela 17** estão apresentados os dados calculados para cor aparente DFZ das amostras misturadas dos três tingimentos.

Tabela 17: Valores de absorvância e DFZ para as amostras misturadas de tingimento.

AMOSTRA	Abs (uA)			DFZ (m ⁻¹)		
	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$	$\lambda(436\text{nm})$	$\lambda(525\text{nm})$	$\lambda(620\text{nm})$
MG	0,277	0,487	0,337	27,70	48,73	33,70

Onde, uA, unidades de Absorvância;

A mistura de todos os efluentes gerados pelos tingimentos realizados nesse estudo, também não atende a legislação alemã no parâmetro cor aparente.

Todos os valores calculados da amostra misturada apresentaram valores muito acima dos limites permitidos para os três comprimentos de onda.

4.2.2. Resultados dos Valores de Absorvância nos Comprimentos de Onda Máximos

Conforme descrito anteriormente, a aplicação desta metodologia depende da utilização dos dados referentes à curva de calibração do método convencional de medição de cor em águas no comprimento de onda de 330nm, apresentado no **anexo 7.2**. Utilizando os gráficos da curva padrão dos métodos de medição de cor tradicional (**Anexo 7.3**) e de comparação visual (**Anexo 7.4**), descritos por Giordano (1999), pode-se interpolar os valores obtidos para os máximos de absorvância e determinar os valores corrigidos para o parâmetro de cor, para depois compará-los com aqueles medidos e plotados.

Na **tabela 18** estão apresentados os dados medidos para as amostras de efluentes dos tingimentos com os corantes têxteis, assim como os valores para as amostras misturadas somente com os efluentes coletados nos tingimentos e os valores para amostras misturadas de efluentes dos tingimentos e da primeira etapa do pré-tratamento (MG).

Tabela 18: Valores de absorvância nos comprimentos de onda máximos para as diferentes amostras dos tingimentos com corantes reativos.

AMOSTRA	VALOR MÁXIMO DE ABS	COMPRIMENTO DE ONDA NO VALOR MÁXIMO
AM1	2,406	426,0
AM2	0,557	419,9
AM3	0,182	416,1
AM4	0,077	407,5
AM5	0,186	415,3
AMM	0,687	420,8
V1	3,000	525,0
V2	1,176	518,5
V3	0,286	518,6
V4	0,134	518,7
V5	0,153	519,0
VM	1,243	520,0
AZ1	3,000	550,4
AZ2	1,006	609,7
AZ3	0,189	609,1
AZ4	0,058	609,0
AZ5	0,115	608,7
AZM	1,347	610,0
MG	0,526	551,5

Observando algumas amostras dos três tingimentos e da mistura dos tingimentos, seus respectivos valores de máximo de absorbância e correspondentes comprimentos de onda apresentados na **tabela 18**, pode-se plotá-los na curva padrão do **anexo 7.4** a fim de obter o valor da cor descrito pelo método. Estes resultados são comparados com os valores medidos de cor verdadeira na **tabela 19**.

Logo, para a amostra AM5 (corante amarelo), o valor de máximo de absorbância correspondeu a 0,186, no comprimento de onda de 415,3 nm. Este valor na curva padrão do método proposto equivale a uma cor de aproximadamente 45 mg Pt/L. Para a amostra V5 (corante vermelho), o valor de máximo de absorbância ficou em 0,153 e 519nm de comprimento de onda. Na curva padrão do método, a cor real seria de cerca de 40 mg Pt/L. No caso do corante azul, a amostra AZ5 apresentou um valor de 0,115 para o máximo de absorbância à 609nm, aproximadamente. Com a curva padrão proposta obtém-se um valor de cor de 26 mg Pt/L.

Fazendo-se uma análise dos resultados observados na **Tabela 19** em relação aos valores medidos para cor verdadeira de cada um dos tingimentos efetuados, podemos observar as seguintes situações:

- Os valores corrigidos para as amostras selecionadas ficaram sempre abaixo dos valores medidos pelo método convencional de Pt-Co;
- As curvas utilizadas foram definidas para baixas concentrações de corantes, logo algumas amostras de efluente, como o da amostra MG não pode ser avaliado;
- Observaram-se maiores diferenças entre os valores de cor medidos pelo método tradicional e o valor calculado pelo método proposto, para as tonalidades mais claras, como o amarelo;
- Para tonalidades mais escuras, como o azul, não se observou grande diferença entre os valores de cor verificados pelos dois métodos;

Tabela 19: Resultados comparativos de medição de cor (adaptado de Giordano, 1999).

MÉTODO PROPOSTO			MÉTODO CONVENCIONAL
Amostras	Valor de Abs máxima/ λ	Cor real plotada (mg Pt/L) (330 nm)	Cor real medida (uC Pt-Co/L)
Amarelo (AM5)	0,186/ 415 nm	45	160
Vermelho (V5)	0,153/ 519 nm	40	85
Azul (AZ5)	0,115/ 609 nm	26	37
Mistura Geral (MG)	0,526/ 551 nm	>100	411

Com uma melhor aplicação da metodologia de medição de cor, poderá se estruturar um melhor controle para a remoção ou minimização da cor numa ETE, permitindo a utilização de sistemas de tratamento mais eficientes, que poderão viabilizar o reuso do efluente tratado nos próprios processos têxteis. Da mesma forma, esta possibilidade poderá se estender aos outros tipos de indústrias, com variações principalmente nas possibilidades de aplicação do efluente tratado reutilizado. Mesmo no caso do efluente têxtil, dependendo da etapa do processo em que se pense a reutilização, haverá limitações que deverão ser observadas a fim de garantir a qualidade dos produtos fabricados. Isto não inviabiliza a reutilização do efluente tratado, mas pode limitá-lo a aplicações menos nobres, porém não menos importantes. Cabe ressaltar que sempre que se pode pensar em reduzir o consumo de água nova, pura ou tratada, substituindo por um efluente tratado com níveis de qualidade próximos ou, às vezes até melhor, que da própria água empregada, os custos processuais são significativamente reduzidos, além dos benefícios sócio-ambientais intrínsecos a estas ações.

7. CONCLUSÃO

Na análise dos resultados obtidos em relação aos valores medidos para cor verdadeira nos experimentos realizados neste trabalho, podem-se observar as seguintes situações:

- Os valores corrigidos para as amostras selecionadas ficaram sempre abaixo dos valores medidos pelo método padrão de Pt-Co. Isto confirmou que há uma discrepância nos resultados fornecidos pelo método padronizado em relação à realidade das amostras medidas. Esta diferença pode levar a avaliações errôneas em termos de controle de qualidade do efluente, ou até em termos de fiscalização ambiental;

- Para as tonalidades mais claras, onde pequenas variações de em termos colorimétricos são mais perceptíveis (às vezes até mesmo visualmente!), observaram-se maiores diferenças entre os valores de cor medidos pelo método padrão e o valor calculado pelo método proposto. Considerando que, na maioria dos casos, os efluentes gerados por atividades têxteis ou similares tendem a apresentar tonalidades mais escuras, esta constatação não seria tão influente;

- Por conseguinte, para tonalidades mais escuras, como aquelas com tonalidades mais próximas do azul, não se observou grande diferença entre os valores de cor verificados pelos dois métodos. Seguindo a mesma linha de raciocínio anterior, sendo os efluentes industriais de um modo geral mais escuros, isto acabaria por dificultar o emprego desta metodologia em substituição àquela padronizada.

Neste sentido, pode-se propor que o método estudado do fator DFZ empregado pela norma alemã, onde valores bem definidos limítrofes para determinados comprimentos de onda, serviriam de parâmetro para o controle de efluentes têxteis, independentemente das características de tonalidade, mais escura ou mais clara, e de possíveis interferentes presentes na metodologia para análise de cor em água.

Um dos resultados observados com a conclusão deste trabalho de pesquisa foi que a metodologia para a medição de cor em efluentes têxteis também pode ser

estendida para outros tipos de efluentes com características similares, principalmente em termos de coloração aparente, tais como os efluentes gerados em curtumes, indústrias cosméticas, alimentícias, farmacêuticas, de química fina em geral, onde se encontram os fabricantes dos próprios corantes.

O que se pode verificar com os resultados obtidos foi que a correção dos valores de medição de cor utilizando os valores de máxima absorbância expressou melhor a realidade dos dados, visto estarem eliminando um possível erro causado pela restrita faixa de detecção do método tradicional de medição de cor, numa região do espectro típica para tonalidades encontradas na água, ou seja, nos comprimentos de onda mais baixos entre 350 e 450 nm. Nesta região, a coloração de poucos efluentes brutos de origem industrial poderia ser prontamente identificada, não somente devido ao fato de seus comprimentos de onda ser em outras regiões do espectro visível, mas por apresentarem, muitas vezes, mais de um pico de absorção de luz na região visível do espectro (misturas). Isto, evidentemente, dificulta na maioria das vezes e impede a verificação correta dos valores de cor aparente e real de uma amostra de efluente oriunda de qualquer atividade industrial que introduza em seus processos substâncias colorantes, como ocorre na têxtil, ou gera produtos coloridos, como os fabricantes de corantes e pigmentos.

Entretanto, de nada valerá este ou qualquer outro estudo neste sentido, se não se adotar claramente limites de aceitação para os valores das medições, declarados na forma de legislação específica (federal, estadual ou municipal), seja qual for o método empregado. Evidentemente, o método que corrige os resultados baseado simplesmente na interpolação dos dados com o que já existe de padronizado em termos de medição, pode levar vantagem visto a rapidez e relativa precisão dos resultados. Ou então, pode-se adotar alguma norma internacional que já delimita estes valores, como no caso da medição DFZ alemã, que está bem desenvolvida para avaliar a coloração de efluentes na área têxtil.

A adoção de uma norma desenvolvida fora do país deve ser feita sob critérios, de forma a não comprometer os processos de fiscalização nacionais. Estudos ainda precisam ser realizados a fim de verificar a adequabilidade deste procedimento de origem alemã, assim como outros existentes abordados nesta pesquisa. Também, mais

efluentes oriundos de diferentes processos devem ser pesquisados, pois existe uma gama enorme de outros processos têxteis com variados tipos de fibras e corantes, que podem alterar significativamente as características finais dos efluentes gerados. A simulação de processos que geram efluentes coloridos devem ser realizada preferencialmente em condições mais próximas possível da realidade de uma unidade industrial, de forma a aproximar cada vez mais as condições e características das amostras à realidade de coleta dos efluentes para controle de qualidade e fiscalização.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR NETO, P.P. *Introdução às Fibras Têxteis*, Vol 1. SENAI-CETIQT. Rio de Janeiro, 1996;

AGUIAR NETO, P.P. *Introdução às Fibras Têxteis*, Vol 2. SENAI-CETIQT. Rio de Janeiro, 1996;

AMADO, P. A. *Estudo Comparativo dos Parâmetros de Caracterização Ambiental no Processo de Tingimento Têxtil*. Faculdade SENAI-CETIQT, Rio de Janeiro, 2008;

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M.. *Manual de Engenharia Têxtil*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, volume 2, 1984;

AWWA. *Standards Methods for Water Analysis*. 21th edition, APHA, 2005;

BELTRAME, L. T. C.. *Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000;

BELTRAME, L. T. C.. *Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção de Cor de Efluentes Têxteis*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006;

BERNS, R.S. *Billmeyer and Saltzan's principles of color technology*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2000;

BRASIL. *Legislação Ambiental Básica*. Brasília: MMA e UNESCO, 2008;

CASTRO, E. M.; ARAÚJO, M. *Manual de engenharia têxtil*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984;

CAVALLIERI, A. L. A.. *Controle de efluentes líquidos industriais: Análises qualitativas e quantitativas de efluentes líquidos industriais*. Rio de Janeiro: FEEMA, 2004;

COOPER, P. (Ed.). *Colour in dyehouse effluent*. Perkin House: Society of Dyers and Colourists, 1995;

CPRH. *Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para a Tipologia Têxtil*. Recife: CPRH/GTZ. 2001;

FATMA. Portaria nº 017. *Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens*. Florianópolis, SC: 2002;

- FEEMA. *NT-202, R-10. Critérios e padrões para lançamentos em corpos hídricos*. Rio de Janeiro: 1986;
- _____. *DZ-205, R-6. Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial*. Rio de Janeiro: 2007;
- _____. *DZ-215, R-4. Diretriz de carga orgânica biodegradável em efluentes líquidos de origem sanitária*. Rio de Janeiro: 2007;
- FREEMAN, H. S., REIFE, A. (Ed.); *Environmental chemistry of dyes and pigments*. New York: John Wiley & Sons, 1996;
- GIORDANO, G. *Remoção de Cor em Efluentes Industriais*. Anais 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES. 1999;
- GIORDANO, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. UERJ, PEAMB. Rio de Janeiro, 2007;
- GUARATINI, C.A., ZANONI, M.V.B.. *Corantes têxteis*. QUÍMICA NOVA, 23(1) 2000;
- HEMAIS, C. A.; BRAGA Jr. E. O.. *O Brasil e sua indústria têxtil: uma abordagem histórica; parte 1: dos primórdios coloniais à década de 80*. Revista Têxtil. São Paulo, n.3, p.26-32, maio/ jun. 2000;
- HUNT, R. W. G. *Measuring colour*. [SI]: Ellis Horwood, 1989;
- HUNTER, R., HAROLD, R. *The Measurement of Color*. John Wiley & Sons. New York:1996;
- JENKINS, D. T. (Ed.). *Textile industries*. Oxford: Blackwell, 1994;
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S.G., DURÁN, N. *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis*. Revista Química Nova, Vol.25, nº 1, 78-82, 2002;
- LEÃO, M. M. D., CARNEIRO, E. V. *et al.. Controle Ambiental na Indústria Têxtil. Projeto Minas Ambiente*. Belo Horizonte. Segrac Editora e Gráfica Limitada, 2002.
- LUCIDO, G. L. A.. *Tratamento de Efluentes Têxteis*. Apostila do curso de Engenharia Industrial Têxtil. Faculdade SENAI-CETIQT, Rio de Janeiro, 2008;
- LUCIDO, G. L. A.. *Gestão Ambiental Têxtil*. Apostila do curso de extensão em EAD. SENAI-CETIQT, Rio de Janeiro, 2005;
- MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*. Edgard Blucher, Rio de Janeiro, 1994;

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). *Portaria 518*. Define o padrão de potabilidade para águas de consumo. Brasília: 2004;

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). *Resolução CONAMA 357*. Dispõe sobre a classificação dos corpos d' água e diretrizes ambientais. Brasília: 2005;

_____. *Resolução CONAMA 274*. Define padrões de balneabilidade em corpos d' água. Brasília: 2000;

_____. *Resolução CONAMA 396*. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Brasília: 2008;

_____. *Resolução CONAMA 397*. Altera o inciso II... da Resolução CONAMA 357/2005. Brasília: 2008;

PELEGRINI-BRITO, N. N.; PATERNIANI, J. E. S.; PELEGRINI, R. T. *Água Para Consumo, Um Bem Limitado*. V Fórum de estudos contábeis, 2005, Rio Claro. 2005;

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A.J.. *Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis: Uma primeira abordagem*. Química Têxtil, São Paulo, v. 21, n. 52, p.22-39, set. 1998;

RIBEIRO, L.G. *Introdução à tecnologia têxtil*. Vol.1. Rio de Janeiro, SENAI/CETIQT, 1984a;

RIBEIRO, L.G. *Introdução à tecnologia têxtil*. Vol.2, Rio de Janeiro, SENAI/CETIQT, 1984b;

SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES, F. G.. *O Beneficiamento Têxtil na Prática*. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005;

SOUZA, R. L. *Curso de Introdução a Tecnologia do Acabamento Têxtil*. Rio de Janeiro: Senai/Cetiq, 2002;

TOMASINO, C. *Chemistry and Technology of fabric preparation finishing*. Raleigh, 1992;

TROTMAN, E. R. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. High Wycombe: Charles Griffin Books, 2ª ed, Raleigh, North Caroline, USA, 1984;

VISHNU, G., PALANISAMY, KURIAN J.. *Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents*. Elsevier, Journal of Cleaner Production, 16 (2008);

WIKIPEDIA. *O-benzoquinone*, *p-benzoquinone*.
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Quinona>. Acesso em dezembro de 2009;
WYSZECKI, G.. *Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae*. New York: John Wiley & Sons, 1982;

APÊNDICES

APÊNDICE I: Resultados dos parâmetros físico-químicos do segundo experimento

Pré-tratamento

TIPO	VALOR DE pH	VALOR DE COR VERDADEIRA	VALOR DE COR APARENTE	VALOR DE TURBIDEZ	SST
P1	11,71	131,00	224,00	51,42	77,0 mg/L
P2	11,01	37,00	40,00	13,57	18,5 mg/L
P3	4,78	13,00	0,00	2,04	16,5 mg/L
P4	5,04	15,00	0,00	2,04	8,5 mg/L
PM	11,23	60,00	70,00	19,64	34,5 mg/L

Tingimento Amarelo

Tipo	pH
AM1	11,11
AM2	10,84
AM3	10,15
AM4	7,30
AM5	8,08
AMM	10,98
Tipo	Valor de cor verdadeira
AM1	6,40
AM2	6,50

AM3	168,00
AM4	47,00
AM5	160,00
AMM	940,00
Tipo	Valor de cor aparente
AM1	26,60
AM2	7,30
AM3	172,00
AM4	60,00
AM5	160,00
AMM	710,00
Tipo	Valor de turbidez
AM1	17,85
AM2	4,70
AM3	2,46
AM4	1,28
AM5	1,50
AMM	5,27
Tipo	Valor de cloreto
AM1	9.499,70
AM2	1.478,80
AM3	248,90
AM4	28,70
AM5	9,60
AMM	2.416,80
Tipo	SST
AM1	97,50
AM2	25,50
AM3	17,50
AM4	6,50

AM5	17,50
AMM	23,00

Tingimento Vermelho

Tipo	Valor de pH
V1	11,12
V2	10,80
V3	10,90
V4	7,50
V5	7,80
VM	11,00
Tipo	Valor de cor verdadeira
V1	2.770,00
V2	780,00
V3	155,00
V4	64,00
V5	85,00
VM	930,00
Tipo	Valor de cor aparente
V1	2.510,00
V2	580,00
V3	150,00
V4	65,00
V5	78,00
VM	690,00
Tipo	Valor de turbidez
V1	4,47
V2	4,02
V3	2,40
V4	1,41

V5	1,37
VM	2,33
Tipo	Valor de cloreto
V1	8.351,10
V2	1.483,60
V3	229,70
V4	33,50
V5	9,60
VM	3.086,80
Tipo	SST
V1	74,50
V2	18,50
V3	5,50
V4	5,50
V5	6,50
VM	25,50

Tingimento Azul

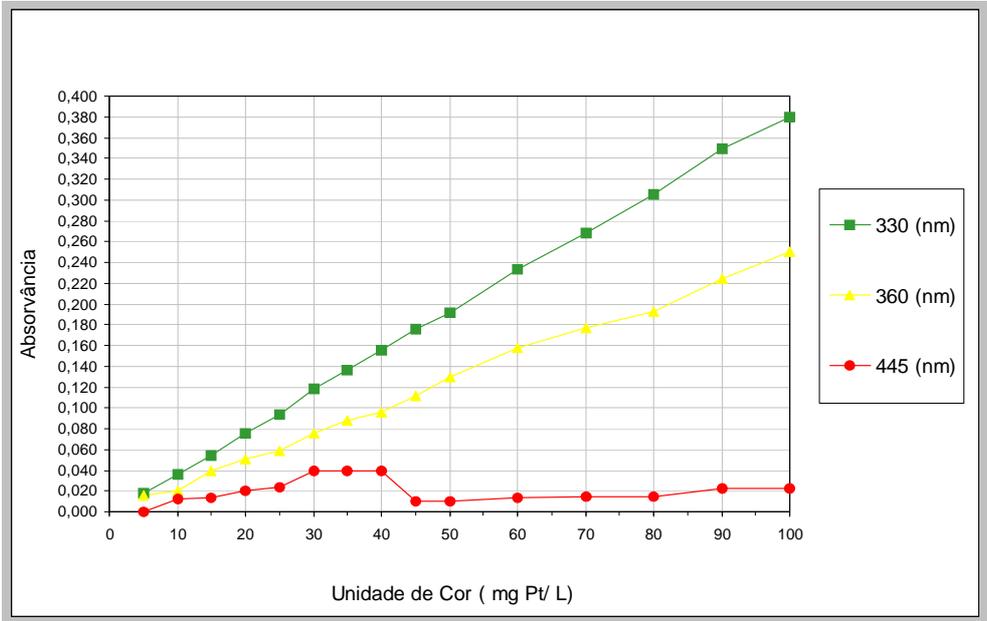
Tipo	Valor de pH
AZ1	11,15
AZ2	10,78
AZ3	9,90
AZ4	7,47
AZ5	7,62
AZM	10,92
Tipo	Valor de cor verdadeira
AZ1	1.450,00
AZ2	246,00
AZ3	56,00
AZ4	24,00
AZ5	37,00
AZM	279,00
Tipo	Valor de cor aparente
AZ1	210,00
AZ2	239,00
AZ3	44,00
AZ4	6,00
AZ5	18,00
AZM	267,00
Tipo	Valor de turbidez
AZ1	8,50
AZ2	4,09
AZ3	2,84
AZ4	1,57
AZ5	1,60

AZM	2,46
Tipo	Valor de cloreto
AZ1	11.366,20
AZ2	14.357,70
AZ3	224,90
AZ4	33,50
AZ5	14,40
AZM	2.225,40
Tipo	SST
AZ1	77,50
AZ2	20,00
AZ3	10,00
AZ4	4,50
AZ5	10,00
AZM	19,00

ANEXOS**ANEXO I: Dados da curva de calibração do método de cor a 330 nm
(adaptado de Giordano, 1999).**

Cor (mg Pt/L)	330 (nm)
5	0.018
10	0.036
15	0.054
20	0.076
25	0.094
30	0.118
35	0.136
40	0.156
45	0.176
50	0.192
60	0.233
70	0.268
80	0.305
90	0.349
100	0.380

ANEXO II: Curvas de calibração do método de cor em água (Giordano, 1999):



ANEXO III: Curva padrão do método de comparação visual a 330 nm ($y = - 0,00037 + 0,00385 x$) (Giordano, 1999):

