

**UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**TRATAMENTO E REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS GERADOS NOS
TINGIMENTOS DE TECIDOS DE ALGODÃO**

SILVANA STEFANEL DE QUADROS

**Blumenau
2005**

SILVANA STEFANEL DE QUADROS

**TRATAMENTO E REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS GERADOS NOS
TINGIMENTOS DE TECIDOS DE ALGODÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Regional de Blumenau, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Prof^a. Ivonete Oliveira Barcellos, Dra. – Orientadora

**Blumenau
2005**

**TRATAMENTO E REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS GERADOS NOS
TINGIMENTOS DE TECIDOS DE ALGODÃO**

Por

SILVANA STEFANEL DE QUADROS

Dissertação apresentada à Universidade Regional de Blumenau, Mestrado em Química, para obtenção do grau de Mestre em Química, pela Banca Examinadora formada por:

Presidente: Prof^a. Ivonete Oliveira Barcellos, Dra. – Orientadora, FURB

Membro: Prof. Jürgen Andreaus, Dr., FURB

Membro: Prof. Patrício Peralta Zamora, Dr., UFPR

Blumenau, 28 de janeiro de 2005.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos aqueles que de uma maneira ou de outra me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho, devo meus melhores agradecimentos. Assim, cabe-me agradecer, em especial:

À Prof^a. Dra. Ivonete Oliveira Barcellos, pela orientação deste trabalho com tanta competência e estímulo. Também aos Professores do Curso de Mestrado e demais Docentes do Departamento de Química pelo apoio e confiança.

Aos professores. Dr. Patrício Peralta Zamora e Dr. Jürgen Andreaus por terem aceitado analisar meu trabalho.

Aos Bolsistas de Iniciação Científica do Departamento de Química, Daniela Raduenz e Joabe Zortea de Lima, pela grande ajuda e amizade durante toda a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa do Mestrado em Química, em especial a Maria Suzete R. Smanioto, Irineu Marchi, Mellissa Geórgia Schwartz, Ranieri Campos, Alberto Joel Holdefer, pelo companheirismo durante todo o tempo em que convivemos no laboratório.

Aos Bolsistas da Pesquisa, Ana Gabriela, Tatiane, Maria Daniela, Simoni, Martinho, Alexandre, pelo convívio diário e ajuda nas horas difíceis.

Ao Joni do almoxarifado, por sempre conseguir o produto químico que faltava no momento em que se ia começar um ensaio.

A COTEMINAS pelo fornecimento do efluente, e aos colegas que lá trabalham pela ajuda.

Ao Dagoberto, meu esposo, e a Lara, minha filha, pelo carinho, apoio e compreensão nas horas em que os privei da minha companhia.

RESUMO

O tratamento de efluentes têxteis é de grande interesse do ponto de vista ambiental, devido ao grande volume gerado e sua composição. O efluente têxtil é considerado um dos grandes poluidores do meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo estudar a possibilidade de reutilização de um efluente têxtil, proveniente de processos de tingimento com corantes reativos, em processos de beneficiamento de artigos de algodão, após tratamento com o biopolímero quitosana. O efluente proveniente de uma indústria têxtil foi tratado com o biopolímero quitosana e sulfato de alumínio sob diferentes concentrações, temperaturas e tempos de contato. As medidas para determinação da eficiência foram realizadas em espectrofotômetro UV-Visível. Determinaram-se os teores de cloreto, sulfato e alumínio, pois estes íons estão presentes no efluente podem alterar a afinidade do corante pela fibra de algodão e o sulfato de alumínio pode diminuir a resistência do tecido. Depois de tratado, o efluente foi reutilizado em processos de pré-tratamento como purga e alvejamento. Também foram efetuados alvejamento com branco ótico e tingimento, como empregados na indústria têxtil. Foram medidas as variações do grau de branco nos processos de pré-tratamento e alvejamento com branco ótico. Nos tecidos, após os tingimentos foram medidos a intensidade da cor (K/S), a diferença de cor residual (ΔE), comparando com o tecido padrão e a solidez à lavagem, a fricção e ao suor. Obteve-se com o tratamento do efluente por adsorção com quitosana uma remoção da cor acima de 60% para efluente proveniente das máquinas de tingimento. Para os efluentes provenientes do tanque de equalização obteve-se uma remoção da cor acima de 90%, com a mistura quitosana e sulfato de alumínio. As notas dos ensaios de solidez obtiveram resultados muitos próximos, quando comparados com o tecido padrão. Os testes de resistência à tração para os tecidos tintos, mostraram que não houve perda significativa de resistência mesmo quando a água reutilizada foi empregada.

Palavras-chave: Adsorção de corantes têxteis. Tratamento de efluentes têxteis. Reutilização de efluentes.

ABSTRACT

The treatment of textile effluents is of great interest of the environmental point of view due to the large quantities of effluent and disposed generated. The composition of textile effluent considered one of the great pollute to the environment. The objective of this work was to study the possibility of the reuse of chitosan treated textile effluent, originating from dyeing of cotton with reactive dyes, in the processing of cotton goods. The effluent from a textile industry was treated with the biopolymer chitosan and aluminum sulfate at different concentrations, temperatures and contact times. Color removal was determined by measurement of the effluent before and after treatment with UV-Visivel spectrophotometer. The content chloride, sulfate and aluminum was determined, since present in the effluent might alter dye affinity for the cotton fiber and aluminum sulfate might reduce tensile strength of the fabric. The treated effluent was reused the wet processing of cotton such as bleaching, optical bleaching and dyeing as employed in the textile industry. Variation in whiteness, intensity color (K/S) and color difference (ΔE) and fastness (wash fastness, crocking) were analyzed. The resulted in color removal higher then with chitosan obtain efficiency above 60% for the effluent coming dyeing machine. For the effluent coming equalization resulted in color removal higher than 90% with chitosan and aluminum sulfate. The traction resistance tests for dyeing fabric show good quality of the same when the reused water was used.

Key-words: Adsorption textile dye. Textile effluent. Reuse effluent.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura da Quitina 23
- Figura 2 - Estrutura da Quitosana 24
- Figura 3 - Viscosidade inerente para diferentes concentrações da solução de quitosana em ácido acético 2% a 25°C. 55
- Figura 4 – Curva de Titulação Potenciométrica da variação do pH em função do volume de NaOH adicionado. 56
- Figura 5 – Derivada de Segunda Ordem da Titulação Potenciométrica. 57
- Figura 6 - Espectros de Absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 30 minutos, com diferentes concentrações de quitosana a 50°C, sob agitação constante. 59
- Figura 7 - Espectros de absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 3 horas, com diferentes concentrações de quitosana a 50°C, sob agitação constante. 60
- Figura 8 - Espectros de absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 4 horas, com diferentes concentrações de quitosana à 50°C, sob agitação constante. 60
- Figura 9 – Espectros de absorção UV-Visível do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 2 horas, com diferentes concentrações de 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a 50°C, sob agitação constante. 61
- Figura 10 – Eficiência do tratamento das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com diferentes concentrações de quitosana sob agitação constante, por 2h, a 50°C. 62
- Figura 11 – Eficiência do tratamento das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com diferentes concentrações da mistura de adsorventes sob agitação constante, por 2h, a 50°C. 63
- Figura 12 – Eficiência das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com 14,0g/L quitosana + 6,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sob agitação constante, a 50°C, em tempos variados. 64

Figura 13 –Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C. 65

Figura 14 –Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente das MÁQUINAS DE TINGIMENTO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C. 66

Figura 15 –Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C. 66

Figura 16 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente das MÁQUINAS DE TINGIMENTO, com diferentes concentrações de adsorventes contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C. 67

Figura 17 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 40°C. 68

Figura 18 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 40°C. 68

Figura 19 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 30°C. 69

Figura 20 – Eficiência do tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 30°C. 70

Figura 21 – Eficiência do tratamento do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do pH, por 60 minutos a 40°C. 71

Figura 22 –.Eficiência do tratamento do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do pH, por 60 minutos, a 40°C.71

Figura 23 – Grau de Branco, para diferentes processos de Purga, Alvejamento e Alvejamento com branqueador ótico utilizando banho com efluente tratado a 50°C por 2 horas. 77

Figura 24 - Grau de Branco para Purga Enzimática utilizando banho com efluente tratado em diferentes tempos e concentrações de adsorvente, a 40°C. 78

Figura 25 - Grau de Branco para Purgas Rápida, Alcalina e Enzimática utilizando banho com efluente tratado em diferentes tempos e concentrações de adsorvente, a 30°C. 79

Figura 26 – Esgotamento do tingimento com efluente proveniente da MÁQUINA DE TINGIMENTO tratado com 14,0g/L de Quitosana + 6,0g/L de $Al_2(SO_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50°C. 80

Figura 27 - Esgotamento do tingimento com efluente proveniente da EQUALIZAÇÃO tratado com 10,0g/L de Quitosana + 10,0g/L de $Al_2(SO_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50°C. 81

Figura 28 – Esgotamento do tingimento com efluente proveniente do tanque de EQUALIZAÇÃO tratado com 10,5g/L de Quitosana + 4,5g/L de $Al_2(SO_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50°C. 82

Figura 29 - Esgotamento nos tingimentos com efluentes provenientes do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO, em função do tempo de contato, concentração e correção de sais, a 40°C. 83

Figura 30 - Esgotamento nos tingimentos com efluentes provenientes do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO, em função do tempo de contato, concentração e correção de sais, a 30°C. 84

Figura 31 –Esgotamento em função do tempo de contato e correção de sais do tratamento do efluente proveniente DO TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado com 7,0g/L de Quitosana + 3,0g/L de $Al_2(SO_4)_3$, a 30°C. 85

Figura 32 - Teste de Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado de diferentes tratamentos a 50°C. 98

Figura 33 - Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado em diferentes tempos de contato e concentrações a 40°C. 99

Figura 34 - Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado tratado com 7,0g/L Quitosana + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ em diferentes tempos de contato, a 30°C. 99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Preparação das Soluções para Determinação da Viscosidade	37
Tabela 2 - Parâmetros Relacionados a Viscosimetria	54
Tabela 3 - Resultados dos testes de viscosidade de soluções com diferentes concentrações de Quitosana	55
Tabela 4 – Reutilização da Mistura Quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$	72
Tabela 5 - Caracterização do Efluente proveniente da Equalização Após o Tratamento	74
Tabela 6 – Análises de DBO e DQO	75
Tabela 7 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor verde (média)	88
Tabela 8 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor azul marinho (escura)	88
Tabela 9 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor alaranjada (média)	89
Tabela 10 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor lilás (média)	90
Tabela 11 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor amarela (escura)	90
Tabela 12 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem com a cor azul (média)	90
Tabela 13 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor mostarda (média)	91
Tabela 14 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor verde (escura)	91
Tabela 15 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor rosa (clara)	92
Tabela 16 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor amarela (clara)	92

Tabela 17 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor vermelha (escura) 93

Tabela 18 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor azul (escura) 94

Tabela 19 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor marron (escura) 95

Tabela 20 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor alaranjada (média) 95

Tabela 21 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor rosa (média) 96

Tabela 22 - Valores de Resistência à Tração dos Tecidos Purgados e Pré Tratados 97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

η	Viscosidade Intrínseca
ΔE	Diferença de Cor Residual
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIN	Deutsche Normen
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Efl.	Efluente
Eq.	Banho de Equalização
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPR	Enzima Peroxidase Comercial
ISO	International Organization for Standardization
K/S	Intensidade de Cor
LIP	Lignina Peroxidase
M_n	Massa Molecular Numérica Média
Mq.	Máquina de Tingimento
M_v	Massa Molecular Viscosimétrica
M_w	Massa Molecular Ponderal Média
NBR	Norma Brasileira Registrada
pH	Potencial de Hidrogênio
Quit.	Quitosana
WRF	White Rot Fungi

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

1.1 OBJETIVOS	17
1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
1.2.1 Beneficiamento.....	18
1.3 CORANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL PARA BENEFICIAMENTO DE ARTIGOS DE ALGODÃO	19
1.3.1 Corantes Reativos	20
1.3.2 Corantes a Cuba	20
1.3.3 Corantes Diretos.....	20
1.3.4 Corantes Azóicos	21
1.3.5 Corantes de Enxofre	21
1.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES	21
1.4.1 Caracterização do Efluente na Indústria Têxtil.....	21
1.5 QUITINA E QUITOSANA	23
1.5.1 Quitina	23
1.5.2 Quitosana.....	23

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26

3 PARTE EXPERIMENTAL 36

3.1 PREPARAÇÃO DA QUITOSANA	36
3.1.1 Materiais e Equipamentos	36
3.1.2 Procedimento	36
3.1.3 Caracterização.....	36
3.2 TRATAMENTOS DO EFLUENTE TÊXTIL.....	37
3.2.1 Materiais e Equipamentos	37
3.2.2 Procedimento	38
3.3 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS TRATAMENTOS.....	39
3.3.1 Equipamentos.....	39
3.3.2 Procedimento	39
3.3.3 Reutilização da Mistura Quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO	40
3.4.1 Determinação do Teor de Cloreto	41
3.4.2 Determinação de Sulfato como $BaSO_4$	41
3.4.3 Determinação do Teor de Alumínio.....	42
3.4.4 Análises de DQO e DBO.....	43
3.5 PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO PARA TINGIMENTO	44
3.5.1 Purgas: Alcalina, Enzimática e Rápida.....	44
3.5.2 Alvejamento.....	45
3.6 ALVEJAMENTO COM BRANQUEADOR ÓTICO	46
3.6.1 Materiais e Equipamentos	46
3.6.2 Procedimento	47
3.7 TINGIMENTO COM EFLUENTE TRATADO.....	47
3.7.1 Preparação do Tecido para o Tingimento.....	47
3.7.2 Determinação do Esgotamento.....	49

3.7.3	<i>Determinação dos Valores de K/S e ΔE dos Tecidos Tintos com Efluente Reutilizado</i>	49
3.8	ENSAIOS DE SOLIDEZ	50
3.8.1	<i>Solidez a Lavagem</i>	50
3.8.2	<i>Solidez à Fricção</i>	51
3.8.3	<i>Solidez ao Suor</i>	52
3.9	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	53
3.9.1	<i>Equipamentos</i>	53
3.9.2	<i>Procedimento</i>	53

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54

4.1	PREPARAÇÃO DA QUITOSANA	54
4.1.1	<i>Determinação da Massa Molecular Viscosimétrica</i>	54
	TIPO DE VISCOSIDADE	54
4.1.2	<i>Determinação do Grau de Desacetilação</i>	56
4.2	TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL	58
4.2.1	<i>Avaliação da Influência da Concentração de Quitosana, do Tempo de Tratamento e da Adição de $Al_2(SO_4)_3$ no Tratamento de Efluente Têxtil</i>	58
4.2.2	<i>Avaliação da influência do Tempo, da Origem do Efluente, da Concentração e da Relação no Tratamento do Efluente Têxtil com Quitosana/$Al_2(SO_4)_3$</i>	63
4.2.3	<i>Avaliação da Influência do pH na Eficiência dos Tratamentos</i>	70
4.2.4	<i>Reutilização da Mistura Quitosana/$Al_2(SO_4)_3$ no Tratamento do Efluente</i>	72
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO	72
4.3.1	<i>Teores de Cloretos, Sulfatos e Alumínio</i>	73
4.3.2	<i>Análises de DBO e DQO</i>	74
4.4	PROCESSOS DE REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO NO BENEFICIAMENTO DE ALGODÃO	75
4.4.1	<i>Reutilização em Processos de Preparação como Purga e Alvejamento</i>	75
4.4.2	<i>Alvejamento com Branqueador Ótico</i>	76
4.4.3	<i>Tingimento com Efluente Tratado</i>	79

5 CONCLUSÃO 100

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 103

1 INTRODUÇÃO

A distribuição mundial da água revela que existem somente 2,6% de água doce no planeta e desta apenas 0,6% estão disponíveis em lagos, rios, subterrâneos e atmosfera. Os maiores consumidores da água são a agricultura e as indústrias, como a indústria têxtil, que consome 15% do volume, devolvendo-a depois do processo contaminada. O tratamento de efluentes têxteis é um dos assuntos de maior interesse do ponto de vista ambiental. Considerando que a água será provavelmente a matéria prima de maior escassez no novo milênio, estudos e pesquisas envolvendo tratamento de efluentes têxteis com posterior reutilização do mesmo, em alguns processos de tingimento são de suma importância do ponto de vista industrial (Balan, 1999).

A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem sido tema de maior relevância política e social na atualidade. Os processos têxteis são grandes consumidores de água e de corantes sintéticos, geradores de efluentes volumosos e de complexa composição com elevada carga orgânica e elevado teor de sais inorgânicos (Duenser, 1992). Os corantes empregados na indústria têxtil podem não representar um problema ecológico, desde que sejam tomadas medidas adequadas no sentido de proteção ao meio ambiente. A preocupação com a estética e a qualidade do meio ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, especialmente dos corantes têxteis. Na literatura; segundo Baughman (2003) e Skelly (2000) encontram-se inúmeros trabalhos que abordam tratamentos alternativos de efluentes têxteis, mas em sua totalidade trata-se de estudos com efluentes provenientes de tingimentos de fibras celulósicas, ou seja com corantes reativos, diretos e a cuba ou a tina.

Baseando-se em experiências publicadas por Robinson (2000) e Chun (1999), considera-se ser necessária uma descoloração sempre que a concentração de corante no curso de água exceder 5mg/L. A coloração do efluente é um problema óptico, ela está na realidade subordinada a um outro parâmetro: DQO (Demanda Química de Oxigênio), que representa a grandeza do resíduo orgânico nas águas servidas. A coloração é em muitos países indesejável e constitui a primeira avaliação da qualidade do efluente industrial. Quando a coloração ultrapassa os limites estabelecidos pela legislação, se faz necessário um tratamento mais eficiente. Os corantes não biodegradáveis podem ser removidos efetivamente por adsorção. A técnica de adsorção tem sido estudada e usada devido a sua

eficiência na remoção de poluentes estáveis por métodos convencionais. A adsorção produz alta qualidade de produtos, e é um processo economicamente viável (Choy e colaboradores, 1999). A descoloração é o resultado de dois mecanismos: adsorção e troca de íons (Slokar e Le Marechal, 1997). Isso pode ser influenciado por fatores físico-químicos, tais como, tamanho de partícula, temperatura, pH, tempo de contato (Kumar e colaboradores, 1998). O biopolímero quitosana torna-se um material adsorvente interessante por ser de origem natural e biodegradável. Os processos de coagulação e adsorção tem sido os mais utilizados na remoção da cor dos efluentes têxteis. No trabalho realizado por Bonan (2001) foram testados dois materiais adsorventes: carvão ativado de casca de coco e a serragem, como material alternativo. Foram utilizadas soluções de corante remazol vermelho RG para o estudo cinético e para o levantamento da isoterma de adsorção. Os resultados mostraram que o carvão ativo necessita de um tempo maior para atingir o equilíbrio, porém sua capacidade de adsorção é melhor.

Em função de algumas desvantagens dos sistemas biológicos tradicionais de tratamento de efluentes, muitos estudos visando verificar o potencial de novas propostas estão sendo realizados no momento. Dentro deste contexto, destacam-se os estudos envolvendo enzimas ligninolíticas, produzidas a partir de culturas de fungos de decomposição branca. Estima-se que, grande parte dos problemas apresentados pelos processos biológicos convencionais, poderia segundo Wada (1993), serem contornados com a utilização de reatores enzimáticos. Alguns tratamentos enzimáticos vêm sendo estudados com o objetivo de remover grupamentos fenólicos do meio ambiente. As peroxidases são conhecidas por sua capacidade de remoção de grupamentos fenólicos e aminas de soluções aquosas e também de descoloração de efluentes da indústria têxtil (Tong, 1998).

A reutilização do efluente em uma empresa têxtil significaria sem dúvida, uma economia de gastos, visto que em média são consumidos 100 a 150 litros água/kg de tecido de malha beneficiada. A combinação de H_2O_2 com sais ferrosos, conhecidos como Reativo de Fenton (que gera radicais hidroxilas), tem se mostrado altamente efetivo em tratamentos para descoloração de efluentes (Simionatto, 2001 e 2002). Hoje o processo é aplicado em vários setores industriais, no tratamento de compostos tóxicos como fenóis, formaldeídos, pesticidas e outros. O processo aplicado sobre o efluente têxtil tem os seguintes efeitos: degradação da matéria orgânica contaminante, redução da toxicidade, melhoria da

degradabilidade, remoção de cor e odor, diminuição de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio). Se a coloração dos efluentes do tingimento pudesse ser totalmente eliminada, estes poderiam ser reutilizados para outros processos como enxágües, limpeza ou tingimento, resultando em grande economia no consumo de água. A proposta desta pesquisa foi tratar efluentes têxteis pelo método da adsorção e testar a reutilização destes em processos de preparação e beneficiamento de artigos têxteis.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a possibilidade da reutilização de um efluente têxtil, proveniente de processos de tingimento com corantes reativos, em processos de beneficiamento de artigos de algodão, após tratamento com o biopolímero quitosana e/ou em combinação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Como objetivos específicos tem-se:

- Preparação e caracterização da quitosana a partir da quitina;
- Tratar o efluente com o biopolímero quitosana;
- Avaliar a eficiência do biopolímero quitosana, na adsorção do corante em variadas temperaturas, concentrações de adsorvente e pH;
- Determinar os teores (Cl^- , SO_4^{2-} e Al_3^+), presentes no efluente após o tratamento;
- Otimizar as condições de tratamento em termos de tempo, temperatura, pH e quantidade de quitosana em relação ao volume de efluente;
- Preparar receitas de purga, alvejamento e alvejamento para branco adaptadas às características do efluente após diferentes tratamentos;
- Preparar receitas de tingimentos adaptadas às características do efluente após diferentes tratamentos;
- Testar receitas de tingimentos com corantes de cores claras, médias e escuras;
- Determinar o esgotamento do banho nos tingimentos e a intensidade de cor (K/S) das amostras tintas com efluente tratado e água não reciclada;
- Avaliar a solidez à lavagem a 60 °C, ao suor e à fricção dos tecidos tintos;

- Testar a resistência à tração dos tecidos tintos ou pré-tratados com efluente reutilizado comparando com amostras processadas com água industrial.

1.2 Fundamentação Teórica

1.2.1 Beneficiamento

O beneficiamento na indústria têxtil compreende as atividades de Pré-tratamento, Tingimento e Acabamento.

1.2.1.1 Pré-Tratamento

Conforme SALEN (1998), em uma planta de tinturaria, o tecido passa por várias etapas para obter uma boa qualidade, como hidrofiliidade, solidez da cor, maciez e outros. Trata-se de: Processos de limpeza da fibra onde são eliminadas todas as impurezas que poderão interferir durante o processo de tingimento. O processo é executado a uma temperatura de 95°C e exige produtos químicos como hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, detergentes, igualizantes e sequestrantes, que também influenciam na composição do efluente.

1.2.1.2 Tingimento

São os processos que tem como objetivo colorir os substratos têxteis de forma homogênea e permanente mediante a aplicação de corantes. A princípio, o mecanismo de tingimento pode ser dividido em três etapas em que ocorrem os seguintes mecanismos físico-químicos (Cegarra, 1980):

Difusão

Um dos mecanismos consiste na difusão do corante no banho em direção à superfície da fibra. O corante deve ser atraído pela fibra (substantividade, afinidade), mas isto depende do tipo de corante e da natureza da fibra. Por exemplo, um corante ácido,

forma em meio ácido um ânion com carga negativa, enquanto as fibras de lã e de náilon em meio levemente ácido, possuem sítios catiônicos. Entretanto os corantes reativos são aniônicos e as fibras celulósicas se carregam negativamente (Potencial Zeta); neste caso torna-se necessário à adição de eletrólito e de álcali no banho de tingimento.

Adsorção

Outro mecanismo consiste na adsorção do corante nas camadas superficiais do substrato têxtil. Na superfície da fibra forma-se uma concentração alta deste e conseqüentemente um gradiente entre a superfície e o interior da fibra.

Difusão-fixação

A difusão-fixação consiste na difusão do corante adsorvido para o interior da fibra e na fixação nela por meio de ligações de hidrogênio, interações iônicas, forças de Van der Waals ou ligações covalentes, propriamente ditas.

O tingimento é uma modificação físico-química do substrato, de forma que a luz refletida provoque a percepção de cor. Além do corante, os auxiliares têxteis empregados neste processo são umectantes, eletrólitos (NaCl ou Na₂SO₄), álcalis, ácidos, dispersantes, carrier, igualizantes, agentes anti-quebradura, dependendo da natureza da fibra e do corante.

1.2.1.3 Acabamento

Após o tingimento, o substrato passa por um processo de lavagem para eliminação do corante hidrolisado, pois segundo Salen (1998), 30 a 70% do corante se ligam quimicamente à fibra, o restante hidrolisa no banho de tingimento, neste processo são utilizados produtos químicos como detergentes com as mais variadas formulações.

1.3 Corantes Utilizados na Indústria Têxtil para Beneficiamento de Artigos de Algodão

Segundo Zanoni (2000), os corantes que podem ser utilizados para o tingimento de fibras celulósicas estão apresentadas a seguir.

1.3.1 Corantes Reativos

São corantes que contêm um grupo reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais pertencem aos grupos azo e antraquinona que são os grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Com os corantes do grupo clorotriazinila, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose, no caso dos vinilsulfônicos, ocorre à reação de adição nucleofílica. O tingimento com compostos contendo sulfatoetilsulfona, requer a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona.

1.3.2 Corantes a Cuba

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito (hidrossulfito de sódio), em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a oxidação pelo ar, ou mais comumente, peróxido de hidrogênio, regenera a forma original do corante sobre a fibra, tornando-o insolúvel novamente.

1.3.3 Corantes Diretos

Os corantes deste grupo se caracterizam como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corante é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

1.3.4 Corantes Azóicos

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e forma um corante insolúvel em água.

1.3.5 Corantes de Enxofre

São corantes que após a sua aplicação, caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (S_n^-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel. São reoxidados subseqüentemente sobre a fibra pelo contato com o ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores como: preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, o tingimento com estes corantes usualmente apresenta resíduos tóxicos.

1.4 Tratamento de Efluentes

1.4.1 Caracterização do Efluente na Indústria Têxtil

O efluente utilizado neste trabalho foi gerado por uma indústria têxtil da região, sendo proveniente das máquinas de tingimento por processo de esgotamento com cores de tonalidades claras, médias, escuras e do tanque de equalização situado na Estação de Tratamento de Efluente – ETE, proveniente de processos de tingimento de fibras celulósicas e misturas de poliéster/algodão. O efluente varia muito na sua composição, pois o mesmo provém de variados processos, tais como: engomagem, purga, alvejamento, alvejamento com branco ótico, tingimentos de cores variadas, estamparia, tratamentos enzimáticos e posteriores lavagens.

Nestes processos são utilizados produtos também com as mais variadas formulações, que resultam em um efluente contendo dextrinas, graxas, pectinas, álcoois, aminas graxas, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de sódio, peróxido de

hidrogênio, ácido acético, hidrossulfito de sódio, sulfato de sódio, corantes reativos, corantes a cuba, corantes dispersos e pigmentos, sendo esses os causadores de intensa coloração no efluente.

Segundo Lagunas (1998), os métodos de tratamento podem ser genericamente relacionados como:

Métodos Físicos

Consiste numa forma de tratamento inicial (pré-tratamento) onde são removidos os resíduos grosseiros do efluente na ETE. Em geral, são utilizadas grades, peneiras simples ou rotativas, filtros, tanques de remoção de óleos e graxas, decantadores e outros. Este pré-tratamento tem como principal objetivo proteger as tubulações e os equipamentos dos tratamentos posteriores.

Métodos Físico-Químicos

Estes métodos podem ser utilizados na remoção de matéria orgânica e coloidal, cor, turbidez, odores, ácidos e álcalis. O processo de neutralização dos despejos, feito nos tanques de equalização, é de suma importância, pois a variação do pH influencia normalmente nos tratamentos posteriores. A decantação das partículas suspensas no efluente resulta da adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico e de um polímero coadjuvante. Através deste método, objetiva-se obter um bom nível de redução da carga orgânica (DBO), temperatura e em alguns casos, coloração chegando-se a níveis aceitáveis para despejos. Os processos físico-químicos mais usados são a coagulação, a floculação, a precipitação, a oxidação.

Métodos Biológicos

Os processos biológicos procuram aproveitar o metabolismo dos seres vivos existente nos rios e lagoas, que transformam a carga orgânica neles despejada em material celular. O que acontece com os rios é que o excesso de nutrientes causa tal desequilíbrio que todos os seres aeróbios tendem a morrer por falta de oxigênio. As estações de tratamento biológico procuram evitar que esses despejos causem tal desequilíbrio, removendo a carga de nutrientes na própria estação.

1.5 Quitina e Quitosana

1.5.1 Quitina

Segundo Canella (2001), a quitina é um polímero constituído por uma seqüência linear de β -(1,4)-2-acetoamida-2-desoxi-2D-glicose (**figura 1**), podendo ser obtida a partir de uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos, constituindo 1,4% do peso dos insetos. As cascas de crustáceos contém 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteína e 40 a 55% de carbonato de cálcio. Em crustáceos, a quitina encontra-se firmemente associada aos demais constituintes do exoesqueleto. Portanto, para se isolar esse polissacarídeo, são requeridas três etapas: desmineralização, desproteinação e despigmentação.

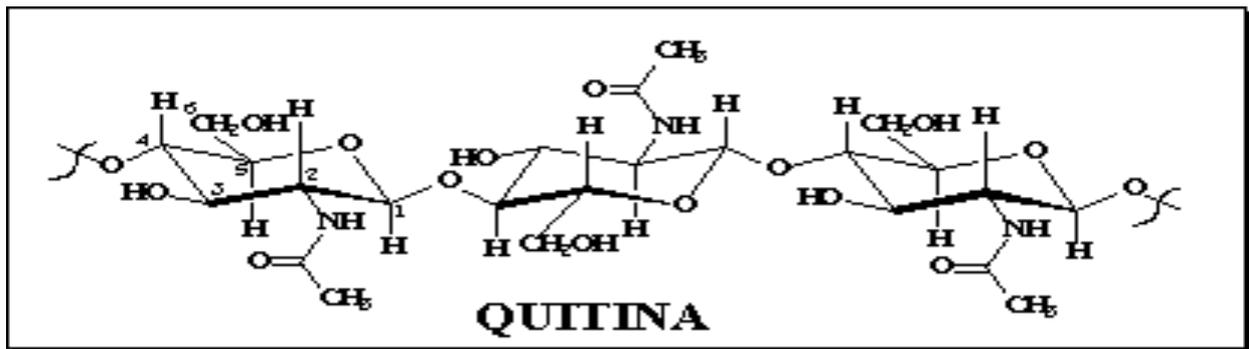


Figura 1 - Estrutura da Quitina

1.5.2 Quitosana

Segundo Canella (2001) a quitosana é um biopolímero derivado da quitina, através de N-desacetilação. É constituído por β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose (**figura 2**); com grau de desacetilação maior que 50%, sendo sua matéria-prima, a quitina, encontrada em abundância na natureza, principalmente em carapaças de crustáceos, lagostas, camarões, caranguejos, siris e outros.

O derivado da quitina mais usado é a quitosana, devido ao alto peso molecular, propriedades polieletrólíticas, a presença de grupos reativos funcionais, habilidade para formação de gel e capacidade de adsorção. Além disso, a quitosana pode ser modificada

quimicamente ou enzimaticamente e ser biodegradável e biocompatível com células e tecidos humanos e animais. Para muitas aplicações o peso molecular e o grau de N-acetilação são importantes, pois esses parâmetros influenciam não só na solubilidade e outras propriedades físico-químicas, mas também sua atividade imunológica e biocompatibilidade. Também foi descoberto que a capacidade de adsorção da quitina e da quitosana melhora com o aumento dos grupos aminas livres existentes. (Synowiecki, 2003)

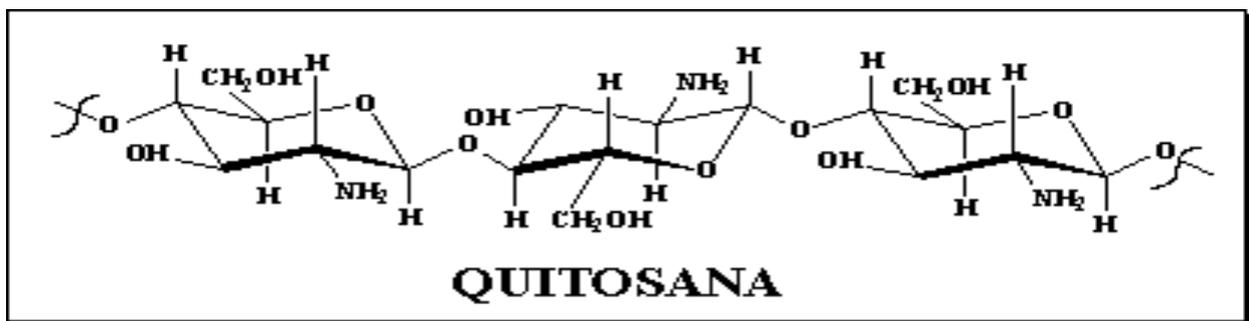


Figura 2 - Estrutura da Quitosana

1.5.2.1 Aplicações da Quitosana

Conforme Canella (2001), a quitosana normalmente é obtida através da desacetilação da quitina, utilizando-se soluções extremamente concentradas de NaOH (40 a 50%), o que costuma promover reações de degradação do polímero. Esta reação de hidrólise pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, liberando grupos aminos, que impõem a natureza catiônica da quitosana.

Dentre suas inúmeras aplicações pode-se citar aquelas relacionadas às propriedades de adsorção e complexação para a remoção de proteínas, corantes e íons metálicos de efluentes industriais (Yoshida, 1994).

Na indústria de cosméticos, a quitosana é amplamente utilizada como umectante; agente condicionador e fixador de cabelos, encapsulador de essências, princípios ativos e pigmentos (Brotero, 1991).

Na indústria têxtil, a quitosana é utilizada no revestimento de fibras sintéticas, aumenta a absorvidade destas pelos corantes e na indústria de alimentos, é utilizada como agente de clarificação e controlador de viscosidade (Mehta, 1997).

Vários estudos estão sendo realizados no Brasil. A quitosana e a quitina se tornaram objeto de investigação científica com aplicação nas mais diversas áreas, inclusive na área biomédica. Quitosanas condensadas a piridocarbaldeído e hidroxiquinoleína apresentam capacidade adsorvente de íons Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II). Blendas poliméricas fotossensíveis à base de QUITOSANA/PVA estão sendo usadas, além da utilização desses polímeros como suporte cromatográfico (Klug, 1998).

Algumas propriedades biológicas como atividades microbianas e cicatrizantes, têm sido atribuídas aos fragmentos resultantes da degradação enzimática da quitosana. Os oligômeros de N-Acetil-D-Glicosamina são utilizados como substrato no desenvolvimento de lentes de contato. (www.polymar.com.br/quitosana)

Muita atenção tem sido focada na quitosana como um polímero funcional, por ter várias propriedades, tais como não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e reatividade química. Assim a quitosana tem sido investigada em vários campos, tais como medicina, bioengenharia, alimentos, cosméticos, agricultura e na indústria têxtil (Weltrowski, 1996).

Segundo Heppe (2002), os campos de aplicação da quitosana são extremamente diversos, tais como, variações de floculantes em efluentes, aditivo para indústria de papel, medicina e cosméticos, como um ativo agente em desodorização e minimização de odores. A quitosana modificada está sendo desenvolvida para uso em indústrias como, têxtil, papel, cosméticos, filtros e em efluentes. Trabalhos também têm sido feitos em termos de emprego em processos de biotecnologia em fermentação e como componentes menos pesados em construção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As indústrias têxteis produzem efluentes com altas cargas poluidoras. As variações em seu processamento e produtos utilizados tornam o efluente complexo, dificultando o tratamento. (Moran e colaboradores, 1997; Talarposhti e colaboradores, 2001). Os reagentes químicos usados são muito diversos na composição química, variando desde compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos (Mishra e Tripathy, 1993; Banat e colaboradores, 1996; Juang e colaboradores, 1996). A preocupação com a estética e qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, especialmente dos efluentes têxteis (Robinson, 2000). Segundo Baughman (2003) e Skelly (2000), na literatura encontram-se inúmeros trabalhos que abordam tratamentos alternativos de efluentes têxteis, mas na sua maioria, trata-se de estudos com efluentes provenientes de tingimentos de fibras celulósicas, ou seja, com corantes reativos, diretos ou a cuba.

Têm-se utilizado vários métodos de remoção de corantes e outros produtos químicos presentes no efluente, nomeadamente processos físico-químicos como a coagulação, floculação, precipitação, oxidação (por cloro, com ozônio ou peróxido de hidrogênio), tecnologias de membrana (ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração), (Fitzgerald, 1995 e Gross, 1999), e processos biológicos convencionais (Davis, 1993). A diversidade destes métodos relaciona-se com as variações das características dos efluentes provenientes da indústria têxtil, que resultam do uso de diferentes matérias primas e da tecnologia de produção. No entanto, ainda não foi encontrada uma tecnologia combinada e eficaz, que permita a eliminação total da coloração presente nas águas residuárias e que ainda possibilite a reutilização desta água em processos de tingimento.

Segundo Papié (2003) que analisou a remoção de alguns corantes reativos de águas residuárias, por combinação de coagulação Al(III) com processo de adsorção em carbono ativado. O efeito do pH e a dosagem do coagulante, como os efeitos do tempo de contato e a dosagem de carbono ativado pulverizado na remoção do corante foram estudados. O processo foi otimizado com razoável consumo de floculante e quantidades de lodo foram obtidas. A coagulação é a parte principal do processo seguida por adsorção com quase total eliminação de ambos os corantes (C.I. Reactive Red 45 e C.I. Reactive Green 8), da água residuária, com significativa redução (90%) da demanda química de oxigênio

(DQO), carbono orgânico total (COT) e orgânicos halogenados absorvíveis (AOX). Ao lado da alta eficiência de remoção de corante, o processo de tratamento combinado oferece muitas vantagens para aplicação potencial, tais como, economia de floculante, mínima quantidade de lodo formado. É praticamente econômico, porque, não necessita de altos custos em produtos químicos e equipamentos.

Para Tang (2002), o processo de filtração é um dos tratamentos mais usados na indústria têxtil. Embora as técnicas de filtração necessitem de um custo inicial, isto é relevado por custos significantes alcançados em economia, através do reuso dos sais. Os custos são reduzidos pelo uso de pré-filtros, limpeza regular das membranas para eliminar sujidades e escolha do sistema de membranas mais apropriado. A filtração oferece o reuso da água e de sal, enquanto minimiza a quantidade de efluente que é descarregada. A dosagem aplicada ao efluente com corante depende da cor e do residual de DQO a serem removidos com formação de lodo (Ince e Gonenc, 1997) e metabólitos não tóxicos (Gahr e colaboradores, 1994). A ultrafiltração, a osmose reversa e a nanofiltração têm sido amplamente usadas para o tratamento completo e o reuso de produtos químicos e águas no sul da África. Uma severa limitação na aplicação de tecnologias é à disposição da retenção e concentração do material sólido. No momento, o material sólido retido é disposto por evaporação, incineração ou descarga no oceano, apesar de que se tenha demonstrado, ser ambientalmente e economicamente inaceitável.

Para Marcucci, (2001) os processos de membrana têm o potencial de remover o corante e permitem reutilizar os produtos químicos auxiliares para tingimento ou concentrar os corantes usados que não hidrolisam no tingimento e auxiliares e produzir água purificada. A microfiltração é adequada para remover corantes coloidais de banhos de tingimento (por esgotamento) e de lavagens. Os auxiliares químicos atravessam a membrana. A ultrafiltração é efetiva para remover partículas e macromoléculas e tem sido estudado como etapa inicial no tratamento de águas residuárias. A nanofiltração permite a separação de compostos de baixo peso molecular e sais bivalentes. A osmose reversa é adequada para remoção de íons em efluentes coloridos. O permeato obtido é usualmente incolor e baixa em salinidade total.

Segundo Souza e colaboradores (2004), de todos os processos disponíveis para tratamento de resíduos industriais líquidos, o sistema de precipitação química seguido de

floculação parece ser a combinação de processos mais utilizados, principalmente em função da simplicidade operacional, baixo custo e elevada eficiência. No entanto, o caráter não-destrutivo desse tipo de processo faz com que sérias restrições possam ser apontadas, principalmente em relação à disposição final dos lodos. Em geral, esses materiais sólidos são estocados na própria indústria, o que demanda grandes áreas de depósito e implica em acúmulo de passivos, ou são dispostos em aterros sanitários privados, o que implica em significativos gastos adicionais. Outras alternativas estão sendo intensamente estudadas no momento, grande parte das quais envolve a utilização dos lodos como aditivo na fabricação de materiais de construção. Infelizmente, a elevada concentração de poluentes adsorvidos no lodo faz com que aplicações desse tipo devam ser criteriosamente avaliadas.

Outro estudo de adsorção de corantes trata do uso de carbono ativado, onde foi analisada a superfície química de um carbono ativado modificado seletivamente, sem mudanças significativas nas propriedades de textura, por meios de tratamentos químicos, usando HNO_3 , H_2O_2 , NH_3 , e tratamentos térmicos sob um fluxo de H_2 ou N_2 . As amostras resultantes foram caracterizadas em termos de sua superfície química e propriedades de textura, e subseqüentemente testadas na remoção de diferentes classes de corantes. Foi mostrado que a superfície química de um carbono ativado desempenha o papel de um código no rendimento da adsorção dos corantes. A amostra básica obtida por tratamento térmico sob fluxo de H_2 a 700°C é o melhor material para adsorção de muitos dos corantes testados. Para corantes aniônicos (reativos, diretos e ácidos) a relação entre a basicidade da superfície dos adsorventes e a adsorção do corante foi demonstrada (Pereira, 2003).

Peruch (1996) utilizou carvão ativo comercial para remoção de corantes de tonalidades amareladas do grupo monoclorotriazina e diclorotriazina. Foram monitoradas as isotermas de adsorção dos corantes para temperaturas entre 30 e 60°C . As isotermas de adsorção se ajustaram tanto ao modelo de Langmuir como Freundlich. Verificaram que o aumento na temperatura promove um aumento na capacidade de adsorção dos corantes. A adsorção de uma solução binária de corantes em carvão ativo foi estudada por Chern (1999). Ele realizou testes em batelada em diferentes concentrações iniciais para se determinar à isoterma de adsorção. Observaram que o modelo de Fritz-Schundler foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos.

Carbano ativado é o método mais comumente usado para remoção de corantes por adsorção (Nasser e El-Geundi, 1991). É muito efetivo para adsorção de corantes catiônicos e ácidos e pouco efetivo para corantes dispersos, diretos, a cuba, pigmentos e reativos (Raghavacharya, 1997; Rao e colaboradores, 1994). O desempenho depende do tipo de carbono usado e das características da água residuária. A taxa de remoção pode ser melhorada pelo uso de dosagens volumosas de carbono ativado, embora a regeneração ou o reuso resultem em excessiva redução no desempenho, se tornando impossível prever a eficiência do corante removido, a qual depende de volumosas dosagens de carbono. Carbono ativado, como muitos outros tratamentos para remoção de corantes, é bem adaptado para um tipo de sistema de resíduo e ineficaz em outro. O carbono ativado é caro, mas também pode ser reativado, caso contrário, a disposição de sua concentração tem que ser considerada. A reativação resulta em perdas de 10-15% de sorção.

Existem estudos de tratamento químico de altas concentrações de efluente têxtil, como ozonização e oxidação de Fenton. O reagente de Fenton é um meio químico satisfatório para tratamento de águas residuárias resistentes ao tratamento biológico (Slokar e Le Marechal, 1997). A separação de substâncias químicas usa a ação de sorção ou ligação para remover corantes dissolvidos de águas residuárias e tem-se mostrado efetiva na descoloração de corantes solúveis e insolúveis (Pak e Chang, 1999). A maior desvantagem é a geração de lodo através da floculação dos reagentes e das moléculas de corante. O lodo, que contém grande concentração de impurezas, ainda requer disposição. Ele tem sido incinerado para produzir pó, mas tal disposição é visto como ambientalmente inadequado. O desempenho depende da formação dos flocos finais e isso requer qualidade, embora corantes catiônicos não coagulem por completo; corantes ácidos, diretos, a cuba e reativos usualmente coagulam, mas os flocos resultantes são de qualidade pobre, não havendo um bom depósito, rendendo resultados medíocres (Raghavacharya, 1997).

A aplicação de ozônio tem se mostrado capaz de remover alguns corantes. Contudo, mesmo altas doses de ozônio não mineralizam completamente o corante orgânico em dióxido de carbono e água. Isto é, devido à taxa de descoloração diminuir com o aumento da cor do corante inicial. Contudo, esses métodos são caros para operar e produzem reações e produtos indesejáveis. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixos índices de DQO para descarga em via fluvial (Xu e Lebrun, 1999). Este método

mostra uma preferência por moléculas de corantes duplamente ligados (Slokar e Le Marechal, 1997). Outra grande vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em seu estado gasoso e isso não aumenta o volume de águas residuárias e lodo.

Grupos cromóforos em corantes são geralmente compostos orgânicos com duplas ligações conjugadas que podem ser quebradas formando pequenas moléculas, resultando em reduzida coloração no processo de ozonização (Peralta-Zamora e colaboradores, 1999). Essas pequenas moléculas podem ser relativamente mais tóxicas e carcinogênicas que os corantes orgânicos, e então a ozonização pode ser usada junto com um método físico. A descoloração ocorre em um tempo relativamente curto.

A desvantagem da ozonização é o tempo curto, tipicamente 20 minutos. Este tempo pode ser mais curto se os corantes estão presentes e a estabilidade sendo afetada pela presença de sais, pH e temperatura. Em condições alcalinas a decomposição do ozônio é acelerada, por isso é necessário monitorar o pH do efluente (Slokar e Le Marechal, 1997). Melhores resultados podem ser alcançados usando irradiação (Groff e Byung, 1989) ou a técnica de filtração com membranas (Lopez e colaboradores, 1999). Uma das principais desvantagens na ozonização é o alto custo (Xu e Lebrun, 1999).

Se a coloração dos efluentes do tingimento pudesse ser totalmente eliminada, estes poderiam ser reutilizados para outros processos como enxágües, limpeza ou tingimento, com a conseguinte economia do consumo de água. Atualmente estão sendo investigadas novas técnicas que utilizam o poder dissociativo da luz ultravioleta sobre algumas moléculas, para produzir variações na composição química dos efluentes, de modo que depois de irradiadas possam diminuir sua toxicidade ou alterar vantajosamente algumas de suas propriedades, como a cor, por exemplo (Nils Wun, 1997).

Para demonstrar os experimentos na área de descoloração de Corantes Reativos, Voncina (2003) usou uma combinação de ultrassom/H₂O₂. O autor testou a descoloração de seis corantes reativos vinilsulfônicos (C.I. Reactive Yellow 15, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Blue 28, Remazol Dark Black N 150%, C.I. Ractive Blue 220 e C.I. Reactive Black 5), que em solução aquosa foram investigados usando ultra-som e ultra-som/degradação de peróxido de hidrogênio. Dois diferentes níveis de concentração de peróxido de hidrogênio foram usados. As eficiências da descoloração foram avaliadas por medições de absorbância das soluções de corantes. Salienta-se aqui que o presente estudo utilizou este mesmo

método para medir a eficiência da descoloração. Os resultados mostraram que o tratamento de ultra-som foi significativamente acentuado em presença de H_2O_2 .

Para Yang e colaboradores (1998); Peralta-Zamora e colaboradores (1999); elaboraram um método fotoquímico que degrada moléculas de corante em CO_2 e H_2O por tratamento UV em presença de H_2O_2 . A degradação é causada pela produção de altas concentrações de radicais hidroxilas. A luz UV pode ser usada para ativação de produtos químicos, tais como H_2O_2 , a taxa de remoção é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do corante e a composição do banho de corante (Slokar e Le Marechal, 1997). Dependendo dos materiais iniciais e da extensão do tratamento de descoloração, a adição de produtos, tais como, metais, ácidos inorgânicos, podem ser produzidos (Yang e colaboradores, 1998). Existem vantagens do tratamento fotoquímico de efluente contendo corantes; o lodo não é produzido e odores são grandemente reduzidos. A luz UV ativa a destruição de H_2O_2 em dois radicais hidroxilas. Isto causa oxidação química no material orgânico.

Bertazzoli (2002) estudou a descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Eles concluíram que os resultados conseguidos com a aplicação desta técnica indicam que esta metodologia é eficiente para tratar compostos poluentes de caráter recalcitrantes e efluentes contendo ampla composição de poluentes químicos. Em todos os experimentos o processo fotoeletroquímico apresentou boa performance para tratar soluções com coloração intensa. Diante dos resultados alcançados, o processo eletroquímico apresenta-se como uma técnica, com possibilidade de aplicação em larga escala, podendo também ser empregada como pré-tratamento e contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

Esta diversidade de formas (físicas, químicas e biológicas) de tratamento para efluentes têxteis nos abre muitas possibilidades. Um dos ramos deste tipo de pesquisa nos remete ao estudo do sistema biológico de lodo ativado que é reconhecidamente o mais representativo dentre os utilizados por indústrias têxteis. Em lagoas aeradas, o efluente é submetido à oxidação por microorganismos, reduzindo-se eficientemente a carga poluidora lançada no meio ambiente. Estudos de degradação de compostos químicos têm mostrado vários microorganismos extremamente versáteis em catabolizar moléculas recalcitrantes. Os

caminhos atuais da biotecnologia indicam os fungos basidiomicetos, degradadores de lignina, como eficientes na degradação de grande variedade de compostos e corantes, com alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados (Balan, 2000).

Pode-se citar, como exemplo, a diversidade de estudos desenvolvidos com o objetivo de purificar o efluente têxtil, os estudos elaborados por Agathos (2003) que testou o fungo de decomposição branca com este objetivo. Este fungo produz várias isoformas de oxidasas extracelulares incluindo lacase, manganês peroxidase e lignina peroxidase (LiP), as quais estão envolvidas na degradação da lignina nos seus substratos naturais de lignocelulose. O sistema lignolítico do fungo de decomposição branca (WRF) está diretamente envolvido na degradação de vários compostos. Pode-se citar como exemplo, a diversidade de estudos desenvolvidos com xenobióticos e corantes. Este autor disse que o referido fungo tem potencial para a descoloração de resíduos e que pode ser, portanto, usado graças ao conhecimento da fisiologia desses organismos.

Um estudo envolvendo fungos foi à aplicação potencial do *Aspergillus niger* para o tratamento de efluente têxtil. A cinética de crescimento do *A. niger* isolado provisoriamente por Gorgan Bay, foi realizado em um agitador e um bioreator sob nitrogênio e fonte de carbono. Foi encontrado que a concentração de glucose de 0,3% tem um forte efeito na descoloração. O nitrogênio orgânico presente no efluente foi suficiente durante o processo. O tratamento do efluente têxtil mostra que a remoção de cor por *Aspergillus niger* foi um processo bastante efetivo. Vários fatores, tais como, pH, tipos de inoculação e concentração de glucose afetam a taxa de descoloração. (Assadi, 2001)

Em outro estudo feito por Georgiou (2004), uma técnica de digestão anaeróbica foi aplicada na solução aquosa de corante azo-reativo e água têxtil residual, tendo por objetivo a eliminação da cor. Um reator anaeróbico envolvido em um banho de água e a bactéria consumidora de acetato, inicialmente derivada de um digestor de lodo anaeróbico de um tratamento municipal de águas residuárias foram usados neste estudo. Solução de ácido acético e acetato formaram um tampão e foram utilizados para manter o pH no nível desejado (6,6-7,2) enquanto a temperatura esteve constante a 37°C usando um banho de água externo. A completa descoloração de todas as soluções de corantes foi bem sucedida em 4-5 dias de percurso experimental.

Em função de algumas desvantagens dos sistemas biológicos tradicionais no tratamento de efluentes, muitos estudos visando verificar o potencial de novas propostas estão sendo realizados no momento. Dentro deste contexto, destacam-se os estudos envolvendo enzimas ligninolíticas, produzidas a partir de culturas de fungos de decomposição branda. Estima-se que, grande parte dos problemas apresentados pelos processos biológicos convencionais possam ser contornados com a utilização de reatores enzimáticos (Fitzgerald, 1995). Alguns tratamentos enzimáticos vêm sendo estudados com o objetivo de remover grupamentos fenólicos do meio ambiente. A enzima peroxidase é conhecida por sua capacidade de remoção de grupamentos fenólicos e aminas aromáticas de soluções aquosas e também de descoloração de efluentes da indústria têxtil (Tong, 1998). Conforme Zamora (2001), que em seu trabalho avaliou o potencial de algumas enzimas ligninolíticas (peroxidase comercial – HPR), lignina peroxidase e lacase, em relação à degradação de corantes reativos têxteis para a celulose. Na sua forma livre, estas enzimas permitiram alcançar graus médios de descoloração (maiores que 50%), com tempo de reação próximo a uma hora. Quando imobilizadas em diversos suportes, o processo de descoloração atingiu valores superiores a 90%. No entanto, foi verificada que grande parte desta capacidade de descoloração foi devido à adsorção dos substratos no suporte. A aplicação de tratamentos fotoquímicos prévios, de curta duração (15 a 30 minutos), promoveu descolorações próximas a 100%.

Cammarata (2001) avaliou a potencialidade da remoção da cor de efluentes da indústria têxtil empregando a enzima tirosinase. A enzima atua sobre grupamentos fenólicos presentes na estrutura dos corantes, a fim de removê-los por polimerização, seguida de precipitação. Para tal, empregaram um extrato enzimático obtido de cogumelos *Agaricus bispora* e soluções de corantes reativos (Procion Orange MX-2R, Remazol Red 3B e Remazol Black GF); quando diferentes combinações de enzima e corante foram avaliadas. Resultados preliminares apontam para a viabilidade técnica do tratamento, haja vista que remoções de cor de 80, 78 e 56% foram obtidas para os corantes Remazol Black GF, Remazol Red 3B e Procion Orange MX-2R, respectivamente, após 24 horas de tratamento com atividade enzimática de 85 U/mL e concentração inicial de corante de 83mg/L.

Conforme Weltrowski (1996); muita atenção tem sido focada na quitosana como um polímero funcional, por ter várias propriedades, tais como não toxicidade,

biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e reatividade química. Assim a quitosana tem sido investigada em vários campos, como na medicina, bioengenharia, indalimentos, cosméticos, agricultura e na indústria têxtil. Especialmente no campo têxtil, a quitosana tem sido usada para melhorar a capacidade tintorial e para manipular algodão.

Enquanto a aplicação da quitosana em tecidos de algodão melhora a capacidade de absorver corantes, o tratamento de tecidos de poliéster com quitosana causa um efeito antiestático. Matsukawa e colaboradores (1995), trataram poliéster com quitosana, hidrolisando a superfície com solução de soda cáustica para incorporar grupos funcionais (-COOH). Eles informaram que a resistência do tecido de poliéster diminuiu muito com o tratamento álcali mas recuperou com o tratamento com quitosana.

Synowiecki (2003) estudou a produção, as propriedades e algumas novas aplicações da quitina e seus derivados. De acordo com o autor, a quitina é o segundo mais abundante biopolímero na terra, encontrado principalmente em invertebrados, insetos, algas, fungos e leveduras. Investigações recentes confirmam a utilização da quitina e seus derivados em química, biotecnologia, medicina, veterinária, odontologia, agricultura, processamento de alimentos, proteção ambiental e produção têxtil. O mesmo autor afirma ainda, que o desenvolvimento de tecnologias baseadas na utilização de derivados da quitina é causado por suas propriedades polieletrólíticas, a presença de grupos reativos funcionais, habilidades de formação de gel, alta capacidade de adsorção, biodegradabilidade, bacteriostática, fungistática e atividade antitumor. Fungos contêm também quitosana, o produto da N-desacetilação da quitina. Tradicionalmente, a quitina, é isolada a partir de conchas de crustáceos por desmineralização com ácido diluído e desproteínização em uma solução de base quente. Considerando que a quitina é convertida em quitosana por desacetilação em solução concentrada de NaOH, e que tal procedimento causa mudanças na massa molecular e variação no grau de desacetilação do produto e degradação da nutricionalidade da proteína. Os autores investigaram procedimentos enzimáticos para desproteínização de conchas ou fungos e a desacetilação da quitina. Estes estudos mostraram que a quitina é resistente a desacetilação enzimática. O autor ainda coloca que, a quitina desacetilada, particularmente por tratamento químico, pode ser processada mais adiante pela desacetilase. A eficiência da desproteínização enzimática depende da origem

dos crustáceos e das condições do processo. Tratamentos enzimáticos brandos removem cerca de 90% das proteínas e carotenóides dos resíduos de camarões processados, e o caroteno produzido é usado para suplementação alimentar.

Metais cátions podem ser adsorvidos por quelação dos grupos aminas da quitosana em soluções próximas do neutro. No caso de metais ânions, ocorrem sorção por atração eletrostática dos grupos aminas protonados em soluções ácidas. Assim, a presença de ligantes e o pH fortemente controlado desempenham a sorção (isoterma de sorção) e melhoram o mecanismo (troca de metais pode resultar em troca no mecanismo de quelação dentro do mecanismo de atração eletrostática). Vários exemplos são propostos com metais preciosos (Paládio, Platina), oxo-ânions (Molibdênio, Vanádio) e metais pesados (Cobre, Prata). O desempenho da sorção (melhora no equilíbrio e na cinética) é também estritamente controlado por outro parâmetro estrutural do polímero (grau de desacetilação, e cristalinidade, como exemplo) que controlam o intumescimento e a propriedade de difusão da quitosana. A identificação da limitação do processo de sorção ajuda no planejamento de novos derivados da quitosana. Propriedades de difusão podem ser melhoradas por modificação da quitosana (fabricação de gel, diminuindo a cristalinidade). Seletivamente pode ser melhorada por modificação química (enxerto, por exemplo, de compostos sulfurosos). Vários exemplos são discutidos para demonstrar a versatilidade desse material. Essa versatilidade permite que o polímero seja usado sob diferentes formas (desde a forma solúvel em água, sólida, géis, fibras, fibras ocas), esses polímeros aumentam a ultrafiltração e os processos de sorção. Essa interação entre os íons metal e a quitosana pode ser usada para descontaminação de efluentes, para recuperação de metais valiosos e também para desenvolvimento de novos materiais ou novos processos envolvendo metais e quitosana. Vários exemplos são citados no projeto de novos materiais de sorção, o desenvolvimento de quitosana sustentando catálises, a fabricação de novos materiais para aplicação em eletrônica ou agricultura. (GUIBAL, 2004)

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação da Quitosana

3.1.1 Materiais e Equipamentos

- Manta aquecedora Fisatom;
- Estufa a vácuo NAPCO Modelo 5831;
- Balança analítica Marte AL200;
- Dessecador Vidrolabor 250 m/m;
- Quitina, proveniente da Natural Pharma Produtos Farmacêuticos Ltda;
- Solução de NaOH 50% (Synth);
- Nitrogênio (White Martins);
- Ácido acético a 2% (Carlo Erba Reagenti);
- Ácido clorídrico (Vetec);
- Hidróxido de sódio (Synth).

3.1.2 Procedimento

Em um erlemneyer pesou-se 4 partes de NaOH 50% para 1 parte de quitina e foi agitada com uma barra magnética. A mistura ficou sob fluxo de N₂, em banho-maria (óleo mineral) à temperatura de 110°C por 4 horas. Após filtrou-se em cadinho sinterizado G4. O filtrado foi lavado repetidas vezes com água destilada até que o pH do filtrado estivesse entre 6-7. Manteve-se em estufa a vácuo a temperatura de 50°C e pressão de 30 inHg até peso constante.

3.1.3 Caracterização

3.1.3.1 Determinação da Massa Molecular

A técnica utilizada para determinação da massa molecular viscosimétrica (Mv) foi a viscosimetria. A viscosidade de uma solução é basicamente uma medida do tamanho ou

da extensão das moléculas de polímeros. A simplicidade da medida e a utilidade da correlação de massa molecular-viscosidade é tão grande, que a medida de viscosidade constitui uma ferramenta extremamente valiosa, para a caracterização molecular de polímeros (Billmeyer,1984).

Conforme proposto por Billmeyer (1984), determinou-se à massa molecular utilizando-se um viscosímetro de Ostwald a partir de diversas soluções de Quitosana em ácido acético a 2% a temperatura de 25°C, conforme demonstrado na **tabela 1**. Após relacionou-se os resultados com a massa molecular viscosimétrica.

Tabela 1 - Preparação das Soluções para Determinação da Viscosidade

Massa _{quitosana} (g)	V _{total} (ml)	Concentração (g/100mL)
0,02	100	0,02
0,04	100	0,04
0,06	100	0,06
0,08	100	0,08
0,1	100	0,1

3.1.3.2 Determinação do Grau de Desacetilação

A determinação de grupos aminas livres na quitosana foi relacionada através do Método de Titulação Potenciométrica proposto por Broussignac (1970). Pesou-se 0,2g de quitosana, dissolveu-se em 20mL de HCl 0,3mol.L⁻¹, completando-se o volume para 200mL com água destilada em agitação constante. Titulou-se com NaOH 0,1mol.L⁻¹ até o volume de 100mL de titulante gasto, em um titulador automático Titroline Alpha Plus TA 20 Schott.

3.2 Tratamentos do Efluente Têxtil

3.2.1 Materiais e Equipamentos

- Placa de aquecimento e agitação TECNAL TE-420 (tipo banho dubnoff);
- Balança analítica Marte AL 200;

- Efluente de máquina de tingimento por processo de esgotamento;
- Efluente do tanque de equalização;
- Quitosana, proveniente da HOECHST do Brasil Química e Farmacêutica;
- Sulfato de alumínio (Vetec);
- Descolorante Lambra (Lamfloc 25D).

3.2.2 Procedimento

Trabalhou-se com 2 tipos de efluentes, efluentes proveniente das máquinas de tingimento por processo de esgotamento utilizando corantes reativos para tingimento de fios de algodão e efluentes provenientes do tanque de equalização situado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Os efluentes têxteis provenientes das máquinas de tingimento e do tanque de equalização, foram tratados com o biopolímero quitosana e com a mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em erlemneyer, no agitador, às temperaturas de 30, 40 e 50°C. Os efluentes tratados foram filtrados em kitassato a vácuo com cadinho sinterizado G4 e após foram feitas leituras de absorbância. Também efetuou-se tratamentos utilizando descolorante Lambra juntamente com a mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Na ETE da indústria COTEMINAS onde foi coletado o efluente, o Sulfato de alumínio é usado como floculante.

Condições dos Tratamentos do Efluente:

Quitosana + Efluente (Máquina de Tingimento)

Foi feito um teste para cada concentração de quitosana (5,0g/L; 10,0g/L; 15,0g/L e 20,0g/L), nos tempos de contato de 30, 60, 120, 180 e 240 minutos, à temperatura de 50°C.

Quitosana + Efluente (Tanque de Equalização)

Foi feito um teste para cada concentração de quitosana (5,0g/L; 10,0g/L; 15,0g/L e 20,0g/L), nos tempos de contato de 30, 60, 120, 180 e 240 minutos, à temperatura de 50°C.

Quitosana + Sulfato de Alumínio + Efluente (Máquina de Tingimento)

Foi feito um teste para cada concentração e proporção quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de 2,5g/L e 2,5g/L; 5,0g/L e 5,0g/L; 7,5g/L e 7,5g/L; 10,0g/L e 10,0g/L; 3,5g/L e 1,5g/L; 7,0g/L e

3,0g/L; 10,5g/L e 4,5g/L; 14,0g/L e 6,0g/L respectivamente, durante os tempos de contato de 30, 60 e 120 minutos, à temperatura de 50°C.

Quitosana + Sulfato de Alumínio + Efluente (Tanque de Equalização)

Foi feito um teste para cada concentração e proporção quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de 2,5g/L e 2,5g/L; 5,0g/L e 5,0g/L; 7,5g/L e 7,5g/L; 10,0g/L e 10,0g/L; 3,5g/L e 1,5g/L; 7,0g/L e 3,0g/L; 10,5g/L e 4,5g/L; 14,0g/L e 6,0g/L respectivamente, durante os tempos de contato de 30, 60 e 120 minutos, às temperaturas de 30, 40 e 50°C.

3.3 Determinação da Eficiência dos Tratamentos

3.3.1 Equipamentos

- Espectro UV-Visível da Shimadzu UV-1601PC.

3.3.2 Procedimento

De cada efluente filtrado foram feitas duas leituras de absorvância em cubetas de vidro no espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-1601PC. Antes de o efluente ser utilizado, primeiramente media-se o comprimento de onda e este era usado como referência para as medições dos tratamentos subsequentes.

Considerando os valores de absorvância do efluente não tratado e tratado, calculou-se o percentual de eficiência do tratamento através da fórmula:

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{\text{Abs. efluente não tratado} - \text{Abs. efluente tratado}}{\text{Abs. efluente não tratado}} \times 100$$

Os tratamentos que obtiveram os melhores percentuais de eficiência, foram refeitos novamente, testados em diferentes pHs (ácido, neutro e básico) a temperatura de 40°C, pelo tempo de contato de 60 minutos, para avaliarmos a necessidade da utilização do controle de pH.

3.3.3 Reutilização da Mistura Quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

3.3.3.1 Equipamentos e Materiais

- Placa de aquecimento e agitação TECNAL TE-420 (tipo banho dubnoff);
- Balança analítica Marte AL 200;
- Espectro UV-Visível da Shimadzu UV-1601PC;
- Mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nas concentrações 50%/50% e 70%/30% utilizadas em tratamentos anteriores;
- Efluente do tanque de equalização.

3.3.3.2 Procedimento

As misturas de quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, já usadas em tratamentos anteriores foram reutilizadas nos tratamentos determinados a seguir para se investigar a possibilidade da sua reutilização através da determinação da sua eficiência.

O efluente do tanque de equalização foi tratado com a mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nas proporções 50%/50% e 70%/30% com 10,0g/L e 20g/L (1,0 e 2,0%), respectivamente; durante os tempos de contato de 60 minutos, em erlemneyer, no agitador, à temperatura de 40°C, pois nessa temperatura os efluentes obtiveram os melhores resultados de eficiência. Os efluentes tratados foram filtrados em kitassato a vácuo com cadinho sinterizado G4 e após foram feitas leituras de absorbância, para determinação de sua eficiência.

3.4 Caracterização do Efluente Tratado

Os efluentes tratados do tanque de equalização que apresentaram os melhores resultados de eficiência foram refeitos novamente em maior quantidade, nas mesmas condições para efetuar as caracterizações (teores de Cl^- , SO_4^{2-} e Al^{3+}), e depois reutilizá-los em tingimentos. Todas as análises foram efetuadas em triplicata.

3.4.1 Determinação do Teor de Cloreto

3.4.1.1 Materiais

- Nitrato de prata 0,1 mol.L⁻¹ (Vetec);
- Cloreto de sódio 0,1 mol.L⁻¹ (Vetec);
- Cromato de potássio (Vetec).

3.4.1.2 Procedimento

A técnica se baseia na determinação de Cl⁻ que são titulados com solução padrão de AgNO₃, em meio neutro ou levemente alcalino. Inicialmente, padronizou-se a solução de AgNO₃ 0,1mol.L⁻¹ com NaCl 0,1mol.L⁻¹. Utilizou-se 100mL da amostra do efluente tratado, e titulou-se com solução padrão AgNO₃ 0,01mol.L⁻¹ (diluindo 1mL AgNO₃ 0,1mol.L⁻¹ - 10 vezes), usando 1mL K₂CrO₄ como indicador até que a coloração tornou-se bege de acordo com a Técnica de Mohr (Ohlweiler, 1974). Realizou-se uma titulação com água destilada como branco. Obteve-se a quantidade de cloretos através da fórmula:

$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = \frac{(A-B) \times N \times 35452,7}{\text{mL da amostra}}$$

Onde:

A = mL AgNO₃ 0,01mol.L⁻¹ gastos na amostra

B = mL AgNO₃ 0,01mol.L⁻¹ gastos no branco

N = normalidade AgNO₃

3.4.2 Determinação de Sulfato como BaSO₄

3.4.2.1 Materiais e Equipamentos

- Mufla Fornos Lavoisier Mod 400C;
- Dessecador Vidrolabor 250m/m;

- Balança analítica Sartorius BP 2215;
- Cloreto de bário (Vetec);
- Ácido clorídrico concentrado (Carlo Erba Reagenti).

3.4.2.2 Procedimento

A análise baseia-se na precipitação de SO_4^{2-} usando como precipitante o BaCl_2 que resulta na formação BaSO_4 (forma precipitada) que é um precipitado cristalino. Obteve-se peso constante dos cadinhos utilizando a mufla a temperatura de 900°C e dessecador. Pesou-se 100mL do efluente tratado com precisão de 0,1mg acrescentou-se 2mL HCl e água destilada até 250mL. Diluiu-se 20mL BaCl_2 5% para 100mL água destilada e aqueceu-se a solução até próximo da ebulição, fazendo o mesmo para a solução contendo a amostra. Misturaram-se as duas soluções ainda quentes. Obteve-se um precipitado, o restante da solução foi filtrado sem agitar o precipitado, e este foi lavado com HCl 2N por decantação e após com água destilada até que o precipitado estivesse livre de Cl^- . O precipitado (BaSO_4) foi colocado em cadinho tarado até completa carbonização, e peso constante em mufla a 900°C . Obteve-se o percentual de sulfato através do cálculo; de acordo com a Determinação de Sulfato em Sulfatos Solúveis por Precipitação com BaCl_2 (Ohlweiler, 1974):

$$\text{SO}_4^{2-} (\%) = \frac{\text{Peso BaSO}_4 \times 0,4116 \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

3.4.3 Determinação do Teor de Alumínio

3.4.3.1 Materiais e Equipamentos

- Espectrofotômetro UV-Visível da Shimadzu UV-1601PC;
- Solução estoque de Al^{3+} (1mL = $500\mu\text{g Al}$) (Vetec);
- Solução padrão de Al^{3+} (1mL = $5\mu\text{g Al}$) (Vetec);
- Solução de H_2SO_4 $0,05\text{mol.L}^{-1}$ (Vetec);
- Ácido Ascórbico (0,1g em 100mL de água destilada) (Merck);
- Tampão (136g acetato de sódio + 40mL ácido acético $0,5\text{mol.L}^{-1}$ para completar 1L com água destilada) (Carlo Erba Reagenti);

- Eriochrome cyanine R (corante), 150mg em 50mL de água destilada. Ajustou-se o pH de 9,0 para 2,9 com ácido acético (1:1). Diluiu-se com água para 100mL (F. Maia S.A. Indústria e Comércio);
- Alaranjado de metila (indicador) (Reagen).

3.4.3.2 Procedimento

Curva de calibração: preparou-se uma curva de calibração, a partir de uma série de soluções padrão de Al^{3+} (0 - 6mL) contendo H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ácido ascórbico, solução tampão e solução indicadora de corante, *Eriochrome cyanine R* de acordo com o método (Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 1998). A partir das leituras de absorvância em espectrofotômetro com comprimento de onda determinado, construiu-se uma curva de calibração da concentração de Al^{3+} .

A análise das amostras de efluente na ausência de fluoretos e complexos de fosfatos: colocou-se 25mL de efluente tratado em erlemneyer e adicionou-se 2-3 gotas de indicador alaranjado de metila e titulou-se com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ até uma coloração rósea. Em todas as amostras adicionou-se a mesma quantidade de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ da titulação (encontrada anteriormente), 1mL de ácido ascórbico, 10mL de solução tampão e 5mL de solução de trabalho do corante. Após 10 minutos de repouso fizeram-se as medidas de absorvância no espectrofotômetro UV-Visível e determinou-se a concentração de Al^{3+} , empregando a calibração, e a equação:

$$\text{mg Al}^{3+}/\text{L} = \frac{\mu\text{g Al}^{3+} (50\text{mL})}{\text{mL da amostra}}$$

3.4.4 Análises de DQO e DBO

3.4.4.1 Procedimento

Para estas análises foi utilizado efluente do tanque de equalização sem tratamento e efluente tratado com 5,0g/L Quitosana/5,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durante 30 minutos a

40°C em agitador. Estes ensaios foram realizados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau. A DBO foi determinada pelo método HACH n° 10099 e a DQO pelo método HACH n° 8000.

3.5 Processos de Pré-Tratamento para Tingimento

Foram realizados diversos processos de pré-tratamento com efluente tratado e com a mesma água usada na indústria COTEMINAS para comparação, para avaliar a viabilidade de reutilização do efluente têxtil também em processos de purga, alvejamento e alvejamento com branco ótico em tecidos 100% algodão.

3.5.1 Purgas: Alcalina, Enzimática e Rápida

3.5.1.1 Materiais e Equipamentos

- Aparelho Tubotest Kimak;
- Balança analítica Marte DL 500;
- Aparelho Hunter Lab, Labscan XE;
- Espectrofotômetro de remissão Mathis OPTRONIK;
- Soda cáustica solução a 50% (NaOH) (Vetec);
- Enzima amilase (Quimilase HPS – Quimisa);
- Umectante (Quimifen XLT Especial – Quimisa);
- Sequestrante (Lamegal SB – Lambra);
- Detergente (Goldmuv BV – Quimisa);
- Tecido liso cru, 100% algodão;
- Efluente reutilizado;
- Água industrial.

3.5.1.2 Procedimento

Efetuamos pré-tratamentos com três tipos de purgas comumente usadas nas indústrias têxteis que são: purga alcalina, purga rápida e purga enzimática.

As purgas foram feitas separadamente por processo de esgotamento como usado na indústria, em aparelho Tubotest, obedecendo as suas diferentes temperaturas. Foram escolhidos os efluentes com os melhores percentuais de eficiência de tratamento e também se empregou água industrial para comparação.

Na purga alcalina foram usados: 65,23mL/L NaOH 50% (hidróxido de sódio), 4g/L umectante, 2g/L sequestrante a temperatura de 95°C durante 45 minutos, para limpeza e retirada de graxas e outras impurezas do tecido. A purga rápida foi realizada com: 1g/L sequestrante, 1,5g/L umectante e 1,5g/L detergente a temperatura de 95°C, com tempo de 20 minutos. A purga enzimática foi realizada com: 0,9g/L enzima, 1,5g/L umectante e 1g/L sequestrante, a temperatura de 60°C durante 20 minutos e após 20 minutos a 80°C para desnaturação da enzima, ou seja, perda de sua atividade. A avaliação dos tecidos purgados foi realizada em aparelho Hunter Lab, Labscan XE ou espectrofotômetro de remissão Mathis OPTRONIK.

3.5.2 Alveamento

3.5.2.1 Materiais e Equipamentos

- Aparelho Tubotest Kimak;
- Balança analítica Marte DL 500;
- Aparelho Hunter Lab, Labscan XE;
- Espectrofotômetro de remissão Mathis OPTRONIK;
- Soda Cáustica solução 50% (NaOH) (Vetec);
- Peróxido de hidrogênio 50% (Interox H₂O₂ 50-20 - Degussa);
- Ácido acético concentrado (Carlo Erba Reagenti);
- Umectante (Quimifen XLT Especial – Quimisa);
- Sequestrante (Lamegal SB – Lambra);
- Estabilizador de peróxido (Quimigan GS – Quimisa);
- Tecido liso cru, 100% algodão;
- Efluente reutilizado;
- Água industrial.

3.5.2.2 Procedimento

O alvejamento foi feito por processo de esgotamento como usado na indústria utilizando 3,6mL/L soda cáustica 50%, 1,75mL/L peróxido de hidrogênio 50%, 0,5mL/L ácido acético, 1,5g/L umectante, 0,5g/L sequestrante e 0,7g/L estabilizador de peróxido, em aparelho Tubotest, a temperatura de 105°C durante 30 minutos. A avaliação dos tecidos alvejados foi realizada em aparelho Hunter Lab, Labscan XE ou espectrofotômetro de remissão Mathis OPTRONIK.

3.6 Alvejamento com Branqueador Ótico

3.6.1 Materiais e Equipamentos

- Aparelho Tubotest Kimak;
- Balança analítica Marte DL 500;
- Aparelho Hunter Lab, Labscan XE;
- Soda Cáustica solução 50% (NaOH) (Vetec);
- Peróxido de hidrogênio solução 50% (Interox H₂O₂ 50-20 - Degussa);
- Ácido acético concentrado (Carlo Erba Reagenti);
- Alvejante ótico (Uvitex BHT – Ciba);
- Umectante (Sidertex DT325 – Siderquímica);
- Sequestrante (Sidertex EZ174 – Siderquímica);
- Estabilizador de peróxido (Quimigan GS – Quimisa);
- Hidrossulfito de Sódio (Vetec);
- Amaciante (Goldsoft OBR – Golden Química);
- Tecido liso cru, 100% algodão;
- Efluente reutilizado;
- Água industrial.

3.6.2 Procedimento

O alvejamento com branco ótico foi feito por processo de esgotamento como usado na indústria com os mesmos produtos utilizados para o alvejamento usando também 0,4g/L alvejante ótico, em aparelho Tubotest, a temperatura de 105°C durante 30 minutos. A avaliação dos tecidos alvejados foi realizada em aparelho Hunter Lab, Labscan XE.

3.7 Tingimento com Efluente Tratado

Foram realizados diversos tingimentos em tecidos utilizando-se os efluentes com melhores resultados de percentual de eficiência para avaliar a viabilidade de reutilização do efluente têxtil.

3.7.1 Preparação do Tecido para o Tingimento

Efetuar-se os tingimentos por processo de esgotamento em tecidos 100% algodão, alvejados ou purgados, como já descritos anteriormente com efluente reutilizado, e com água da indústria COTEMINAS para comparação.

3.7.1.1 Materiais e Equipamentos usados no Tingimento

- Aparelho de tingimento Ahiba Polymat PM/TC 111;
- Aparelho Tubotest Kimak;
- Balança analítica Marte AL500;
- Tecido alvejado ou purgado, 100% algodão;
- Corantes reativos Dystar (Remazol e Levafix);
- Efluente reutilizado;
- Água industrial;
- Cloreto de sódio (Vetec);
- Carbonato de sódio (Synth);
- Soda cáustica 50% (Vetec);
- Ácido acético concentrado (Carlo Erba Reagenti);

- Detergente (Sidertex EB88 – Siderquímica);
- Fixador (Nica Neofix RE 200 – Nicca).

Os corantes utilizados foram: Cor verde (média): 0,22% azul turquesa Remazol G, 0,08% amarelo Remazol 3RS e 0,14% azul Remazol RN. Cor vermelha (média): 0,39% vermelho Levafix CA e 0,38% alaranjado Remazol RR. Cor azul marinho (escura): 0,45% vermelho Remazol RR, 0,38% amarelo Remazol 3RS, 4,6% preto Remazol B. Cor lilás (média): 0,09% vermelho Remazol RR e 0,38% azul Remazol RN. Cor alaranjada (média): 0,5% alaranjado Remazol RR, 0,03% amarelo Remazol RR e 0,078% vermelho Remazol RR. Cor amarela (escura): 0,4% amarelo Remazol 4GL e 1,0% amarelo Remazol 3RS. Cor azul (média): 0,02% amarelo Remazol RR, 0,026% vermelho Remazol RR e 0,47% azul Remazol RN. Cor mostarda (média): 0,075% vermelho Remazol RR, 0,034% azul Remazol RR e 0,9% amarelo Remazol 3RS. Cor verde (escura): 1,77% azul marinho Levafix EBNA e 2,30% amarelo Remazol 3RS. Cor rosa (clara): 0,017% vermelho Remazol RR, 0,0017% amarelo Remazol 4GL e 0,0011% azul Remazol BB. Cor amarela (clara): 0,29% amarelo Remazol 4GL e 0,05% amarelo Remazol 3RS. Cor vermelha (escura): 2,5% escarlate Levafix E2GA e 0,76% vermelho Levafix E6BA. Cor marron (escura): 0,48% vermelho Remazol RR, 0,16% azul Remazol RR e 2,0% amarelo Remazol 3RS. Cor laranja (média): 0,51% alaranjado Remazol RR, 0,03% amarelo Remazol RR e 0,08% vermelho Remazol RR. Cor rosa (média): 0,13% vermelho Remazol RR e 0,01% alaranjado Remazol RR. Cor azul (escura): 0,05% amarelo Remazol RR e 1,9% azul Remazol RN. A quantidade em % se refere ao peso de corante sobre o peso de tecido a ser usado no tingimento.

3.7.1.2 Procedimento

Foram feitos 16 tingimentos em laboratório reproduzindo as mesmas cores claras, médias e escuras usadas na indústria, com corantes reativos da Indústria Dystar (Remazol e Levafix) e produtos auxiliares como: cloreto de sódio, carbonato de sódio, soda cáustica. Após foram realizadas lavagens sucessivas utilizando-se ácido acético e detergente para a retirada de todo corante hidrolisado. Em tingimentos que ultrapassaram 1,5% na soma dos corantes, usou-se fixador em % sobre o peso do tecido, para melhor fixação do corante no tecido de algodão. Os tingimentos foram realizados com efluentes tratados e com água da

indústria, para comparação, em aparelho Ahiba ou Tubotest, a temperatura de 50°C para corantes da linha Remazol e 60°C para corantes da linha Levafix.

3.7.2 Determinação do Esgotamento

3.7.2.1 Equipamentos

- Espectro UV-Visível da Shimadzu UV-1601PC.

3.7.2.2 Procedimento

O esgotamento do banho de tingimento foi determinado, retirando-se alíquotas dos banhos antes e após o tingimento, medindo a absorbância em espectro UV-Visível. Os valores de absorbância das amostras, antes e após os tingimentos foram calculadas através da fórmula:

$$\% \text{ Esgotamento} = \frac{\text{Abs. banho antes de tingir} - \text{Abs. banho após tingir}}{\text{Abs. banho antes de tingir}} \times 100$$

3.7.3 Determinação dos Valores de K/S e ΔE dos Tecidos Tintos com Efluente Reutilizado

3.7.3.1 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Remissão Datacolor EPSON FX 870;
- Espectrofotômetro de Remissão Mathis OPTRONIK.

3.7.3.2 Procedimento

Nos tecidos depois de tintos, foram feitas medições em aparelho Datacolor ou Mathis, para verificar a intensidade de cor (K/S) e diferença de cor residual (ΔE).

O K/S é obtido através da equação de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \qquad R = \frac{\beta}{100}$$

Onde:

β = é gerado no aparelho

$$\Delta E = \sqrt{\Delta H + \Delta L + \Delta C}$$

Onde: ΔH = tonalidade

ΔL = Luminosidade

ΔC = Saturação

3.8 Ensaio de Solidez

Fizeram-se quatro testes de solidez nos tecidos tintos, com o objetivo de determinar a qualidade do tingimento com a água reciclada.

3.8.1 Solidez a Lavagem

3.8.1.1 Materiais e Equipamentos

- Aparelho Ahiba Polymat PM/TC 111;
- Aparelho Tubotest Kimak;
- Cabine Tech Color Textor;
- Escala cinza AATCC 9 "step chromatic transference scale."

Para esta etapa preparou-se uma solução para lavagem contendo:

- 5,0g/L detergente líquido, sem alvejante ótico (Sidertex EB88 – Siderquímica);
- 2,0g/L carbonato de sódio (Synth).

3.8.1.2 Procedimento

Realizaram-se os testes segundo normas ISO 105-C03 e DIN 54010 para avaliação do índice de solidez. Costurou-se o tecido a ser testado entre 2 tecidos testemunhos (1 tecido branco liso e 1 tecido branco felpudo) alvejados sem branco ótico e 100% algodão. O sanduíche de tecido foi submetido à lavagem por 30 minutos no aparelho Ahiba a 60°C. Após lavaram-se as amostras em água corrente e secaram-se as temperaturas máximas de 60°C.

Avaliaram-se os resultados em cabine Tech Color através de escala cinza, com notas que variam de 1 a 5.

3.8.2 Solidez à Fricção

3.8.2.1 Equipamentos

- Aparelho Crockmeter, das marcas Textor e Kimak;
- Cabine Tech Color Textor;
- Escala cinza AATCC 9 “step chromatic transference scale.”

3.8.2.2 Procedimento

Realizaram-se os testes segundo as normas ISO 105-X12 e DIN 54021 para avaliação da solidez ao desbotamento da cor. Este foi efetuado em condições seco, úmido e molhado utilizando o aparelho Crockmeter. As amostras testadas foram presas no aparelho por meio de ganchos e friccionadas com 10 movimentos repetitivos deslizando sobre esta, uma amostra de tecido branco sem alvejante ótico. Na fricção a seco: o tecido alvejado seco é friccionado sobre a amostra seca. Na fricção a úmido, o tecido alvejado úmido é friccionado sobre a amostra seca. Na fricção molhada, o tecido alvejado seco é friccionado sobre a amostra úmida. Avaliaram-se os resultados em cabine Tech Color através de escala cinza, com notas que variam de 1 a 5.

3.8.3 Solidez ao Suor

3.8.3.1 Materiais e Equipamentos

- Perspirômetro Kimak;
- Cabine Tech Color Textor;
- Escala cinza AATCC 9 “step chromatic transference scale.”

A solução que imita o suor básico:

- 0,84g/L Cloreto de amônia (Vetec);
- 1,73g/L Cloreto de sódio (Vetec);
- 0,42g/L Hidróxido de amônia (Vetec);
- Ajusta-se o pH para 8,0 com solução de hidróxido de sódio 1N (Synth).

A solução que imita suor ácido é composta por:

- 2,7g/L cloreto de sódio (Vetec);
- 0,75g/L uréia (Vetec);
- Ajusta-se o pH para 5,5 com solução de ácido acético 10% (Carlo Erba Reagenti).

3.8.3.2 Procedimento

Realizaram-se os testes segundo as normas ISO 105-E04 e DIN 54020 para avaliação do índice de solidez a ação prolongada do suor básico e ácido. Os ensaios foram feitos separadamente para cada tipo de suor. As amostras testadas foram colocadas entre 2 tecidos testemunhos (1 tecido branco liso e 1 tecido branco felpudo) alvejados sem branco ótico e 100% algodão. Umedecidas com a solução de suor e colocado entre 2 placas de vidro no perspirômetro a uma pressão de 400g/cm² por 4 horas. Avaliaram-se os resultados em cabine Tech Color através de escala cinza, com notas que variam de 1 a 5.

3.9 Resistência a Tração

3.9.1 Equipamentos

Nesta etapa do estudo utilizou-se o Dinamômetro EMIC DL 500.

3.9.2 Procedimento

Utilizaram-se três corpos de prova com 10cm de comprimento de acordo com a Determinação da Resistência à Tração ao Alongamento de Tecidos Planos, NBR 11912, com o mesmo número de fios para cada amostra a ser testada. As amostras foram colocadas no dinamômetro e foram submetidas ao alongamento até que houvesse a ruptura do primeiro fio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação da Quitosana

Após a preparação da quitosana, foram determinados a massa molecular viscosimétrica e o grau de desacetilação do produto obtido.

4.1.1 Determinação da Massa Molecular Viscosimétrica

A medida de viscosidade de uma solução normalmente é feita comparando o tempo “t” de escoamento cronometrado requerido para uma solução específica de polímero fluir por um tubo capilar, com o escoamento correspondente ao tempo “t_o” do solvente. A partir dos valores de “t”, “t_o”, e da concentração do soluto são derivadas várias quantidades cujas definições de equações são apresentadas na **tabela 2**. Neste sistema a concentração “c” é expressa em gramas por 100mL (g/100mL).

Tabela 2 - Parâmetros Relacionados a Viscosimetria

Tipo de viscosidade	Símbolo e Definição da Equação
Viscosidade Relativa	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \cong \frac{t}{t_o} \left(\frac{d_o}{d_1} \cdot \frac{t_1}{t_o} \right)$
Viscosidade Específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o} \cong \frac{(t - t_o)}{t_o}$
Viscosidade Reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscosidade Inerente	$\eta_{in} = \frac{(\ln \eta_r)}{c}$
Viscosidade Intrínseca	$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = \left(\frac{(\ln \eta_r)}{c} \right)_{c=0}$

Fonte: Adaptado de Billmeyer Jr. (1984:208)

A **tabela 3** apresenta os valores das viscosidades determinadas (Viscosidade Relativa, Viscosidade Específica, Viscosidade Reduzida e Viscosidade Inerente) para as diferentes concentrações de quitosana em soluções de Ácido Acético (2%).

Tabela 3 - Resultados dos testes de viscosidade de soluções com diferentes concentrações de Quitosana

Concentração g/dL	Viscosidade Relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida	Viscosidade Inerente
0,02	1,05	0,05	17,78	60,13
0,04	1,78	0,78	19,45	50,88
0,06	2,16	1,16	19,42	41,31
0,08	2,43	1,43	17,92	34,82
0,10	2,55	1,55	15,50	29,19

A partir dos dados obtidos, o gráfico da viscosidade inerente versus à concentração, foi construído para a determinação da viscosidade intrínseca.

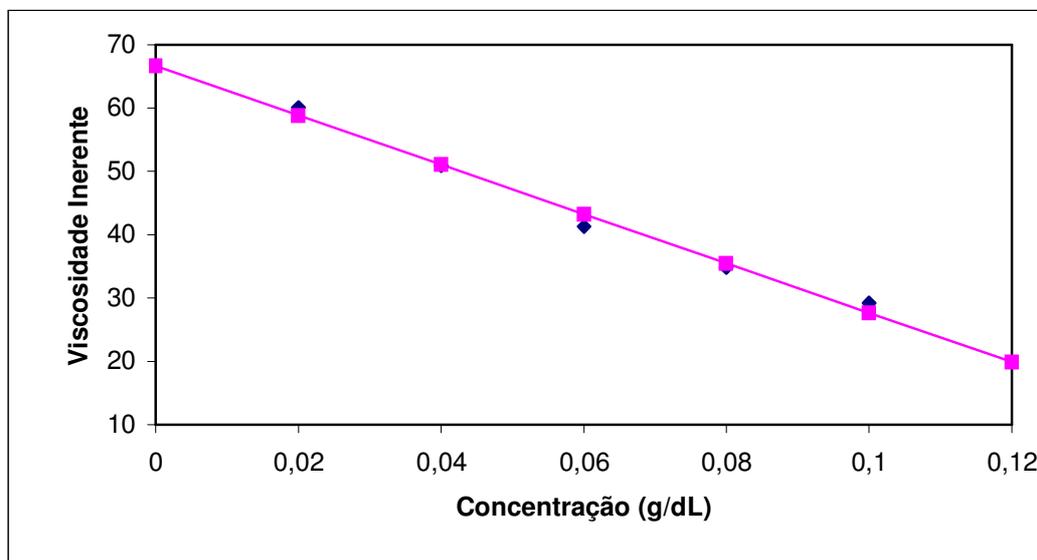


Figura 3 - Viscosidade inerente para diferentes concentrações da solução de quitosana em ácido acético 2% a 25°C.

A viscosidade intrínseca (η) é relacionada à massa molecular para polímeros lineares a partir da equação de Mark-Howink:

$$[\eta] = K \cdot Mv^a$$

Onde “Mv” é a massa molecular viscosimétrica, “K” e “a” são as constantes de Mark-Howink. (Billmeyer, 1984)

O coeficiente linear da reta (**figura 3**) nos dá o valor correspondente à viscosidade intrínseca $[\eta] = 66,650$ e as constantes “K” e “a”, segundo a literatura (Billmeyer, 1984), correspondem a $8,93 \times 10^{-4}$ e 0,71 respectivamente. Desta forma, obteve-se $7,299 \cdot 10^6$ Dalton para massa molecular viscosimétrica, cujo valor está próximo dos valores encontrados na literatura. (Muzzarelli, 1981)

4.1.2 Determinação do Grau de Desacetilação

Na Titulação Potenciométrica foram registrados os valores de pH lidos a cada 1 mL de NaOH (0,1M) adicionados. A **figura 4** mostra a curva de titulação potenciométrica, representando a variação de pH em função do volume de NaOH adicionado, e a **figura 5** representa a derivada de 2ª ordem da titulação potenciométrica.

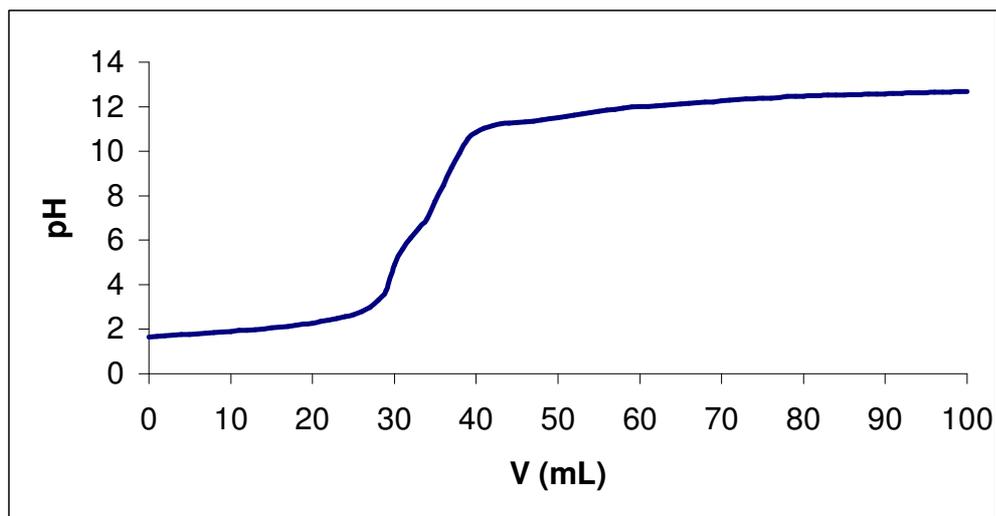


Figura 4 – Curva de Titulação Potenciométrica da variação do pH em função do volume de NaOH adicionado.

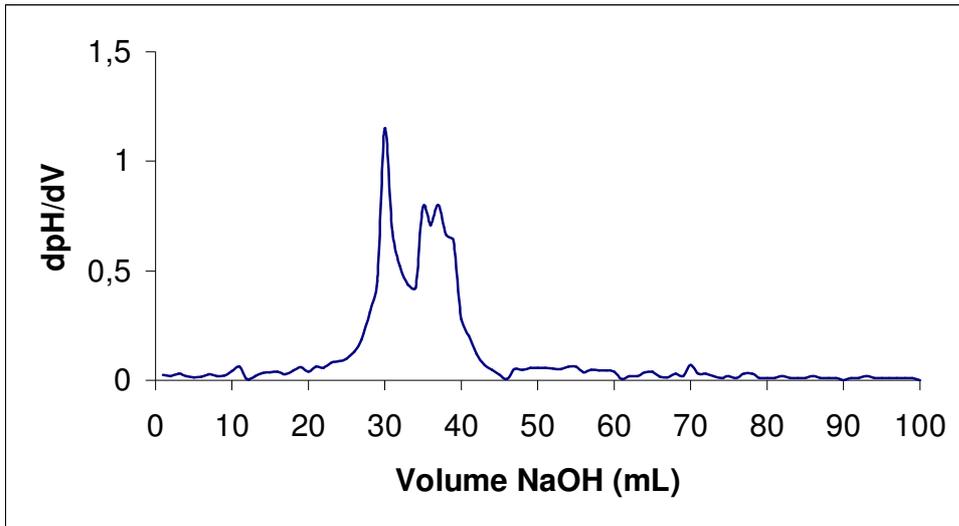


Figura 5 – Derivada de Segunda Ordem da Titulação Potenciométrica.

Empregando-se os valores encontrados nos pontos de equivalência na equação de Broussignac:

$$\%NH_2 = \frac{16,1 \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_b}{W}$$

Onde:

$V_2 - V_1$ = Volumes obtidos no primeiro e segundo ponto de equivalência;

M_b = Molaridade da base;

W = Massa do polímero utilizado na titulação;

16,1 = Fator relacionado com a massa molecular no monômero da Quitosana.

$$\%NH_2 = \frac{16,1 \cdot (37 - 30) \cdot 0,1}{0,2} = 56,35\% \text{ (grau de desacetilação)}$$

Considerando o baixo grau de desacetilação obtido para a quitosana preparada no laboratório, apesar desta técnica ter sido repetida várias vezes, esta quitosana não foi utilizada para o tratamento do efluente, pois a afinidade pelo corante era muito baixa. No seu lugar utilizamos quitosana comercial, com grau de desacetilação em torno de 80%, que era o resultado esperado para a desacetilação feita em laboratório segundo Muzzarelli (1981).

4.2 Tratamento do Efluente Têxtil

A reutilização do efluente em uma empresa têxtil significaria, sem dúvida, uma economia de gastos, visto que em média são consumidos de 100 a 150 litros água/kg malha beneficiada, considerando toda a cadeia têxtil. O tratamento do efluente proveniente da empresa COTEMINAS situada em Blumenau-SC, direto das máquinas (Mq.) e do tanque de equalização (Eq.), foi realizado sob diferentes condições, variando-se a concentração de quitosana, a relação quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o pH, a temperatura e produtos utilizados pela indústria nas ETES.

As diferentes temperaturas empregadas no tratamento foram escolhidas por serem próximas às temperaturas usadas nas máquinas de tingimento, em torno de 50°C. A temperatura de entrada do efluente no tanque de equalização também é em torno de 50°C, após ele é resfriado por circulação ao ar livre até a temperatura entre 30 e 40°C.

4.2.1 Avaliação da Influência da Concentração de Quitosana, do Tempo de Tratamento e da Adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no Tratamento de Efluente Têxtil

Os primeiros tratamentos foram realizados utilizando, com quitosana e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, um removedor de cor usado na indústria. Em geral, obtiveram-se ótimas percentagens de eficiência (acima de 89%) na remoção de cor, tanto para os efluentes da máquina quanto da equalização. Esse tratamento foi descartado, pois o removedor presente no efluente tratado inibia a fixação do corante na fibra de algodão quando este foi reutilizado nos tingimentos, uma vez que não foi possível a sua eliminação total.

As **figuras 6 a 9** mostram o comportamento dos espectros de absorção para os efluentes tratados com diferentes quantidades de quitosana e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em diferentes tempos de contato.

A **figura 6** mostra o espectro de absorção das soluções de efluente proveniente do equalizador não tratado e após o tratamento com quitosana em diferentes concentrações. Como se pode perceber em curto tempo de contato (30 minutos), não houve diferença nas concentrações de quitosana usadas nos testes.

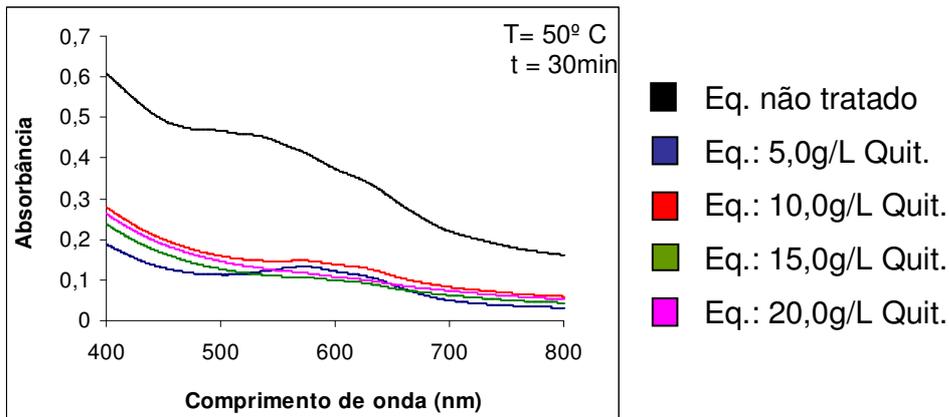


Figura 6 - Espectros de Absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 30 minutos, com diferentes concentrações de quitosana a 50°C, sob agitação constante.

As **figuras 7 e 8** apresentam o espectro UV-Visível de absorção para o efluente proveniente do tanque de equalização tratado durante 3h e 4h, com diferentes concentrações de quitosana à 50°C, sob agitação constante. Na **figura 7** observou-se a redução da absorbância, conforme aumenta a quantidade da concentração da quitosana, pode-se observar, portanto, que o melhor resultado encontrado foi para a concentração de quitosana em 2,0%, (20g/L). Na **figura 8** o melhor resultado foi para a concentração de quitosana em 1,0% (10g/L). Observou-se que os valores de absorbância são menores no tempo de contato de 3h.

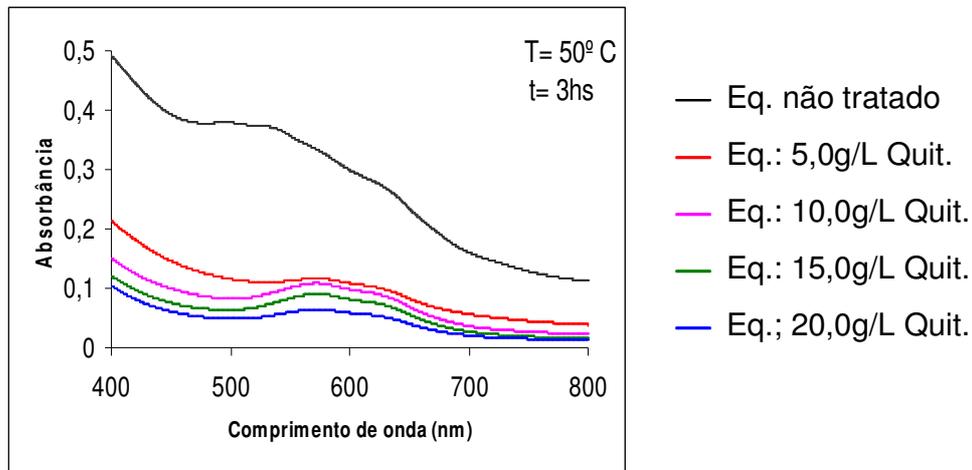


Figura 7 - Espectros de absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 3 horas, com diferentes concentrações de quitosana a 50°C, sob agitação constante.

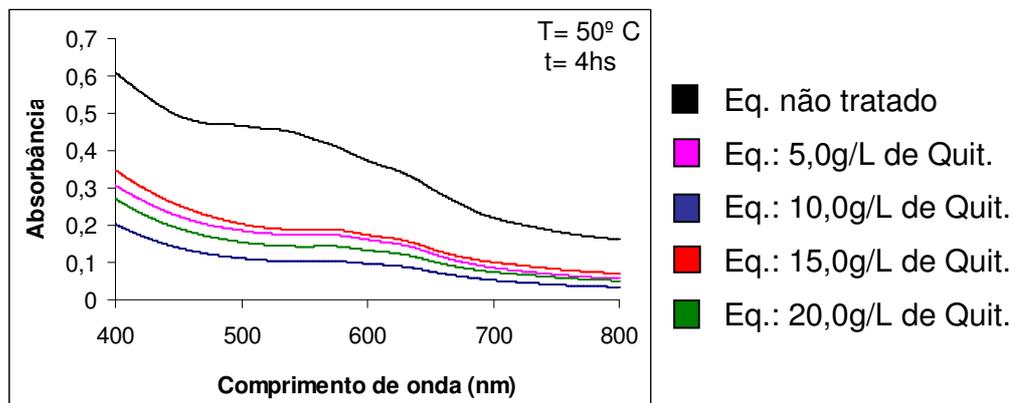


Figura 8 - Espectros de absorção UV-Visível para o efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 4 horas, com diferentes concentrações de quitosana à 50°C, sob agitação constante.

A **figura 9** mostra o espectro de absorção das soluções de efluente proveniente do tanque de equalização não tratado e após o tratamento empregando uma mistura contendo 70% de quitosana e 30% de $Al_2(SO_4)_3$. Os resultados encontrados mostraram a diminuição da intensidade de absorção com a presença de $Al_2(SO_4)_3$. Os valores de

absorbância ficam bem inferiores em relação ao efluente tratado somente com quitosana (figuras 6-8).

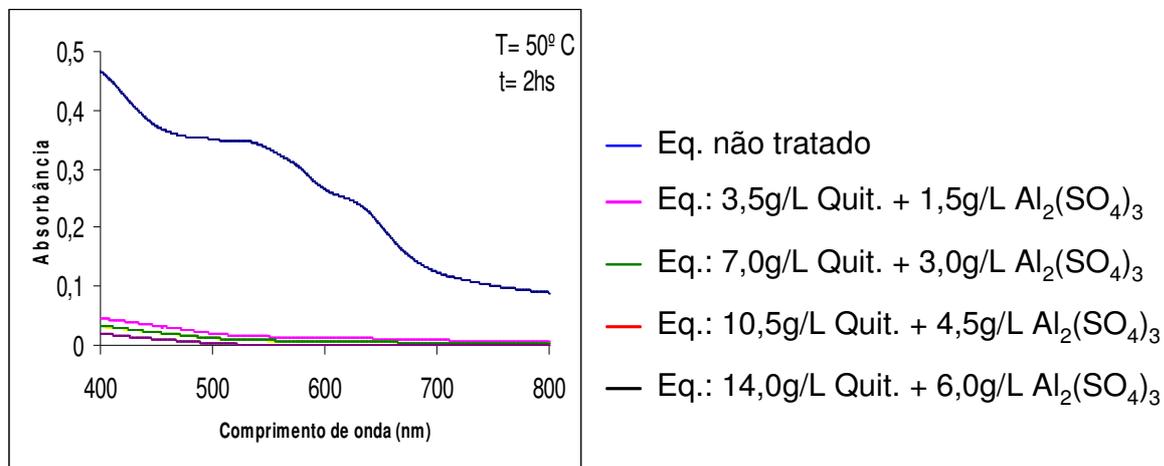


Figura 9 – Espectros de absorção UV-Visível do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado durante 2 horas, com diferentes concentrações de 70% quitosana e 30% Al₂(SO₄)₃, a 50°C, sob agitação constante.

A determinação da eficiência dos tratamentos mostra quanto o adsorvente está adsorvendo o corante presente no efluente e se sua ação é eficaz.

Numa indústria têxtil, a composição do efluente é bastante variada e modificada em função do que a empresa está produzindo no momento. A mudança na sua coloração traduz a predominância da cor mais usada no momento, conforme as tendências de moda ditadas pela estação do ano. Os efluentes utilizados tanto das máquinas de tingimento, quanto do tanque de equalização foram coletados em diferentes períodos para que sua composição fosse a mais variada possível, por isso os resultados são bastante distintos. Já o efluente proveniente das máquinas de tingimento tem sua composição conhecida, uma vez que sabemos todos os corantes e produtos auxiliares presentes no banho.

A **figura 10** mostra a eficiência dos tratamentos na remoção dos corantes empregando somente quitosana em diferentes concentrações do mesmo efluente proveniente da máquina de tingimento e mesmo efluente proveniente da equalização. Observou-se que o aumento da concentração de quitosana aumenta a eficiência do efluente proveniente da máquina nas concentrações de 10g/L e 20g/L. Para concentrações acima de

15g/L, os resultados dos percentuais de eficiência se equivaleram quando comparamos máquina de tingimento e equalizador. Mesmo para menores concentrações (5g/L) de quitosana chegou-se a uma eficiência de aproximadamente 75% com efluente proveniente do tanque de equalização.

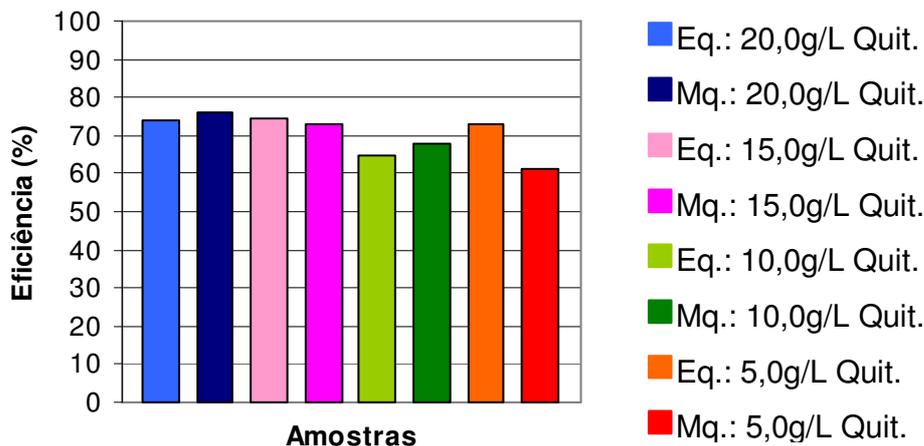


Figura 10 – Eficiência do tratamento das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com diferentes concentrações de quitosana sob agitação constante, por 2h, a 50°C.

Na **figura 11** observa-se a eficiência dos tratamentos na remoção de corantes dos efluentes provenientes de diferentes etapas do processamento têxtil, com adsorvente contendo uma mistura 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$ em diferentes concentrações.

Os resultados mostraram um ganho significativo, em comparação com a **figura 10**, na eficiência da adsorção do corante, pois se tem um aumento cerca de 20% na metade do tempo de contato comparado com a quitosana pura. Mesmo com quantidades menores de adsorvente (1,0%) manteve-se a mesma eficiência para o efluente proveniente da equalização.

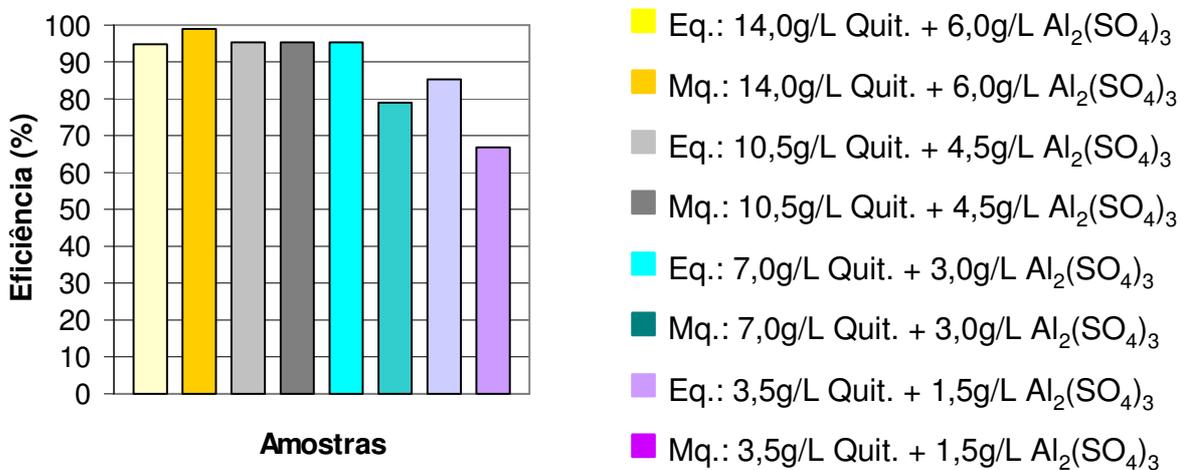


Figura 11 – Eficiência do tratamento das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e DA EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com diferentes concentrações da mistura de adsorventes sob agitação constante, por 2h, a 50°C.

4.2.2 Avaliação da influência do Tempo, da Origem do Efluente, da Concentração e da Relação no Tratamento do Efluente Têxtil com Quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$

A **figura 12** mostra a influência do tempo de contato na eficiência dos tratamentos na remoção de corantes do efluente proveniente das máquinas de tingimento e da equalização, empregando como adsorvente uma mistura contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$.

Para o maior tempo de contato (120min), a mistura quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$, obteve-se uma remoção da cor praticamente completa tanto para o efluente proveniente das máquina de tingimento, quanto para o efluente do tanque de equalização. Em tempos de contato de 30 e 60 minutos obteve-se com o efluente proveniente do equalizador, um percentual de eficiência em torno de 85%, enquanto que a eficiência com o efluente das máquinas de tingimento ficou perto de 100%. Isso pode ser devido a diferença de cor entre os efluentes, possivelmente o efluente proveniente do equalizador estava com uma diversidade muito

grande de corantes, como por exemplo corantes reativos, à cuba e dispersos além de pigmentos; enquanto que o efluente proveniente da máquina de tingimento estava composto com corantes reativos para tingir uma cor clara.

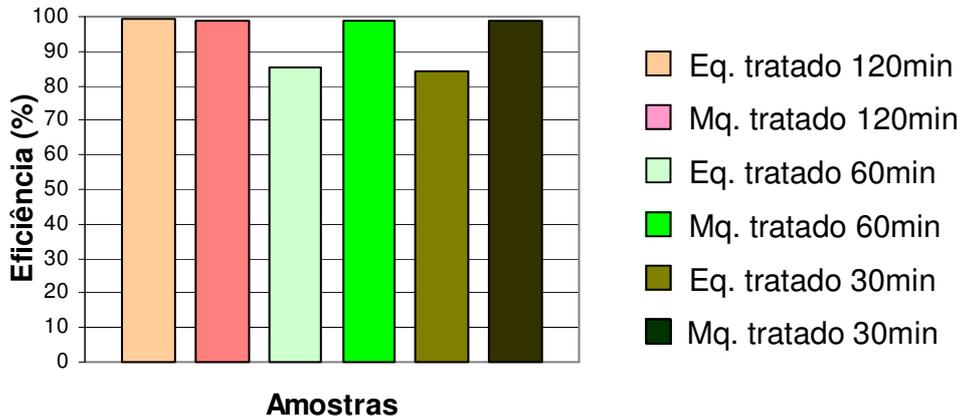


Figura 12 – Eficiência das amostras provenientes das MÁQUINAS DE TINGIMENTO e do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO que foram submetidas ao tratamento com 14,0g/L quitosana + 6,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sob agitação constante, a 50°C, em tempos variados.

As **figuras 13 a 16** mostram a variação da eficiência em função do tempo de contato para diferentes quantidades de adsorvente, mantendo-se a temperatura constante a 50°C.

A **figura 13** apresenta a variação da eficiência em função do tempo das amostras de efluente proveniente do tanque de equalização, que foram submetidas a tratamentos contendo 70% quitosana e 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; na composição do adsorvente. Observou-se maior eficiência para 2% da mistura (14,0g/L quitosana + 6,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), independente do tempo de contato do adsorvente.

O tempo de contato afetou muito pouco a eficiência na remoção do corante, pois os resultados ficaram acima dos 90% em todas as concentrações, não havendo variações significativas, como mostra a **figura 13**.

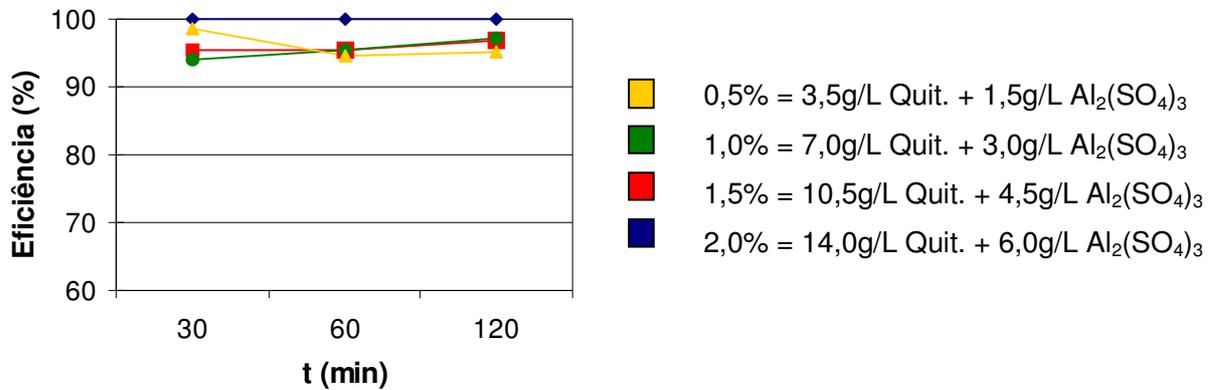


Figura 13 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C.

A **figura 14** apresenta a eficiência no tratamento das amostras provenientes das máquinas de tingimento em função do tempo de contato, que foram submetidas a tratamentos com adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$, onde se observou melhor eficiência com maior percentagem do adsorvente.

Observou-se também neste caso, que com aumento no tempo de contato para uma mesma concentração de adsorvente com o efluente pouco influenciou a eficiência de adsorção, exceto na concentração de adsorvente mais baixa, onde se observou um aumento na remoção do corante.

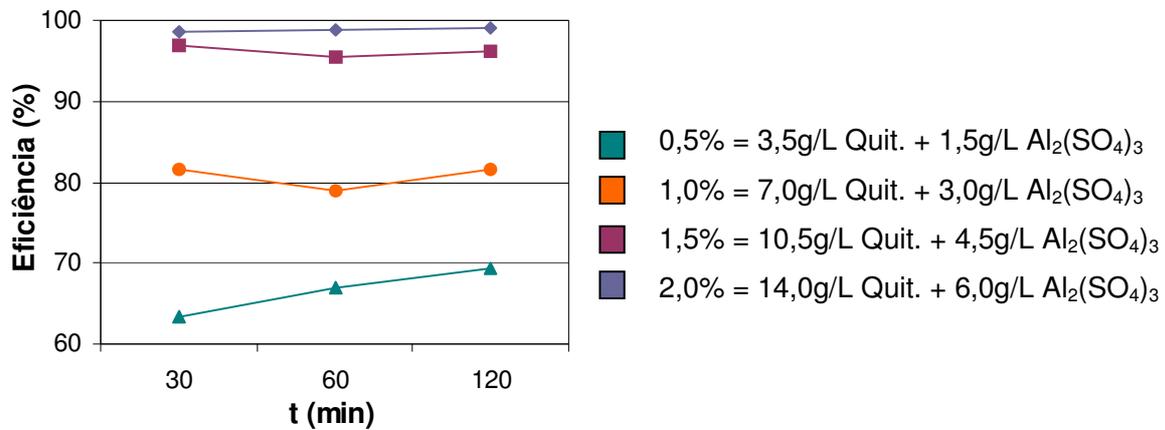


Figura 14 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente das MÁQUINAS DE TINGIMENTO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C.

A **figura 15** apresenta a variação da eficiência em função do tempo das amostras provenientes do tanque de equalização que foram submetidas ao tratamento com 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$. Após 60 minutos houve remoção praticamente completa da cor.

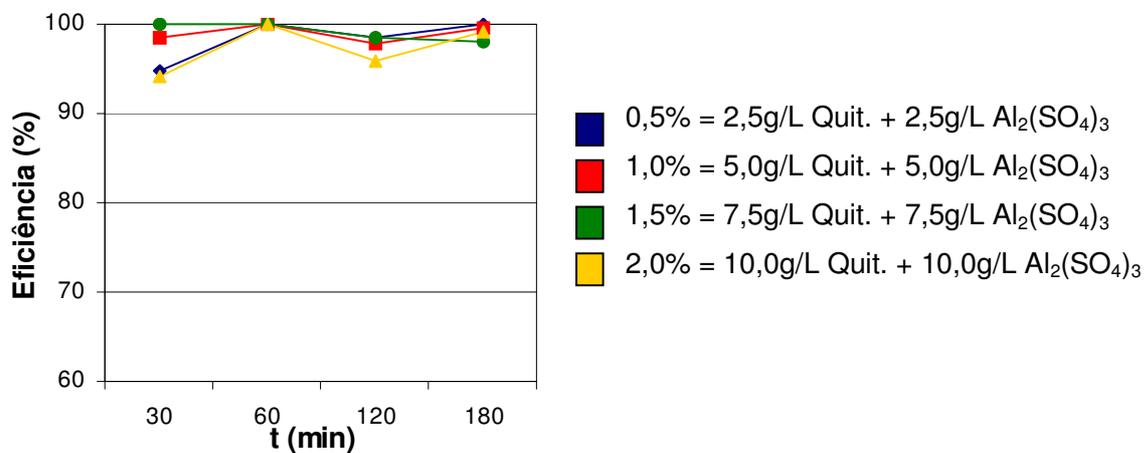


Figura 15 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO com diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C.

A **figura 16** apresenta a variação da eficiência em função do tempo de contato do efluente proveniente das máquinas de tingimento tratadas com a mistura de adsorventes,

50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Observou-se melhor eficiência com o tempo de 120 minutos de contato do adsorvente com o efluente. Comparando os gráficos das **figuras 15 e 16** observa-se que a eficiência foi maior para o efluente proveniente do tanque de equalização (**figura 15**). Todas as concentrações do adsorvente empregadas apresentaram eficiências semelhantes, sendo estas superiores a 90%, enquanto que para os ensaios provenientes das máquinas de tingimento os resultados variaram entre 70-100% (**figura 16**).

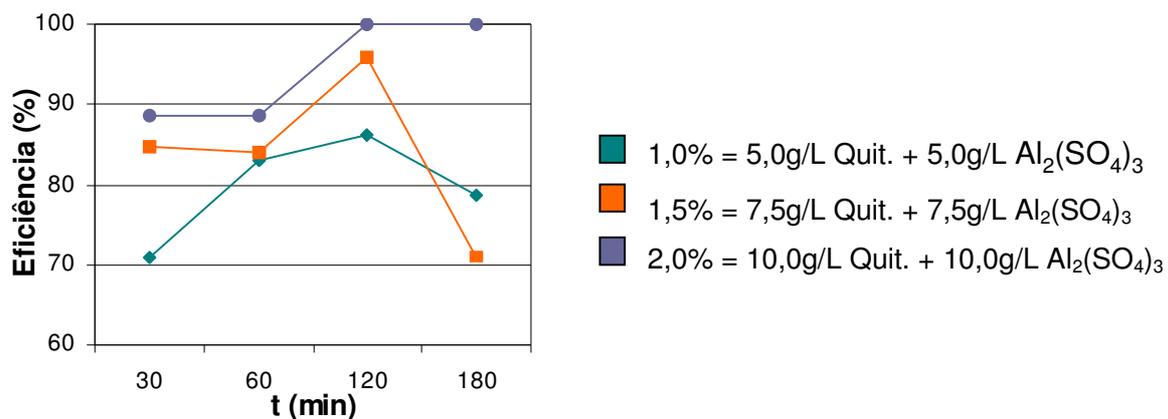


Figura 16 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente das MÁQUINAS DE TINGIMENTO, com diferentes concentrações de adsorventes contendo 50% quitosana e 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do tempo de contato, a 50°C.

As **figuras 17 e 18** mostram a variação da eficiência em função do tempo de contato do tratamento do efluente com diferentes quantidades de adsorvente, mantendo-se a temperatura constante a 40°C.

Na **figura 17** observaram-se eficiências próximas a 100% para todas as misturas com menor tempo de contato do adsorvente. As pequenas variações mostrando diminuição da eficiência se devem possivelmente a dessorção do corante.

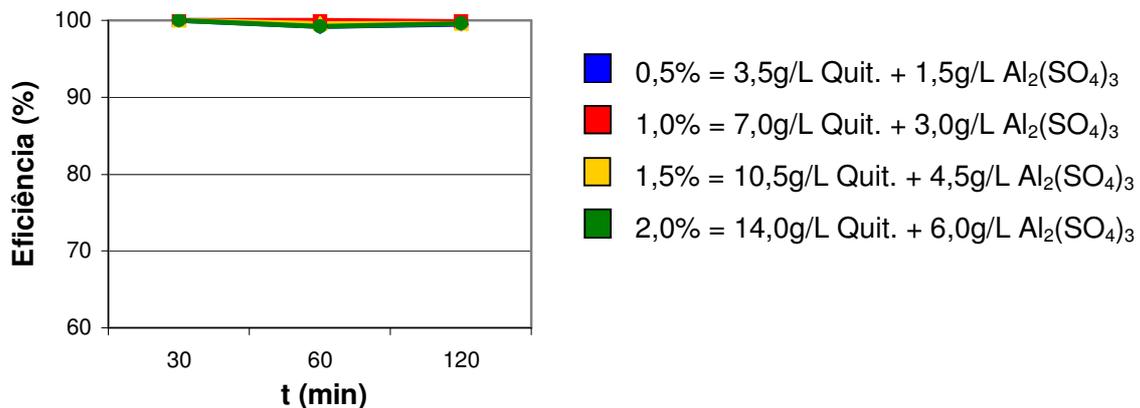


Figura 17 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 40°C.

No tratamento (**figura 18**) das amostras que foram submetidas a tratamentos contendo 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$, observou-se um comportamento semelhante ao da **figura 17**.

Comparando os gráficos das **figuras 17 e 18**, para ambas as misturas de quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$; na proporção de 70/30 e 50/50, já após 30 minutos de tratamento a remoção da cor foi acima de 99%.

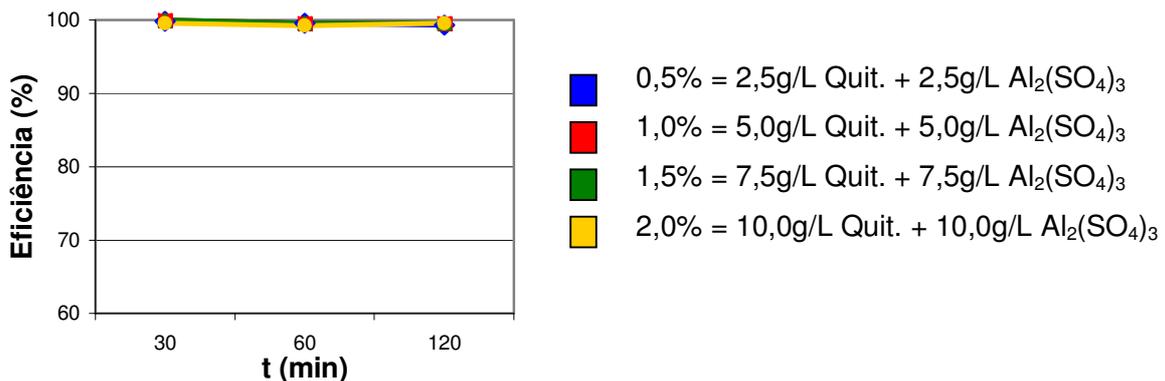


Figura 18 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 40°C.

As **figuras 19 e 20** apresentam a variação da eficiência a 30°C em função do tempo das amostras provenientes do tanque de equalização, que foram submetidas a tratamento com 70% quitosana + 30% $Al_2(SO_4)_3$ e 50% quitosana + 50% $Al_2(SO_4)_3$.

Na **figura 19** observou-se melhor eficiência das amostras tratadas ao se atingir o tempo de 60 minutos. As pequenas variações mostrando diminuição da eficiência se devem possivelmente a dessorção do corante, como também ocorre na **figura 17**.

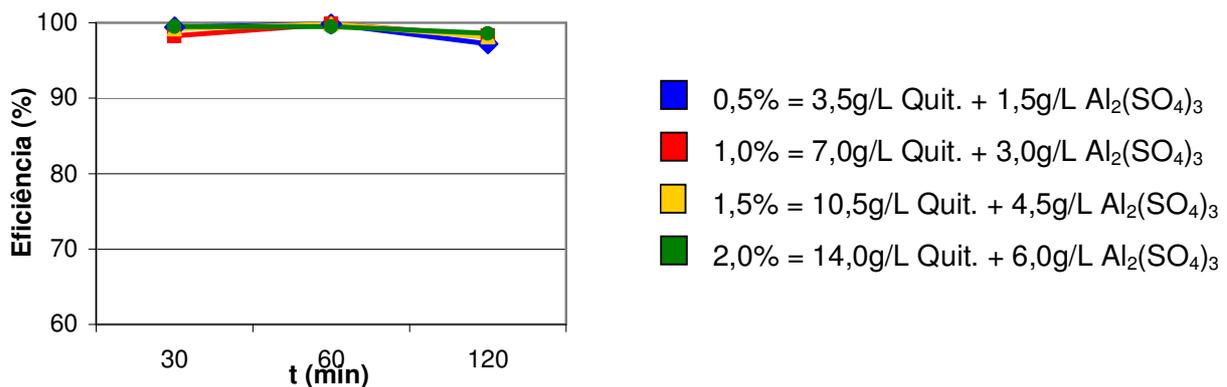


Figura 19 – Eficiência dos tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 30°C.

Na **figura 20**, observou-se pequena diferença nos tratamentos indicando que não houve diferença nos resultados. Comparando as **figuras 19 e 20**, observou-se que a eficiência é maior para as amostras que foram submetidas a tratamentos contendo 70% quitosana e 30% $Al_2(SO_4)_3$; com o tempo de 60 minutos, quando todas as amostras obtiveram acima de 99% de eficiência; após esse tempo ocorre provavelmente uma dessorção do adsorvente indicando que um tempo de contato maior não se faz necessário. Nos tratamentos contendo 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$ os resultados obtiveram o mesmo percentual de remoção do corante em tempos maiores (120 minutos).

Comparando os gráficos do efluente do tanque de equalização nas diferentes temperaturas, não se observa uma influência significativa entre 30°C e 40°C, porém a 50°C a eficiência é um pouco menor. Também os tempos de tratamento entre 30 e 120 minutos tiveram diferenças muito pequenas, não influenciando na eficiência do tratamento.

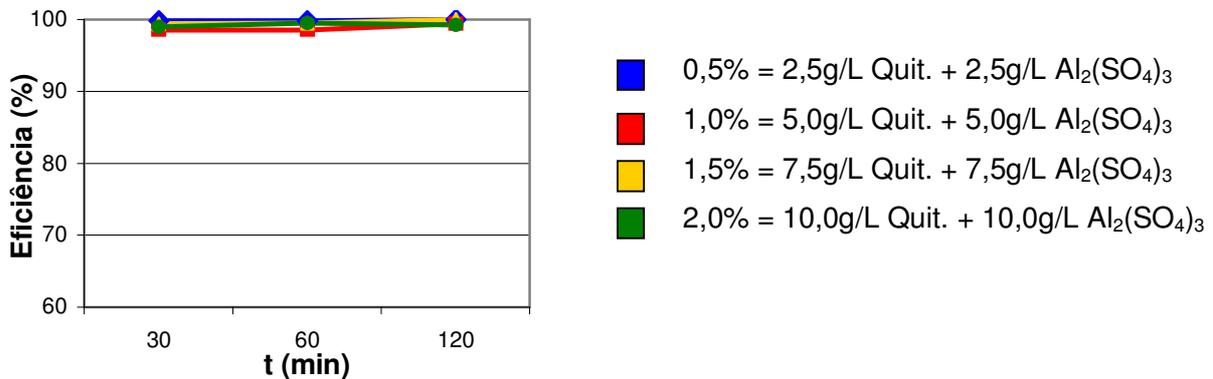


Figura 20 – Eficiência do tratamentos do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% $Al_2(SO_4)_3$, em função do tempo de contato, a 30°C.

4.2.3 Avaliação da Influência do pH na Eficiência dos Tratamentos

Os tratamentos do efluente proveniente do tanque de equalização que mostraram a melhor eficiência na remoção da cor, foram refeitos, em diferentes pHs (ácido – 4,80, neutro – 7,14 e básico – 10,61) a temperatura de 40°C em tempo de contato de 60 minutos. Esses tratamentos foram realizados, porque na indústria têxtil, durante os diversos processos de preparação, coloração e acabamento é usada uma variedade muito grande de produtos auxiliares que podem influenciar o pH. O pH do efluente que sai das máquinas varia conforme a etapa do processo de tingimento e não é o mesmo do tanque de equalização, que também difere dos outros tanques da ETE.

As **figuras 21 e 22** mostram a variação de eficiência dos tratamentos contendo 70% quitosana + 30% $Al_2(SO_4)_3$ e 50% quitosana + 50% $Al_2(SO_4)_3$ em função do pH do efluente.

Os efluentes tratados com a proporção 70/30 quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$, obtiveram bons resultados, acima de 98% de eficiência, em todos os pHs testados (**figura 21**).

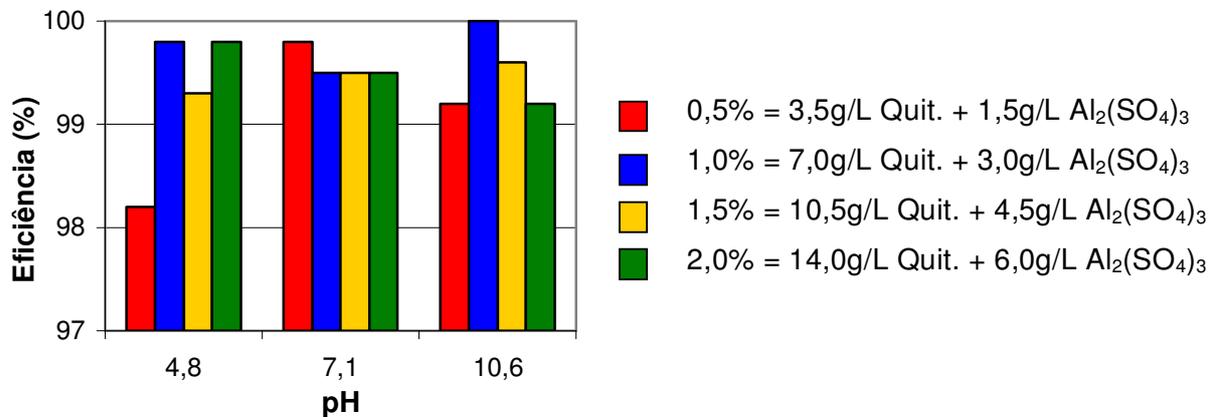


Figura 21 – Eficiência do tratamento do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% quitosana e 30% Al₂(SO₄)₃, em função do pH, por 60 minutos a 40°C.

Os efluentes tratados com a proporção 50/50 quitosana/Al₂(SO₄)₃, mostraram uma eficiência acima de 99% na remoção da cor (**figura 22**) em todos os pHs e concentrações testadas. Comparando-se com os resultados de eficiência sem ajuste de pH pode-se perceber o pH, não influencia significativamente na capacidade de adsorção do adsorvente.

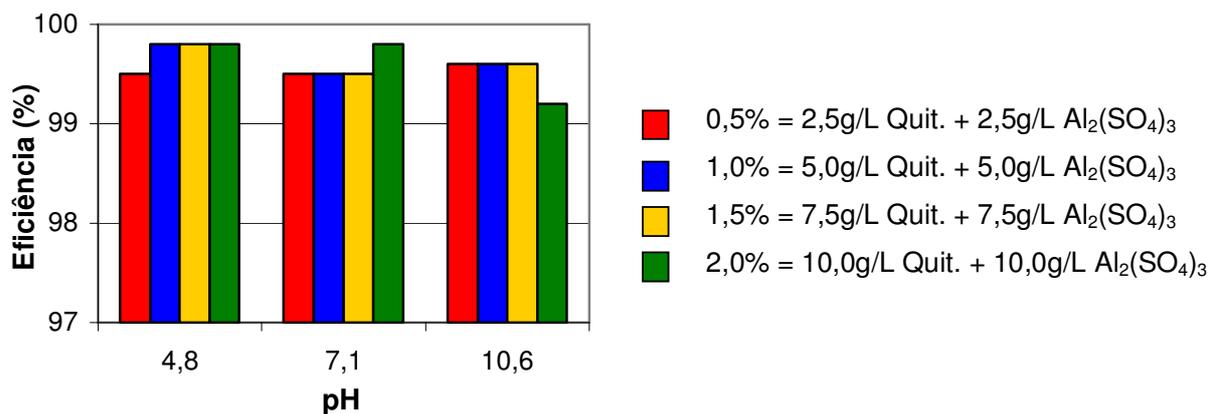


Figura 22 – Eficiência do tratamento do efluente proveniente do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO em diferentes concentrações de adsorvente contendo 50% quitosana e 50% Al₂(SO₄)₃, em função do pH, por 60 minutos, a 40°C.

4.2.4 Reutilização da Mistura Quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no Tratamento do Efluente

Estes testes foram realizados para determinar a capacidade de reutilizar a mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em tratamentos de efluentes, o que poderia reduzir os custos do tratamento. Foram realizados tratamentos em efluentes a 40°C por 60 minutos com a mesma mistura de adsorventes, até que a eficiência do tratamento caiu para aproximadamente 50%. Conforme os resultados na **tabela 4**, existem diferenças nos resultados quando há reutilização do adsorvente, mas uma reutilização por 3 vezes parece viável e diminuiriam os custos do adsorvente.

Tabela 4 – Reutilização da Mistura Quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Tratamentos	Nº de Reutilizações
1% = Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3
1% = Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2
2% = Eq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5
2% = Eq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3

4.3 Caracterização do Efluente Tratado

Os processos de beneficiamentos têxteis geram uma grande quantidade de efluente, que varia muito na sua composição, uma vez que os produtos e processos usados também variam constantemente. A caracterização é importante, pois os sais (Cl^- e SO_4^{2-}) e o metal Al^{+3} presentes no efluente podem interferir nos tingimentos posteriores. Os sais (eletrólitos) existentes no efluente reciclado, podem alterar a afinidade do corante pela fibra de algodão e a presença do sulfato de alumínio pode influenciar a resistência dos tecidos de algodão (Abdel Rehim, 2002). Os grupamentos aminas da quitosana reagem com cátions metálicos através dos elétrons do átomo de nitrogênio. Os grupos aminas são facilmente protonados em soluções ácidas, o que pode causar atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo corantes aniônicos, por isso essa quantificação torna-se importante, para o estudo do efluente. (GUIBAL, 2004)

4.3.1 Teores de Cloretos, Sulfatos e Alumínio

A **tabela 5** apresenta os dados da caracterização do efluente proveniente do tanque de equalização tratado com diferentes concentrações de adsorvente contendo 70% de quitosana + 30% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 50% quitosana + 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, onde se determinou os teores de sais (Cl^- e SO_4^{2-}) e do metal Al^{+3} .

As condições de tratamento citadas na **tabela 5** apresentaram ótimos percentuais de eficiência, e por isso foram refeitas para caracterizar o efluente tratado e posterior reutilizações nos tingimentos com e sem a correção de sal.

Nos tratamentos com maiores as concentrações de quitosana e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nas temperaturas de 30 e 50°C, foram determinadas as menores concentrações de SO_4^{2-} e de Al^{+3} . Nas outras concentrações de quitosana e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, verificou-se uma concentração maior de um dos sais ou do Al^{+3} . Os efluentes utilizados nos tratamentos foram coletados em diferentes períodos no decorrer da pesquisa. Mesmo sendo coletada sempre no tanque de equalização a composição do efluente varia no seu conteúdo, pois o efluente diferiu em função dos corantes e produtos auxiliares contidos nele no momento da coleta. Isso pode explicar a variação nas concentrações dos sais e do Al^{+3} .

A quantidade de sal determinada na caracterização dos efluentes é pequena quando comparada à quantidade de sal adicionada nos tingimentos. Para um tingimento com corante reativo a adição de sal varia de 20 a 70g/L em função do volume de banho do tingimento. Seria uma pequena economia se fosse analisado apenas um tingimento, mas em uma indústria que trabalha com grande volume de produção, haveria uma economia bem maior. Não houve diferenças nos tingimentos feitos com e sem correção de sal em laboratório, indicando que a sua correção não se fez necessário. Contudo na indústria, o reuso do efluente tratado com sal em sua composição faria com que uma quantidade menor de sal fosse usada nos tingimentos.

Tabela 5 - Caracterização do Efluente proveniente da Equalização Após o Tratamento

Amostra de Efluente Tratado	Cl ⁻ (g/L)	SO ₄ ⁻² (g/g)	Al ⁺³ (mg/L)
3,5g/L Quit. + 1,5g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 2h – 50 °C	0,85	0,0003	0,06
7,0g/L Quit. + 3,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 1h – 50 °C	0,59	0,0007	0,12
10,5g/L Quit. + 4,5g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 2h – 50 °C	0,53	0,0006	0,14
14,0g/L Quit. + 6,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 30min – 50 °C	0,52	0,0006	0,04
14,0g/L Quit. + 6,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 2h – 50 °C	0,54	0,0006	0,05
10,0g/L Quit. + 10,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 1h – 40 °C	0,31	0,0012	0,17
14,0g/L Quit. + 6,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 1h – 40 °C	0,33	0,0006	0,13
10,0g/L Quit. + 10,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 1h – 30 °C	0,56	0,0011	0,18
14,0g/L Quit. + 6,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ – 1h – 30 °C	0,55	0,0005	0,06

4.3.2 Análises de DBO e DQO

As análises de DBO (quantidade de oxigênio necessária para oxidar biologicamente a matéria orgânica) e DQO (quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica) foram realizadas para determinar o conteúdo de matéria orgânica de efluentes tratados e não tratados. A DQO em um despejo é, em geral, mais alta que a DBO, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos pode ser oxidado por via química do que por via biológica.

A **tabela 6** apresenta os resultados dos ensaios de DBO e DQO do efluente proveniente do tanque de equalização tratado com 1g/L quitosana e 1g/L Al₂(SO₄)₃ durante 30 minutos a 40 °C. Esse tratamento foi escolhido por apresentar eficiência na remoção da cor de 100% no menor tempo de contato.

O tratamento do efluente não mostrou a mesma relação nos valores de DQO/DBO entre o efluente tratado e não tratado, deve-se considerar que substâncias não iônicas presentes no efluente como dispersantes, surfactantes, provavelmente não adsorvem. Comparando com a indústria, a diferença de DQO do efluente de entrada no tanque de equalização é bem maior que a do efluente a ser despejado no rio. No ensaio de DBO os resultados foram muito promissores, pois na indústria, após o efluente ter passado pelo tanque biológico geralmente não se conseguem valores menores que 15,0mg/L. Uma

relação DQO/DBO muito alta, indica a presença de matéria orgânica não biodegradável. O efluente do tratamento com baixa DBO, a DQO será reduzida apenas parcialmente no que corresponde a sua parte biodegradável. Parte da matéria orgânica não-biodegradável, poderá ser removida por floculação que normalmente ocorre nos tratamentos biológicos. A matéria não-biodegradável em solução, praticamente não será atacada. (Braile, 1979)

Tabela 6 – Análises de DBO e DQO

Amostra Efluente	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)
Não Tratado	190,0	864,0
Tratado	12,0	553,0

4.4 Processos de Reutilização do Efluente Tratado no Beneficiamento de Algodão

4.4.1. Reutilização em Processos de Preparação como Purga e Alveamento

Esses processos são utilizados para preparar os fios ou tecidos de algodão para o tingimento, conferindo hidrofiliidade ao material que vai ser tinto.

Com os efluentes tratados que obtiveram melhores índices de eficiência, realizaram-se processos de purga, alveamento e alveamento e com branqueador ótico para artigos tintos, ou apenas branco, em tecidos planos de algodão. O grau de branco conforme Berger foi determinado através de medições em aparelho Hunter Lab - Labscan XE e espectrofotômetro de remissão Mathis OPTRONIK.

Foi feito um comparativo entre o uso de efluente reutilizado e água da indústria, para cada tipo de processo. A água da indústria tem os seguintes parâmetros para os processos de produção: Cloreto-12,0 mg/L; Sulfato-20,0 mg/L; Cloro livre-0,12 mg/L; Nitrato-68 mg/L; Ferro total-0,14mg/L; Alumínio-0,023 mg/L; Dureza-14,0 mg/L; pH-7,0.

A purga tem por finalidade eliminar substâncias cerosas, gordurosas e sujidades que estão presentes nos tecidos de algodão, mediante o emprego de produtos alcalinos, detergentes e/ou enzimas. São mais usadas na preparação dos fios ou tecidos de algodão, quando a cor que se quer obter é de tonalidade média ou escura não necessitando que o tecido que será tingido esteja branco, as **figuras 23 a 25** mostram os resultados.

O alveijamento tem por objetivo eliminar ceras, graxas, sujidades e a pigmentação amarelada das fibras de algodão a fim de prepará-lo para os tingimentos subseqüentes. Existem muitos tipos de produtos usados para efetuar alveijamento, como clorito de sódio, hipoclorito de sódio. O processo mais empregado nas indústrias, utiliza água oxigenada a temperatura de 105°C durante 30 minutos junto com produtos auxiliares como dispersantes, complexantes e estabilizantes. Usa-se o alveijamento como preparação para tingimento, quando os tingimentos que se desejam de são cores claras. Os resultados referentes à utilização de efluentes tratados no alveijamento são apresentados na **figura 23**.

4.4.2 Alveijamento com Branqueador Ótico

O alveijamento com branqueador ótico se realiza para obter artigos brancos, como mostra a **figura 23**. Usam-se os mesmos produtos auxiliares do alveijamento e se incorpora um alvejante ótico a temperatura de 105°C por 30 minutos. Trata-se portanto de um alveijamento ótico da fibra.

A **figura 23** apresenta as amostras de tecido de algodão cru, nas quais foram efetuados pré-tratamentos (purgas e alveijamento) e alveijamento com branqueador ótico, medidos em aparelho Hunter Lab - Labscan XE, utilizando-se água destilada e efluente reciclado, o qual foi tratado com mistura de quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$ na proporção 70/30 e 50/50, a 50°C por 2 horas. Os resultados encontrados no gráfico foram bastante distintos, porque cada pré-tratamento é feito separadamente com água destilada e efluente tratado, e tem valores de grau de Berger diferentes.

Nas purgas, os resultados entre o tratamento com água industrial e com efluente reciclado variaram em torno de 25%, sendo a purga rápida e a purga enzimática obtiveram os melhores resultados. No alveijamento a maior variação foi 15% e no alveijamento com branco ótico foi de 11%. Portanto podemos indicar os processos de pré-tratamento e alveijamento com branqueador ótico, purga rápida e enzimática para alguns efluentes reciclados, dependendo da temperatura, do tempo de contato e das concentrações de adsorvente utilizados.

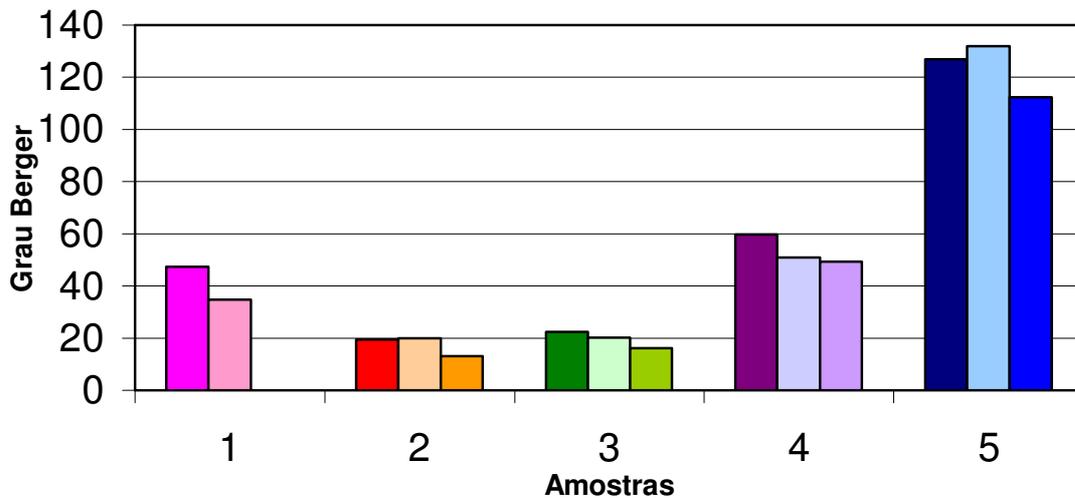


Figura 23 – Grau de Branco, para diferentes processos de Purga, Alvejamento e Alvejamento com branqueador ótico utilizando banho com efluente tratado a 50°C por 2 horas.

Amostra 1: Purga Alcalina

■ Água Destilada
■ Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L Al₂(SO₄)₃

Amostra 2: Purga Enzimática

■ Água Destilada
■ Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L Al₂(SO₄)₃
■ Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L Al₂(SO₄)₃

Amostra 3: Purga Rápida

■ Água Destilada
■ Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L Al₂(SO₄)₃
■ Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L Al₂(SO₄)₃

Amostra 4: Alvejamento

■ Água Destilada
■ Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L Al₂(SO₄)₃
■ Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L Al₂(SO₄)₃

Amostra 5: Alvej. com Branco Ótico

■ Água Destilada
■ Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L Al₂(SO₄)₃
■ Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L Al₂(SO₄)₃

A **figura 24** apresenta os resultados obtidos para as amostras de tecido de algodão cru que foram submetidas à purga enzimática, utilizando-se água industrial e efluente tratado com mistura de quitosana/Al₂(SO₄)₃ em diferentes tempos e concentrações

a 40°C. A purga feita com efluente tratado apresentou resultados com grau de Berger de 13-20% inferiores aos resultados obtidos com água industrial. A maioria das indústrias têxteis aceita até 5% na diferença do Grau de Berger entre o padrão e os tecidos testados, neste caso a purga realizada com efluente tratado não é indicada para escala industrial.

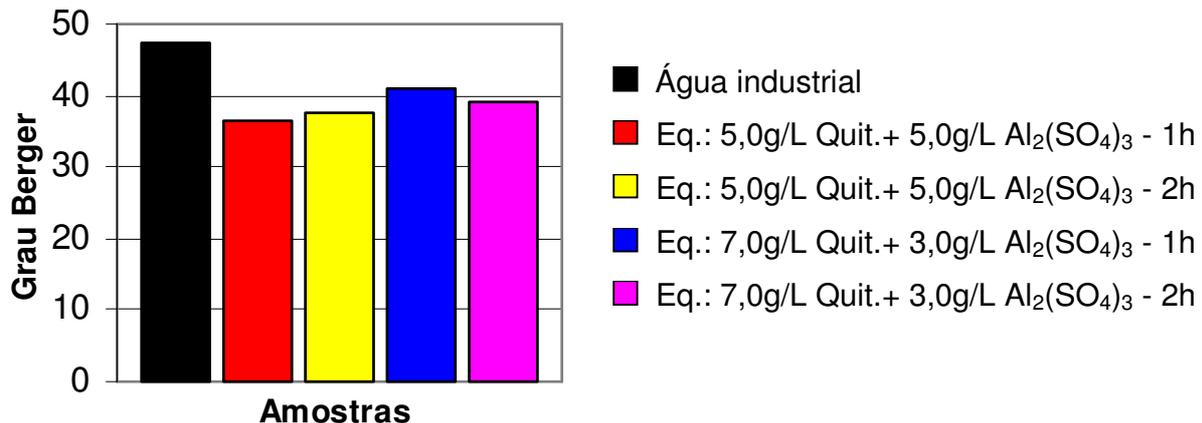


Figura 24 - Grau de Branco para Purga Enzimática utilizando banho com efluente tratado em diferentes tempos e concentrações de adsorvente, a 40°C.

A **figura 25** apresenta os resultados purga rápida, alcalina e enzimática, em tecidos de algodão cru, utilizando-se água industrial e efluente tratado com mistura de quitosana/Al₂(SO₄)₃ em diferentes tempos e concentrações a 30°C. Os melhores resultados foram obtidos na purga rápida onde o grau de branco ficou entre 3% e 7%, abaixo do valor obtido com água industrial. Na purga alcalina, tomando o tratamento com água industrial como padrão, o grau de branco ficou, dependendo do tratamento entre 5% e 34,4%, abaixo da expectativa. Na purga enzimática, a utilização de efluente tratado resultou numa redução de grau de branco entre 8% e 11%. Com base nos resultados podemos indicar a purga rápida e a enzimática para serem realizadas com efluente reciclado, pois ambas possuem grau de branco a 5% em relação ao padrão com alguns efluentes testados. Essas diferenças nos resultados podem nos indicar a presença de produtos químicos auxiliares existentes nos efluentes tratados. Esses produtos auxiliares podem interferir no tratamento do tecido, não se obtendo o grau de branco desejado.

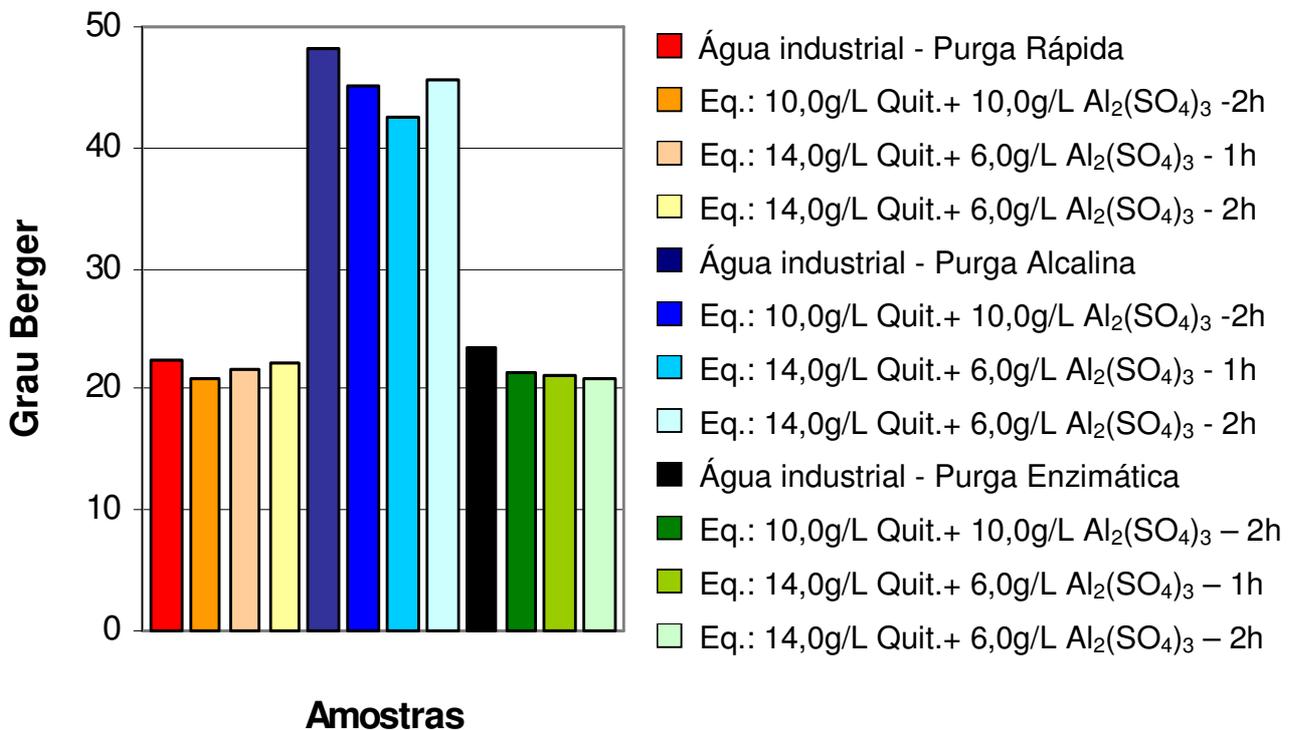


Figura 25 - Grau de Branco para Purgas Rápida, Alcalina e Enzimática utilizando banho com efluente tratado em diferentes tempos e concentrações de adsorvente, a 30 °C.

4.4.3 Tingimento com Efluente Tratado

4.4.3.1 Determinação do Esgotamento do Banho de Tingimento

Com essa determinação consegue-se avaliar o percentual de corante que adsorveu na fibra de algodão, comparando o esgotamento do tingimento da cor com água industrial e com efluente reutilizado.

Após o tratamento do efluente este foi reutilizado para preparar diferentes banhos de tingimento para reproduzir cores e condições adotadas no processo industrial. As **figuras 26 a 28** mostram a porcentagem de esgotamento dos tingimentos das amostras com efluente tratado e não tratado, utilizando sempre a mesma quantidade de sal para todos os efluentes em uma mesma receita. Observa-se um ligeiro aumento do esgotamento do banho

quando as amostras foram tingidas com efluente reciclado. Obteve-se ainda um maior esgotamento para todos os tingimentos com o efluente tratado.

A **figura 26** apresenta as amostras do banho de tingimento de tecido de algodão com uma cor de intensidade média (cor alaranjada - vermelho Remazol RR 0,078%, alaranjado Remazol RR 0,50% e amarelo Remazol RR 0,03%), utilizando-se água industrial e efluente reciclado, o qual foi tratado com uma mistura de quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, na proporção 70%/30%, variando-se o tempo de contato, onde se observou independência dos resultados com a origem da água utilizada no banho de tingimento.

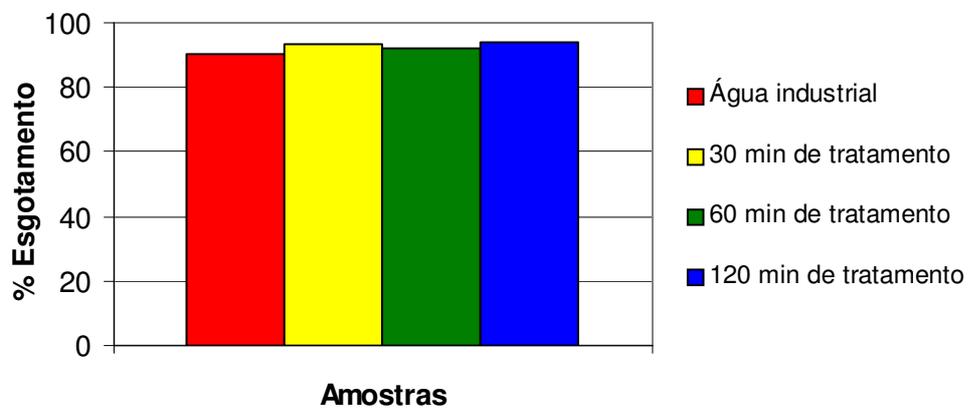


Figura 26 – Esgotamento do tingimento com efluente proveniente da MÁQUINA DE TINGIMENTO tratado com 14,0g/L de Quitosana + 6,0g/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50°C.

A **figura 27** apresenta as amostras do banho de tingimento de tecido de algodão com uma cor com intensidade clara (cor rosa - vermelho Remazol RR 0,017%, amarelo Remazol 4GL 0,0017% e azul Remazol BB 0,0011%), utilizando-se água industrial e efluente reciclado, o qual foi tratado com mistura de quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na proporção 50/50 variando-se o tempo de contato. Observou-se um esgotamento 20% maior comparado com água industrial.

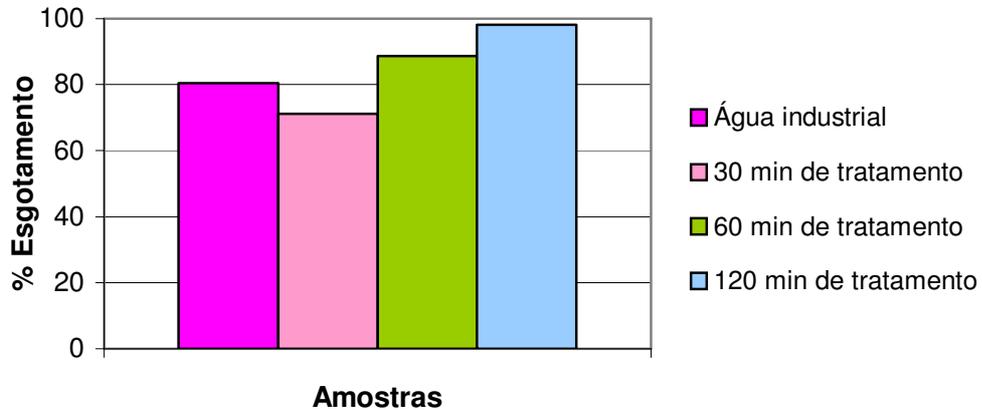


Figura 27 - Esgotamento do tingimento com efluente proveniente da EQUALIZAÇÃO tratado com 10,0g/L de Quitosana + 10,0g/L de $Al_2(SO_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50°C.

A **figura 28** apresenta o esgotamento do banho de tingimento de tecido de algodão com uma cor com intensidade escura (verde escuro - azul marinho Levafix EBNA 1,77% e amarelo Remazol 3RS 2,30%), utilizando-se água industrial e efluente reciclado, o qual foi tratado com mistura de quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$ na proporção 70/30, variando-se o tempo de contato. O melhor resultado do percentual de esgotamento neste tingimento, foi com o efluente tratado no tempo de contato de 120 minutos, pois apresenta resultado semelhante ao esgotamento do banho de tingimento do tecido em que foi utilizada água industrial. Nos outros tempos de contato o esgotamento do banho de tingimento foi maior, isso pode ser explicado pela presença de eletrólitos no efluente aumentando a afinidade do corante pela fibra de algodão. Entretanto os valores estão muito próximos como pode ser observado na **figura 28**.

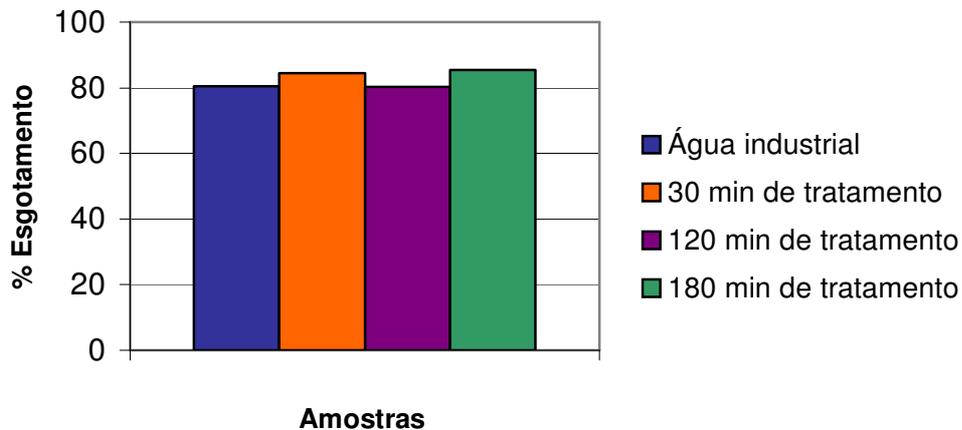


Figura 28 – Esgotamento do tingimento com efluente proveniente do tanque de EQUALIZAÇÃO tratado com 10,5g/L de Quitosana + 4,5g/L de $Al_2(SO_4)_3$, em diferentes tempos de contato a 50 °C.

As **figuras 29 a 31** apresentam o esgotamento do banho de tingimento de tecido de algodão com e sem correção de sais. Os efluentes foram tratados com a mistura quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$ na proporção 70/30 e 50/50 a 30 e 40 °C, variando-se o tempo de contato. A correção de sal é importante, pois a concentração de sal no banho de tingimento pode interferir na cor do tecido tinto, uma vez que a presença de eletrólito existente no efluente tratado favorece a adsorção de corantes no tecido e aumenta o esgotamento. Por outro lado, a possibilidade de ajustar o teor de sais no tingimento adicionando menor quantidade, significa economia no processo.

A **figura 29**, mostra o esgotamento do banho no tingimento de uma cor de intensidade escura (cor azul escuro – amarelo Remazol RR 0,05% e azul Remazol RN 1,9%) em que os tecidos utilizados foram pré-tratados com purga alcalina utilizando efluente reciclado. O tingimento foi realizado com os mesmos efluentes reciclados que foram utilizados para a purga destes tecidos. Os melhores resultados foram obtidos com a proporção 50/50 de quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$ com maior tempo de contato (2 horas). A correção de sais não interferiu nos resultados obtidos, como pode ser observado nas **figuras 29 a 31**.

A quantidade de sais da receita de tingimento foi usada integralmente em um tingimento e, em outro utilizando a mesma quantidade de corantes reduziu-se essa quantia

através da subtração dos valores dos sais encontrados na caracterização para aquele efluente tratado em relação à receita de tingimento usada.

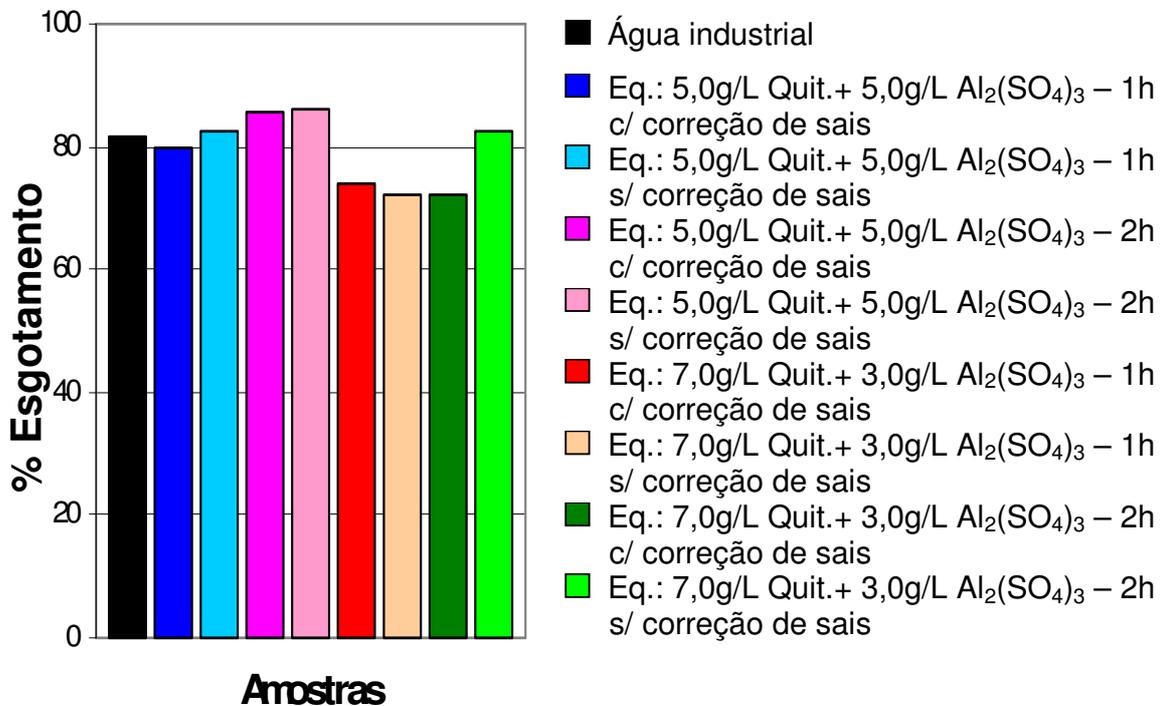


Figura 29 - Esgotamento nos tingimentos com efluentes provenientes do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO, em função do tempo de contato, concentração e correção de sais, a 40°C.

A **figura 30** apresenta o esgotamento do banho nos tingimentos dos tecidos de algodão de uma cor de intensidade escura (cor marrom – vermelho Remazol RR 0,47%, azul Remazol RR 0,16% e amarelo Remazol 3RS 2,08%), com e sem correção de sal. Os tecidos foram antes submetidos a uma purga enzimática com o mesmo efluente tratado com mistura de quitosana/Al₂(SO₄)₃ na proporção 70/30, variando-se o tempo de contato.

Observou-se um ligeiro aumento do esgotamento do corante no banho para as amostras tintas com efluente reciclado, obtendo-se maior esgotamento para o efluente tratado com maior tempo de contato e com correção de sal em todos os tingimentos.

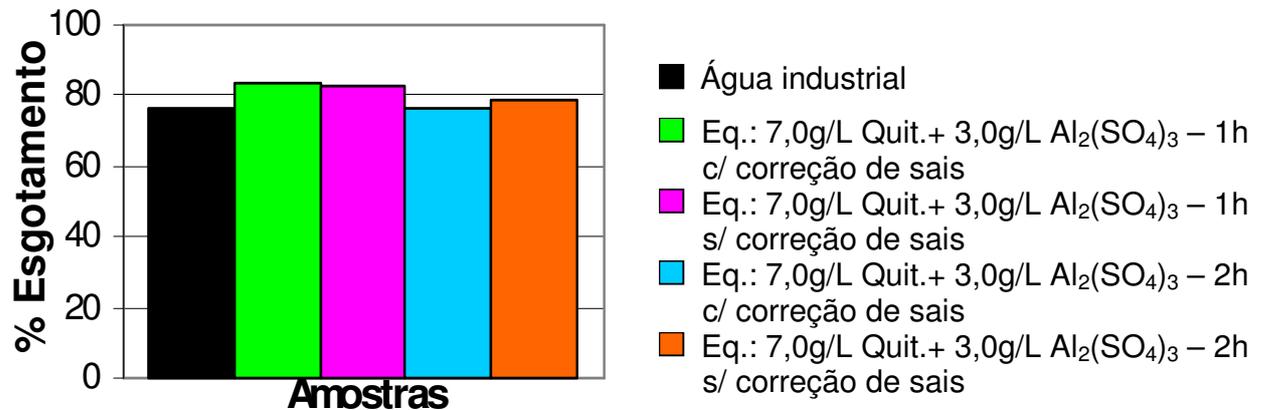


Figura 30 - Esgotamento nos tingimentos com efluentes provenientes do TANQUE DE EQUALIZAÇÃO, em função do tempo de contato, concentração e correção de sais, a 30°C.

A **figura 31** apresenta o esgotamento das amostras do banho de tingimento dos tecidos de algodão que foram submetidas ao tingimento de uma cor com intensidade média (cor rosa média - vermelho Remazol RR 0,13% e alaranjado Remazol RR 0,01%) com e sem correção de sal, utilizando-se água industrial e efluente reciclado, o qual foi tratado com mistura de quitosana/Al₂(SO₄)₃ na proporção 70/30, variando-se o tempo de contato. Observou-se que todas as amostras apresentaram resultados semelhantes ao esgotamento do banho feito com água industrial e que a correção de sal não interferiu nos resultados.

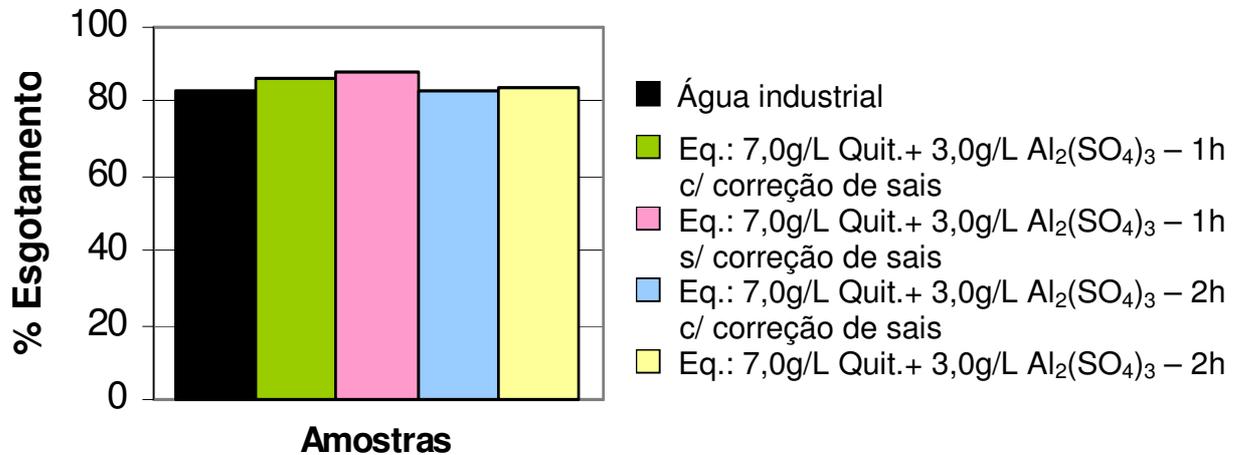


Figura 31 –Esgotamento em função do tempo de contato e correção de sais do tratamento do efluente proveniente DO TANQUE DE EQUALIZAÇÃO tratado com 7,0g/L de Quitosana + 3,0g/L de Al₂(SO₄)₃, a 30°C.

4.4.3.2 Determinação de K/S e ΔE dos Tecidos Tintos com Efluente Reutilizado

Nas indústrias têxteis quando uma cor é produzida pela primeira vez, é considerado padrão para todos os tingimentos posteriores desta mesma cor, e esses tingimentos devem ter valores idênticos de K/S (intensidade de cor) e mínima ΔE (diferença de cor residual) para sua liberação. Caso contrário esta cor não será aprovada em termos de reprodutibilidade pela empresa e deverá ser tingida novamente. Esse procedimento é necessário porque muitas vezes, por exemplo, uma toalha de banho de uma determinada cor não é tingida juntamente com a toalha de rosto, mas posteriormente elas farão parte de um mesmo conjunto de toalhas. É imprescindível que todas as peças do mesmo conjunto estejam com a mesma tonalidade de cor.

O valor de ΔE necessário para ser aprovado pela maioria das empresas, para a liberação de uma cor no processo de tingimento varia entre 0,3-1, e os valores de K/S podem ter uma variação máxima de 2,5%. Em muitas indústrias só há a liberação de um produto para a confecção após os resultados dessas medidas.

Os valores de K/S e ΔE obtidos, demonstraram que a reutilização dos efluentes provenientes da equalização apresentou melhores resultados que a reutilização dos

efluentes da máquina de tingimento. Quanto maior o tempo de contato no tratamento do efluente e quanto maior a concentração de quitosana e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no tratamento, melhores os resultados de tingimento obtidos. Observou-se a mesma tendência em todos os tratamentos realizados, conforme mostram as **tabelas 7 a 21**. Alguns valores de K/S e ΔE ficaram muito distantes do que a maioria das indústrias aceitaria para liberação de uma cor quando comparados com o tingimento feito com água industrial. A presença de sal e produtos auxiliares no efluente, fez com que houvesse maior adsorção do corante no tecido resultando em valores de K/S e ΔE bem distintos do tingimento feito com água industrial.

A **tabela 9** apresenta os valores de K/S e ΔE para o tingimento da cor alaranjada (média). Foram utilizados efluentes reciclados, tratados com diferentes concentrações de quitosana e mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Esses tingimentos foram efetuados com efluentes coletados em dias diferentes e os tingimentos também foram realizados em duas etapas, por isso aparecem na tabela dois tingimentos feitos com água industrial. Esse teste foi realizado como comparativo para avaliação dos resultados do tingimento de uma mesma cor. Os resultados de K/S e ΔE apresentaram valores semelhantes para os dois tingimentos.

Os resultados em negrito indicam valores que seriam aprovados pela maioria das empresas para a liberação de uma cor no processo de tingimento.

Nas **tabelas 18 a 21**, os tingimentos foram efetuados com e sem correção de sais, com tecidos que foram pré-tratados (purgas enzimática e alcalina) com efluente reciclado.

Esses procedimentos foram realizados para avaliar a possibilidade de uso da água reciclada para o pré-tratamento e logo após, para o tingimento. Utilizou-se o mesmo tecido de algodão e efluente tratado com as mesmas concentrações de adsorvente, temperatura e tempo de contato para fazer o pré-tratamento e após o tingimento. Verificou-se através das **tabelas 18 a 21**, que a maioria dos resultados não correspondem referente aos valores de K/S e ΔE , que muitas das indústrias aceitariam para liberação de uma cor.

O pré-tratamento e o tingimento feitos com o mesmo efluente para o mesmo tecido, não produziram bons resultados, não sendo indicado este procedimento. O efluente tratado deve ser usado somente no pré-tratamento ou no tingimento, e não nos dois processos em que envolve o mesmo tecido.

4.4.3.3 Avaliação da Solidez dos Tecidos Tintos com Efluente Tratado

Os ensaios de solidez são realizados para avaliar o quanto o corante fixou no tecido e se essa cor é sólida. Sempre que se produz uma nova cor na indústria têxtil, são feitos vários testes de solidez para determinar se a cor tem solidez. Se os testes não tiverem os valores que a maioria das indústrias têxteis aceita, que são entre 3,0-5,0, essa cor será refeita utilizando novos corantes.

A solidez foi avaliada em Cabine Tech Color Textor; com escala cinza AATCC 9 “step chromatic transference scale”.

4.4.3.3.1 Solidez a Lavagem

As notas dos ensaios de solidez a lavagem obtiveram valores entre 4,0-5,0 para os tingimentos com água industrial e com efluente tratado (**tabelas 7 a 21**). Os valores estavam dentro dos limites para liberação de cor na maioria das indústrias têxteis.

4.4.3.3.2 Solidez a Fricção

As notas dos ensaios de solidez à fricção obtiveram valores entre 2,5-5,0 para os tingimentos com água industrial e com efluente tratado (**tabelas 7 a 21**). A nota 2,5 em alguns ensaios indica que esse tecido deveria retornar ao setor de beneficiamento e passar por mais lavagens para a retirada de todo o corante hidrolisado ainda na fibra.

4.4.3.3.3 Solidez ao Suor

Obtiveram-se valores entre 3,5-5,0 para o suor básico nos tingimentos com água industrial e com efluente tratado (**tabelas 15 a 21**). Os resultados estavam dentro dos limites para liberação de cor na maioria das indústrias têxteis.

Obtiveram-se valores de 4,0-5,0 para o suor ácido nos tingimentos com água industrial e com efluente tratado (**tabelas 15 a 21**). Os resultados estavam dentro dos limites para liberação de cor na maioria das indústrias têxteis.

Conforme as **tabelas 7 a 21**, os testes de solidez dos 16 tingimentos feitos por processo de esgotamento em escala laboratorial, e seguindo as mesmas receitas usadas na indústria, obtiveram resultados de solidez, adequados para a liberação.

A **tabela 9** apresenta os resultados dos ensaios de solidez para o tingimento da cor alaranjada (média) em que foram utilizados os efluentes reciclados em diferentes concentrações de quitosana e mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Esses tingimentos foram efetuados com efluentes coletados em dias diferentes e os tingimentos foram realizados em duas etapas, por isso aparecem na tabela dois tingimentos feitos com água industrial. Esse teste foi realizado como comparativo para avaliação dos resultados do tingimento de uma mesma cor.

Tabela 7 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor verde (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	0,98		4,5	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. - 1 h - 50°C	0,74	2,58	4,0	4,5
Eq.: 15,0g/L Quit. - 1 h - 50°C	0,84	1,13	4,0	4,5
Eq.: 20,0g/L Quit. - 1 h - 50°C	0,82	1,23	5,0	5,0

Tabela 8 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor azul marinho (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	16,25		5,0	3,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - 3 h - 50°C	18,82	3,17	5,0	2,5
Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - 3 h - 50°C	18,06	3,18	4,5	2,5
Eq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - 3 h - 50°C	17,96	3,04	4,5	3,0

Tabela 9 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor alaranjada (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	4,72		5,0	4,5
Eq.: 10,0g/L Quit. - 30 min - 50°C	4,12	0,85	5,0	4,5
Eq.: 15,0g/L Quit. - 30 min - 50°C	4,06	0,83	5,0	4,5
Eq.: 10,0g/L Quit. - 4 h - 50°C	4,01	1,16	5,0	4,5
Eq.: 15,0g/L Quit. - 4 h - 50°C	3,93	1,18	5,0	4,5
Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50°C	4,31	0,18	5,0	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 30 min - 50°C	4,20	0,83	5,0	4,5
Eq.: 7,0/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50°C	4,38	0,16	5,0	4,5
Eq.: 10,5g/L Quit. + 4,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50°C	4,28	0,07	5,0	4,5
Água Industrial	3,16		5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. - 4 h - 50°C	2,82	0,92	5,0	4,5
Eq.: 20,0g/L Quit. - 1 h - 50°C	2,70	1,16	5,0	4,5
Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 2 h - 50°C	3,12	0,10	5,0	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit.+ 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 2 h - 50°C	3,35	1,06	5,0	4,0
Eq.: 10,5g/L Quit. + 4,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 2 h - 50°C	2,79	0,91	5,0	4,5
Eq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 30 min - 50°C	3,11	0,17	5,0	4,5
Eq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50°C	3,44	0,57	5,0	4,0
Eq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 2h - 50°C	3,13	0,19	5,0	4,0
Mq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 30 min - 50°C	3,29	0,24	5,0	4,0
Mq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50°C	3,51	0,59	5,0	4,5
Mq.: 14,0g/L Quit. + 6,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 3 h - 50°C	3,47	0,57	5,0	4,0

Tabela 10 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor lilás (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	1,09		5,0	4,5
Eq.: 15,0g/L Quit. - 2 h - 50 °C	0,92	2,44	5,0	4,5
Eq.: 20,0g/L Quit. - 2 h - 50 °C	0,91	2,40	5,0	4,5

Tabela 11 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor amarela (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	4,32		5,0	4,5
Eq.: 2,5g/L Quit. + 2,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 3 h - 50 °C	5,01	1,34	4,5	4,0
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 3 h - 50 °C	4,66	0,96	4,5	4,5
Mq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 3 h - 50 °C	5,03	1,05	5,0	4,0
Mq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 3 h - 50 °C	4,27	0,94	4,5	4,0

Tabela 12 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem com a cor azul (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem
Água Industrial	1,32		5,0
Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50 °C	1,18	0,78	5,0
Mq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 1 h - 50 °C	0,89	3,02	4,5

Tabela 13 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor mostarda (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	3,15		5,0	4,5
Eq.: 2,5g/L Quit. + 2,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	2,75	1,46	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	2,84	0,54	5,0	4,5
Mq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	3,19	0,58	4,5	4,0
Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	2,33	2,90	5,0	4,5
Mq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	3,26	0,45	4,0	4,5
Eq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ – 2 h - 50 °C	2,80	1,01	5,0	4,0

Tabela 14 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem e a fricção com a cor verde (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	A lavagem	A fricção
Água Industrial	9,91		4,5	3,5
Eq.: 5,0g/L Quit. – 30 min - 50 °C	10,71	0,70	4,5	3,5
Eq.: 10,0g/L Quit. – 3 h - 50 °C	10,29	0,37	4,5	3,0
Eq.: 15,0g/L Quit. – 3 h - 50 °C	10,74	0,72	4,5	3,5
Eq.: 20,0g/L Quit. - 3 h - 50 °C	10,75	0,83	4,5	3,5
Eq.: 20,0g/L Quit. – 4 h - 50 °C	9,74	2,91	4,5	3,0
Eq.: 3,5g/L Quit. + 1,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 30 min – 50 °C	10,49	0,95	4,5	3,0
Eq.: 10,5g/L Quit. + 4,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ - 30min –50 °C	10,44	1,04	4,5	3,0

Tabela 15 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor rosa (clara)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	0,13		5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 50°C	0,10	2,70	5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 50°C	0,09	1,94	5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 50°C	0,01	2,56	5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 50°C	0,06	4,00	5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 50°C	0,07	3,39	5,0	5,0	5,0	5,0

Tabela 16 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor amarela (clara)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	1,09		5,0	5,0	5,0	5,0
Eq.: 2,5g/L Quit. + 2,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 50°C	0,96	1,20	5,0	5,0	5,0	5,0
Mq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 50°C	0,06	2,13	5,0	5,0	5,0	5,0
Mq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 50°C	1,02	0,60	5,0	5,0	5,0	5,0
Mq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 50°C	1,13	0,13	5,0	5,0	5,0	5,0

Tabela 17 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suor com a cor vermelha (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	12,60		4,5	4,5	4,5	4,0
Eq.: 2,5g/L Quit. + 2,5g/L $Al_2(SO_4)_3$	12,06	0,34	5,0	5,0	4,5	3,5
30min - 50°C						
Mq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$	14,17	1,00	5,0	5,0	4,5	3,5
1h - 50°C						
Eq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$	11,25	0,90	4,5	3,5	4,0	4,0
1h - 50°C						
Mq.: 7,5g/L Quit. + 7,5g/L $Al_2(SO_4)_3$	13,57	1,03	4,5	4,5	4,5	3,0
1h - 50°C						
Mq.: 10,0g/L Quit. + 10,0g/L $Al_2(SO_4)_3$	13,19	1,01	5,0	5,0	5,0	4,0
30min - 50°C						

Tabela 18 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suo com a cor azul (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	6,11		5,0	5,0	4,5	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 1h - 40°C - s/ correção de sais	6,40	0,75	4,5	4,5	4,0	3,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 1h - 40°C - c/ correção de sais	6,21	0,37	4,5	4,5	4,5	4,0
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 2h - 40°C - s/ correção de sais	6,14	0,55	4,5	4,5	4,0	3,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 2h - 40°C - c/ correção de sais	6,25	0,94	4,5	4,5	4,0	3,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 1h - 40°C - s/ correção de sais	6,15	1,78	4,5	4,5	4,0	3,0
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 1h - 40°C - c/ correção de sais	5,54	2,69	4,5	4,0	4,0	3,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 2h - 40°C - s/ correção de sais	6,21	1,33	4,5	4,5	4,5	4,0
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 2h - 40°C - c/ correção de sais	6,12	1,81	4,0	4,5	4,5	3,5

Tabela 19 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suo com a cor marron (escura)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	9,28		5,0	5,0	5,0	4,0
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - s/ correção de sais	13,63	5,34	4,5	4,5	4,0	3,0
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - c/ correção de sais	13,59	5,57	4,5	4,0	4,0	3,0
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - s/ correção de sais	12,42	7,25	4,0	4,0	4,0	3,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - c/ correção de sais	13,59	4,60	4,0	4,0	4,0	3,5

Tabela 20 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suo com a cor alaranjada (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	3,09		5,0	5,0	4,5	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - s/ correção de sais	3,49	2,07	5,0	4,5	4,0	4,0
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - s/ correção de sais	3,51	2,24	5,0	4,5	4,5	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - c/ correção de sais	3,24	0,73	5,0	5,0	4,0	4,5
Eq.: 7,0g/L Quit. + 3,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - c/ correção de sais	3,18	0,43	5,0	4,5	4,0	4,0

Tabela 21 - K/S e ΔE para o tingimento e ensaios de solidez a lavagem, a fricção e ao suo com a cor rosa (média)

Origem da água do banho	K/S	ΔE	Suor Ácido	Suor Básico	A lavagem	A fricção
Água Industrial	0,80		4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 30°C- s/ correção de sais	0,51	6,82	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 30min - 30°C- c/ correção de sais	0,54	6,10	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - s/ correção de sais	0,51	6,84	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 1h - 30°C - c/ correção de sais	0,52	6,44	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - s/ correção de sais	0,64	3,61	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 2h - 30°C - c/ correção de sais	0,63	3,77	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 3h - 30°C - s/ correção de sais	0,52	6,47	4,5	4,5	5,0	4,5
Eq.: 5,0g/L Quit. + 5,0g/L $Al_2(SO_4)_3$ 3h - 30°C - c/ correção de sais	0,52	6,73	4,5	4,5	5,0	4,5

4.4.3.4 Resistência a Tração

A **tabela 22** e as **figuras 32 a 34** apresentam os resultados das amostras de tecido de algodão que foram submetidas a processos de pré-tratamento e tingimento com efluente reutilizado tratado com quitosana e quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$, embora a presença de Sulfato de Alumínio possa diminuir a resistência dos tecidos de algodão, como visto na literatura. Através dos testes verificou-se que a resistência dos tecidos não foi alterada, ou seja, que os teores baixos de alumínio encontrados não comprometem a resistência dos mesmos e desta forma não invalida o tipo de tratamento proposto.

4.4.3.4.1 Tecidos Pré-Tratados

Na **tabela 22**, os ensaios realizados mostram que o tratamento do efluente com quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, não compromete na maioria dos processos a sua reutilização, no que diz respeito a resistência do tecido. Apenas no caso da purga alcalina, houve uma redução significativa da resistência.

Tabela 22 - Valores de Resistência à Tração dos Tecidos Purgados e Pré Tratados

Banho Empregado	t (min)	T (°C)	Processos de Preparação	Resistência à Tração (N)
Água			Purga Rápida	335,8
Condições de tratamento do efluente				
7,0g/l Quit. + 3,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	30	50	Purga Rápida	334,2
10,0g/l Quit. + 10,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	30	30	Purga Rápida	333,3
Água			Purga Enzimática	352,2
Condições de tratamento do efluente				
5,0g/l Quit. + 5,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	50	Purga Enzimática	323,7
10,0g/l Quit. + 10,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	60	30	Purga Enzimática	342,2
Água			Purga Alcalina	307,3
Condições de tratamento do efluente				
5,0g/l Quit. + 5,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	50	Purga Alcalina	298,5
10,0g/l Quit. + 10,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	30	Purga Alcalina	241,8
Água			Alvejamento	327,8
Condições de tratamento do efluente				
7,0g/l Quit. + 3,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	50	Alvejamento	319,6
10,0g/l Quit. + 10,0g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	30	Alvejamento	316,7
Água			Alvejamento ótico	308,9
Condições de tratamento do efluente				
7,5g/l Quit. + 7,5g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	50	Alvejamento ótico	304,2
3,5g/l Quit. + 1,5g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	120	30	Alvejamento ótico	304,9

4.4.3.4.2 Tecidos Tintos

A **figura 32**, mostra a resistência à tração de tecidos tintos com efluente reciclado, tratados com quitosana e a mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e tecido não tinto para efeito de comparação. Verifica-se que não houve comprometimento, no que diz respeito à resistência do tecido. Em tecidos tintos com efluente reciclado tratado somente com quitosana, a resistência do tecido foi melhor quando comparado com o mesmo tingimento realizado com

água industrial, talvez no efluente sobraram resíduos de quitosana, ela melhora a resistência em tecidos de poliéster, pode ser também que isso ocorra com tecidos de algodão.

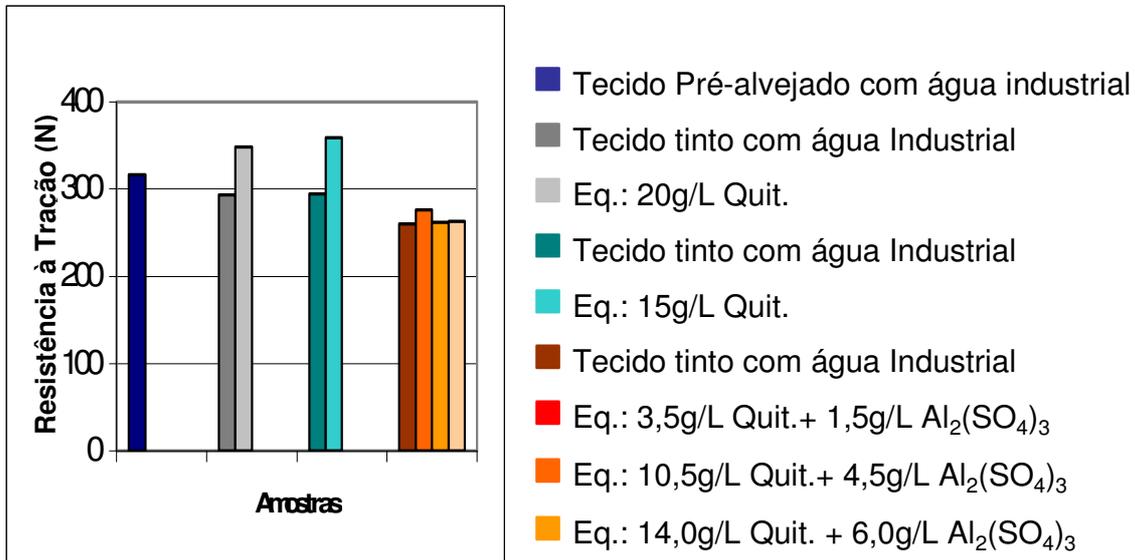


Figura 32 - Teste de Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado de diferentes tratamentos a 50°C.

As **figuras 33 e 34** apresentam a resistência à tração das amostras de tecido de algodão que foram submetidas ao tingimento com e sem correção de sais.

Na **figura 33** os testes com uma cor de intensidade escura, mostram que em todas as concentrações, os valores são equivalentes ao tecido tinto com água industrial.

Na **figura 34**, os testes com menor tempo de contato no tratamento do efluente (60min), mostraram um ligeiro aumento na resistência à tração (N) dos tecidos tintos com efluente reutilizado quando comparado com água industrial.

Estes resultados são importantes no que diz respeito ao uso de $Al_2(SO_4)_3$, para melhoramento na remoção da cor com menor consumo de quitosana. Sendo o $Al_2(SO_4)_3$ normalmente usado no tratamento de efluente como floculante, muitas condições testadas necessitam quantidades inferiores as normalmente utilizadas, pois o $Al_2(SO_4)_3$ adicionado no efluente varia de 230-250g/m³. O uso do $Al_2(SO_4)_3$ não influencia negativamente na resistência à tração.

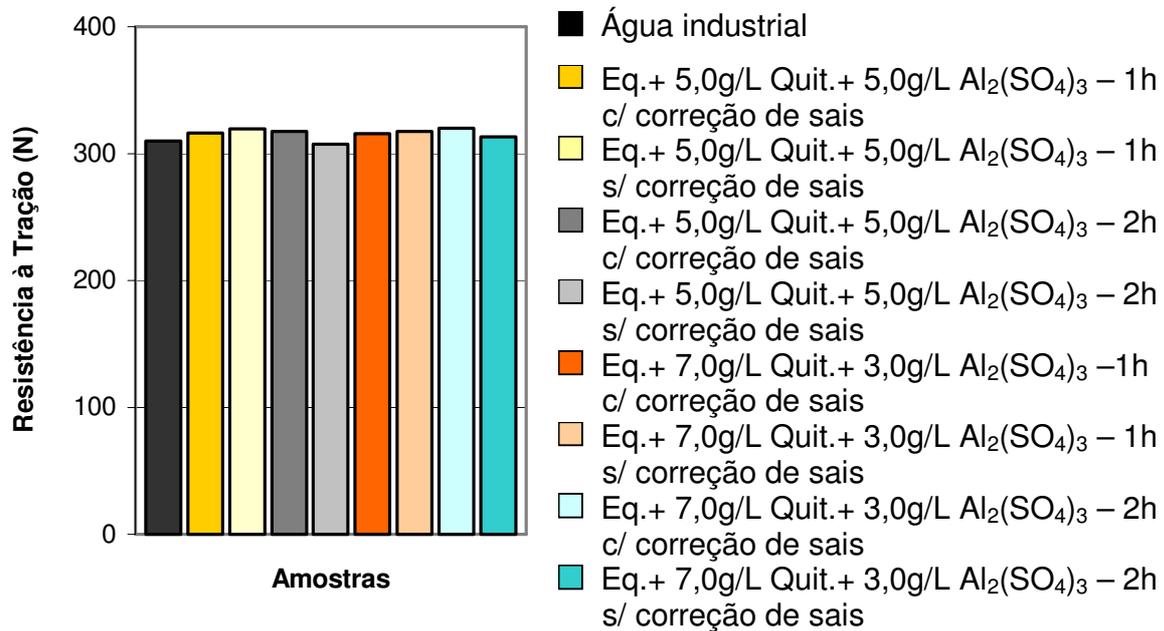


Figura 33 - Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado em diferentes tempos de contato e concentrações a 40°C.

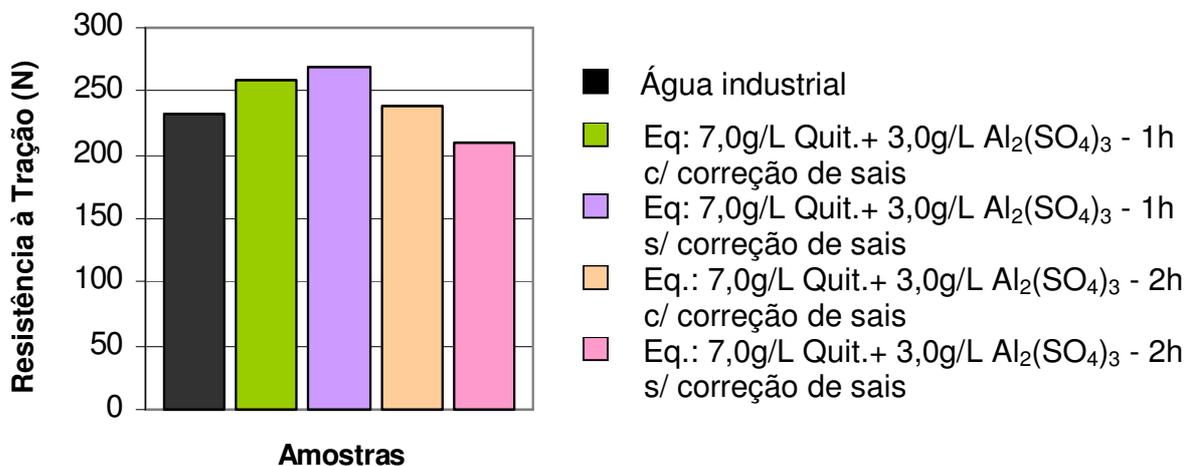


Figura 34 - Resistência à tração para amostras tintas com efluente reutilizado tratado com 7,0g/L Quitosana + 3,0g/L Al₂(SO₄)₃ em diferentes tempos de contato, a 30°C.

5 CONCLUSÃO

O biopolímero quitosana apresentou bons resultados quanto à capacidade de adsorção da cor, para a maioria dos corantes reativos empregados, no tratamento de efluentes provenientes tanto do tanque de equalização quanto da máquina de tingimento por processo de esgotamento, os quais foram submetidos à temperatura de 50°C, variando-se as concentrações de quitosana e o tempo de contato. Observou-se um aumento de eficiência na remoção da cor em presença de sulfato de alumínio, pois se obteve até 96,42% de eficiência, necessitando-se neste caso de concentrações menores de quitosana. Entretanto os resultados dependem da concentração do adsorvente, do tempo de contato e da procedência do efluente, não apresentando variações significativas para tempos de tratamento superiores a 2 horas.

Os tratamentos de efluentes, provenientes do tanque de equalização, com a mistura quitosana e sulfato de alumínio nas proporções 70/30 e 50/50 em todas as concentrações empregadas, a temperatura de 40°C, apresentaram valores acima de 99% de eficiência na remoção da cor no menor tempo de contato (30 minutos). Na temperatura de 30°C, na proporção 70/30 e 50/50 a eficiência da remoção da cor ficou acima de 99% no tempo de contato maior. A temperatura ideal de tratamento, após a realização dos testes foi de 40°C, pois se obteve os melhores resultados em termos de eficiência em menor tempo de contato, em todas as concentrações da mistura quitosana e sulfato de alumínio. Os tratamentos efetuados com ajuste de pH a temperatura de 40°C mostraram que não houve variação significativa nos resultados já obtidos anteriormente, e que portanto o pH não interfere na eficiência dos tratamentos.

A quantificação dos sais (Cl^- e SO_4^{2-}) e de Alumínio é importante, pois se sabe que os sais presentes no efluente tratado aumentam a afinidade dos corantes pela fibra de algodão e que a presença do Sulfato de Alumínio pode diminuir a resistência dos tecidos dependendo da temperatura e da concentração do Al^{+3} . Saliencia-se que estes sais são resíduos que o próprio tratamento com adsorvente não elimina totalmente. Foram realizados experimentos corrigindo a dosagem de sais nas receitas de tingimento. Através dos testes realizados, conclui-se que a correção de sais nos tingimentos, não altera os mesmos, mas essa quantificação torna-se importante por razões econômicas, pois diminuiria o consumo de sais nos tingimentos.

Nos processos de pré-tratamentos (purgas e alvejamentos) e alvejamentos com branqueador ótico, realizados com efluente tratado obteve-se bons resultados para algumas condições de tratamento quando comparados com os mesmos pré-tratamentos realizados com água proveniente da indústria. Pode-se indicar, portanto, a reutilização do efluente para estes processos, dependendo das condições de tratamento do efluente.

O esgotamento dos tingimentos efetuados com efluentes reciclados foi semelhante, quando comparado com o esgotamento feito com água industrial, independente do tempo de contato entre o efluente e o adsorvente, tanto para a quitosana pura quanto para mistura de quitosana com Sulfato de Alumínio nas temperaturas de 30 °C e 50 °C. Nos tratamentos da mistura quitosana/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à temperatura de 40 °C, o melhor esgotamento dos tingimentos foi obtido com tempo de contato menor. Nos tingimentos efetuados com e sem correção de sais, os percentuais de esgotamento não sofreram variações significativas quando comparados com os tingimentos feitos com água industrial.

Conclui-se que a reutilização do efluente do tanque de equalização tratado com quitosana ou associada ao $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, resultou em tingimentos posteriores de boa qualidade, para alguns corantes testados, considerando-se em alguns casos, que os valores de ΔE e K/S estão dentro dos limites para liberação de uma cor processada pela empresa em termos de reprodutibilidade. Para cores escuras em que o tecido já tinha sofrido um pré-tratamento com efluente reciclado, os resultados indicam que o efluente reciclado pode ser usado para pré-tratamentos ou para tingimentos. Utilizando efluente reciclado em pré-tratamento e logo após em um tingimento com o mesmo substrato resultam em valores de ΔE e K/S não aprovados pela maioria das indústrias têxteis.

Os testes de solidez à lavagem a 60 °C, à fricção e ao suor apresentaram resultados comparáveis com o padrão industrial, em quase todas as cores tintas. Nas cores claras não houve diferença nos resultados dos ensaios de solidez, tanto com água industrial como com efluente tratado. Já nas cores médias e escuras houve pequenas diferenças nas notas de alguns tingimentos com água da indústria e efluente tratado. Uma possível aplicação poderia ser a presença de sais e outros produtos químicos no efluente, mas os valores foram satisfatórios uma vez que todas as cores seriam aprovadas, através dos ensaios de solidez pela maioria das indústrias têxteis.

A resistência à tração, tanto nos tecidos pré-tratados como nos tecidos tintos com água reciclada demonstrou valores semelhantes aos tecidos pré-tratados e tintos com água industrial. Em alguns casos os valores foram superiores ao do padrão. Pode-se concluir que o Sulfato de Alumínio usado juntamente com a quitosana para remoção de cor do efluente não interfere na resistência do tecido, justificado pelos baixos teores de Al^{+3} determinados nos experimentos e pelos ensaios de resistência a tração.

O tratamento de efluentes utilizando quitosana pura ou a mistura quitosana/ $Al_2(SO_4)_3$ e posterior reutilização do mesmo, pode ser usado em escala industrial numa empresa de pequeno porte onde não haja um grande volume de efluente, em razão do tempo de tratamento para a remoção da cor e posterior estocagem deste efluente para o reuso nos pré-tratamentos e tingimentos.

Este trabalho de pesquisa pode ser continuado usando diferentes temperaturas, tempos de contato, relação entre a mistura de adsorventes e também o uso de outros adsorventes juntamente com a quitosana em substituição ao $Al_2(SO_4)_3$. Pode-se usar também um efluente preparado em laboratório com quantidades conhecidas de corantes e produtos auxiliares, variando-se as concentrações destes. Enfim existem muitas maneiras de continuação deste trabalho, uma vez que a quitina, (através de sua desacetilação obtém-se a quitosana) é abundantemente encontrada na natureza e poderia ter um destino nobre, removendo a cor de efluentes tão poluídos e coloridos como os efluentes têxteis.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL REHIM, S.S.; HASSAN, H.H.; AMIN, M.A.; Corrosion and Corrosion Inhibition of Al and some Alloys in Sulphate Solutions Containing Halide Ions Investigated by an Impedance Technique. **Applied Surface Science**, n. 187, p. 279-290, 2002.

AGATHOS, S.N.; WESENBURG, D.; KYRIAKIDES, I.; White-Rot Fungi and Their Enzymes for the Treatment of Industrial Dye Effluents. **Biotechnology Advances**, n. 22, p. 161-187, 2003.

ASSADI, M.M.; JAHANGIRI, M.R.; Textile wastewater treatment by *Aspergillus niger*. **Desalination**, n. 141, p. 1-6, 2001.

BALAN, D.S.L.; Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis. **Revista Química Têxtil**, n. 54, p. 26-31, 1999.

BANAT, M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; Marchant, R.; Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresour. Technology**, n. 58, p. 217–227, 1996.

BAUGHMAN, G.L.; PERKINS, W.S.; Effect of Treatment in a Constructed Wetland on Toxicity of Textile Wastewater. **AATCC Review**, n 3 (12), p. 28-30, Dec 2003.

BERENSON, M.L.; STEPHAN, D.; LENINE, D.M.; **Estatística: Teoria e Aplicações usando Microsoft Excel em Português**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R.; Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através de Processo Fotoeletroquímico. **Química Nova**, n. 25, p. 477-482, 2002.

BILLMEYER JR, F. W.; **Text Book of Polymer Science**, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

BONAN, A. A.; KOROISHI, T. E.; SILVA, C. F.; Estudo da Adsorção de Efluente Têxtil em Diferentes Adsorventes. **Química Têxtil**, n. 63, p. 46-49, 2001.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A.; **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: CETESB. 1979.

BROTERO, P.; Casca de Camarão vira Xampu e Pele Artificial. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 08 de março, 1991.

BROUSSIGNAC, J.; Un hout: Polimère Nature peu connu dans L'industrie le Chitosane. **Chim Ind. Gén. Chim.**, v. 99, na, p. 1241-1247, 1970.

CAMMORATA, M.C.; COELHO, M.A.Z.; Tratamento Enzimático para Remoção de Cor de Efluentes da Indústria Têxtil. **Química Têxtil**, n. 65, p. 40-48, 2001.

CANELLA, K. M. G.; BALLABAN, R.; Caracterização de Quitosana por Cromatografia de Permeação de Gel – Influencia do Método de Preparação e do Solvente. **Química Nova**, n 24, p. 13-17, 2001.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J.; **Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tinturaria de Materiais Textiles**, Barcelona: Romargraf S.A. 1980.

CHERN, J.M.; WU, C.Y.; Adsorption of Binary Dye Solution on to Activated Carbon: Isotherm and Breakthrough Curves. **Journal of the Chinese Institute of Chem. Eng.**, n 30. p. 507-514, 1999.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F.; Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resour. Conserv. Recy.**, n. 27, p. 57–71, 1999.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; Descolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treated Azo Dyes and Wool Textile Wastewater. **Chemosphere**, n. 39, p. 2017-2115, 1999.

CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D.; **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**/prepared and published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation – Washington, D.C.: American Public Health Association, 20th ed., 1v., 1998.

DAVIS, M.W.; GLASSER, J.A.; EVANS, J.W.; LAMAR, R.T.; Field Evaluation of the Lignin-Degrading fungus *Phanerochaete sordida* to Treat Creosote-Contaminated Soil. **Environ. Sci. Technol.**, n. 27, p. 2572-2576, 1997.

DUENSER, H., Textile Wastewater Treatment. **Indian Textile Journal**, n. 102, p. 80-96, 1992.

FITZGERALD, S.W.; BISHOP, P.L.; 2 – Stage Anaerobic- Aerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes. **Journal Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control**; n. 30 (6), p. 1251-1276, 1995.

GAHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMAN, W.; Ozonation – An Important Technique to Comply with new German Law for Textile Wastewater Treatment. **Water Sci. Technol.**, n.30, p. 255-263, 1994.

GEORGIU, D. et al. Decolorization of Azo-Reactive Dyes and Cotton-Textile Wastewater Using Anaerobic Digestion and Acetate-Consuming Bacteria. **Biochemical Engineering Journal**; 2004. <http://www.capes.gov.br>. Acesso em: 08 fev.2004.

GROFF, K.A.; BYUNG, R.K.; Textile wastes. **J. WPCF**, n. 61, p. 872–876, 1989.

GROSS, R. et al. Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria. **Química Têxtil**, n. 56, p. 44-54, 1999.

GUIBAL, E.; Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, n. 38, p. 43-74, 2004.

HEPPE, A.; Chitosan usage in the European textile industry. **Melliand English**, n.1-2, p. 16, 2002.

JUANG, R.S.; TSENG, R.L.; WU, F.C.; LIN, S.J.; Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions. **J. Environ. Sci. Health A**, n. 31, p. 325–338, 1996.

KLUG, M.; Análise de Isotermas de Adsorção de Cu(II), Cd(II), e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana Empregando o Método de Regressão não Linear. **Química Nova**. v 21, n 4, jul-ago/1998.

KUMAR, M.N.V.R.; SRIDHARI, T.R.; BHAVANI, K.D.; DUTTA, P.K.; Trends in color removal from textile mill effluents. **Colorage**, n. 40, p. 25–34, 1998.

LAGUNAS, F. G.; LIS, M. J.; Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil Algodoeira. **Revista Química Têxtil**, n. 50, p. 6-15, 1998.

LIN, S.H.; LIN, C.M.; Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. **Water Res.**, n. 27, p. 1743–1748, 1993.

LOPEZ, A.; RICCO, G.; CIANNARELLA, R.; ROÍZ, A.; DI PINTO, A.C.; POSSINO, R.; Textile Wastewater Reuse: ozonation of membrane concentrated secondary effluent. **Water Sci. Technol.**, n.40, p. 99-105, 1999.

MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANNELLI, G.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G.; Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. **Desalination**, n. 138. p. 75-82, 2001.

MATSUKAWA, S.; KASAI, M.; MIZUTA, Y.; Modification of Polyester Fabrics Using Chitosan. **Sen' Gakkaishi**, n. 51, p. 17-22, 1995.

MEHTA, R.D.; COMBS, R.; Coverage of Immature Cotton Neps in Dyed Fabric Using Chitosan Aftertreatment. **American Dyestuff Reporter**. v. 86, n. 7, p. 43-45, 1997.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M.; A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, n. 40, p. 35–38, 1993.

MORAN, C.; HALL, M.E.; HOWELL, R.; Effects of sewage treatment on textile effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, n. 113, p. 272-274, 1997.

MUZZARELLI, R.A.A.; TANFANI, F.; EMANUELLI, M.; MUZZARELLI, M.G.; CELIA, G.; The production of chitosans of superior quality. *Journal Appl. Biochem.*, n.3, p. 316-321, 1981.

NASSER, N.M.; EL-GEUNDI, M.; Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n. 50, p. 257–264, 1991.

NILS WUN, H.I.; MICHAELA, I.; BOLTON, J.R.; **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, n. 3, 1997.

PAK, D.; CHANG, W.; Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. **Water Sci. Technol.**, n. 40, p. 115–121, 1999.

PAPIÉ, S. et al. Removal of some Reactive Dyes from Synthetic Wastewater by Combined Al(III) Coagulation/Carbon Adsorption Process. **Dyes and Pigments**; n. 62, p. 293-300, 2003.

PEREIRA, M.F.R. et al. Adsorption of Dyes on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups. **Carbon**, n.41, p. 811-821, 2003.

PERUCH, M.G.B.; MOREIRA, R.F.P.; **Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, VII, p. 580-585, 1996.

OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**, vol. 2, 1ªed., 1974.

RAGHAVACHARYA, C.; Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. **Chem. Eng. World**, n. 32, p. 53–54, 1997.

RAO, K.L.L.N.; KRISHNAIAH, K.; ASHUTUSH; Colour removal from a dye stuff industry effluent using activated carbon. **Indian J. Chem. Technol.**, n. 1, p. 13–19, 1994.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.; Remediation of Dyes in Textile Effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, n. 77, p. 247-255, 2001.

SALEN, V. O Tingimento Têxtil. Apostila de Tingimento. **Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis**, v. 2, 1998.

SIMIONATTO, E.L. Toxicity-based criteria for the evaluation of textile wastewater treatment efficiency. **Environmental Toxicity and Chemistry**, n. 20(4), p. 839-845, 2001.

SIMIONATTO, E.L.; NAVACHI, J.A., PINHEIRO, A.; Estudo de reuso da água em lavanderias industriais. In: **Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental**, 2002; Itajaí. CD – V1.

SKELLY, K.; Water Recycling. **Coloration Technology**, p. 21-35, 2000.

SLOKAR, Y.M.; LE MARECHAL, A.M.; Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes Pigments**, n. 37, p. 335–356, 1997.

SOUZA, K.V.; TIBURTIUS, E.L.; WYPYCH, F.; MORAES, S.D.; CAMARGO, F.A.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; Degradação de soluções aquosas de corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatalise heterogênea. **Química Têxtil**, n. 76, p. 58-63, set.-2004.

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N.A.; Production, Properties, and some New Applications of Chitin and Its Derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 43(2), p. 145-171, 2003.

TALARPOSHTI, A.M.; DONELLY, T.; ANDERSON, G.K., Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. **Water Research**, n. 35, p. 425-432, 2001.

TANG, C.; CHEN, V.; Nanofiltration of Textile Wastewater for Water Reuse. **Desalination**, n. 143, p. 11-20, 2002.

TONG, Z. et al. Kinetic Study on the Removal of Toxic Phenol and Chlorophenol from Wastewater by Horsenadish Peroxidase. **Chemosphere**, n. 37, p. 1571-1577, 1998.

WADA, S.I.; TATSUMI, K.H.; Removal of Phenols from Wastewater by Soluble Immobilized Tyrosinase. **Biotechnonology and Bioengineering**, v 42, p. 854-858, 1993.

WELTROWSKI, M.; MASRI, M.S.; **U.S.patent** 5; 501, 711, 1996.

XU, Y.; LEBRUN, R.E.; Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. **Separ. Sci. Technol.**, n. 34, p. 2501–2519, 1999.

YANG, Y.; WYATT II, D.T.; BAHORSKY, M.; Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. **Text. Chem. Color.**, n. 30, p. 27–35, 1998.

YOSHIDA, H.; NISHIHARA, H. e KATAOKA, T.; Adsorption of BSA on Strongly Basic Chitosan: Equilibria. **Biotechnology and Bioengineering**, v 43, n 11, p. 1087-1093, 1994.

ZAMORA, P.; KUNZ, A.; GOMEZ DE MORALES, S.; PELEGRINI, R.; DE CAPOS MOLEIRO, P.; REYES, J.; DURAN, N.; Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, n. 38, p. 835–852, 1999.

ZAMORA, P.P., TIBURTIUS, E.R.L., DE MORAES, S.G., DURAN, N.; Aplicação da Biotecnologia na Indústria Têxtil. Blumenau – SC - Brasil. *Química Têxtil*, n. 63, p. 44-45, junho - 2001.

ZANONI, M.V.B.; GUARATINI, C.C.I.; Corantes Têxteis. **Química Nova**; v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

www.polymar.com.br/quitosana