



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

LUSINEIDE CAIANA LEITE

**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)**

CAMPINA GRANDE

2014

LUSINEIDE CAIANA LEITE

**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada
ao Curso de Graduação em Química Industrial
da Universidade Estadual da Paraíba, em
cumprimento à exigência para obtenção do
grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes
Vieira.

CAMPINA GRANDE

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

L533t Leite, Lusineide Caiana.
Tratamento de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados [manuscrito] / Lusineide Caiana Leite. - 2014.
33 p.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
"Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Efluentes têxteis. 2. Tratamento de efluentes. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Resíduos industriais. I.
Título. 21. ed. CDD 628.445

LUSINEIDE CAIANA LEITE

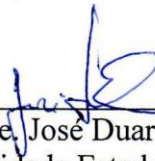
**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: 18/12/2014



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
(orientador) Universidade Estadual da Paraíba
(UEPB)



Prof. M^c. José Duarte Rocha
Universidade Estadual da Paraíba



Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha família de modo geral por ter me ajudado
nesta caminhada, pela dedicação, companheirismo e
amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, pela dedicação, atenção e profissionalismo com que se mostrou durante a produção deste trabalho de conclusão de curso.

Ao meu esposo Clístenes Klayton Leite de Sousa, meus filhos Ana Livia Caiana de Sousa e Vinícius Caiana de Sousa, por me proporcionarem motivos para seguir em frente.

Ao meu pai (*in memoriam*), embora fisicamente ausente, sinto fortemente a sua presença em minha vida.

A minha mãe e minhas irmãs pela disponibilidade com que sempre me ajudaram.

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente e, em especial com a qualidade da água vem sendo uma constante nos dias atuais, uma vez que este recurso vem sofrendo impactos relevantes em sua qualidade. Devido ao aumento populacional e a intensa atividade industrial. Dessa forma torna-se importante o tratamento os efluentes antes de serem despejados nos mananciais. Dentro desta problemática está inserida as indústrias têxteis que no seu processo industrial consomem grandes quantidades de água e produtos químicos que contribuem para degradação dos ecossistemas aquáticos, dificultando a fotossíntese, além de serem potencialmente cancerígenos. Assim, o objetivo do trabalho foi realizar uma pesquisa bibliográfica sobre a eficiência do Processos Oxidativos Avançados (POAs) para tratar tais resíduos, que não são degradados apenas por processos biológicos, usando periódicos, trabalhos de conclusão de curso e teses que tenham o tema como foco principal. Após o levantamento da pesquisa bibliográfica foi constatado que os Processos Oxidativos Avançados apresentam relevante eficiência no tratamento de efluentes têxteis, além de ser considerado um método “limpo” e abrangente, uma vez que são tratados através dos mesmos compostos orgânicos e ainda inorgânicos.

Palavras-Chave: efluentes têxteis, tratamento de efluentes, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Concern for the environment and, in particular water quality has been a constant in the present day, since this feature has undergone significant impact on their quality. Due to population growth and the intense industrial activity. Thus it becomes important to treat the effluent before it is discharged into watercourses. Inside this issue is framed within the textile industries in its industrial process consumes large amounts of water and chemicals that contribute to degradation of aquatic ecosystems, hampering photosynthesis, and are potentially carcinogenic. The objective of the study was to perform a literature search on the efficiency of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treating such waste, which is not degraded by biological processes. For such an extensive research on the topic was performed using periodic, completion of course work and thesis which have the theme as the main focus. After literature it was found that the advanced oxidation processes have significant effectiveness in the treatment of textile effluents, besides being a method "clean" and comprehensive as they are processed through the same organic and inorganic compounds also.

Keywords: textile effluents, sewage treatment, advanced oxidation processes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Corantes e pigmentos têxteis	13
2.1.1 Classificação dos corantes	14
2.2. Processos de tingimento de tecidos	18
2.3. Esgotos Sanitários	19
2.3.1. Características dos esgotos	20
2.3.1.1. Principais características físicas	20
2.3.1.2. Principais características químicas	20
2.3.1.3. Principais características biológicas	21
2.4. Etapas do tratamento de esgoto	21
2.4.1. Tratamento preliminar	21
2.4.2. Tratamento primário	21
2.4.3. Tratamento secundário	21
2.4.4. tratamento terciário	21
2.4.5. Etapa de desinfecção	22
2.5. Processos Convencionais de tratamento	22
2.5.1. Processos físicos	22
2.5.2. Processos biológicos	23
2.5.3. Processos químicos	24
2.6. Resíduos Industriais	24
2.6.1. Indústria têxtil	24
2.6.2. A problemática da cor	25
2.6.3. Padrões de lançamento	25
2.6.4. Parâmetros da qualidade da água de reuso	25
2.7. Processos de tratamento de efluentes têxteis	26
2.8. Novas tendências de tratamento	26
2.8.1. Processos oxidativos avançados	28
2.8.1.1. Sistema fenton	29
2.8.1.2. Sistema foto-fenton	30
2.8.1.3. Sistema eletro-fenton	31

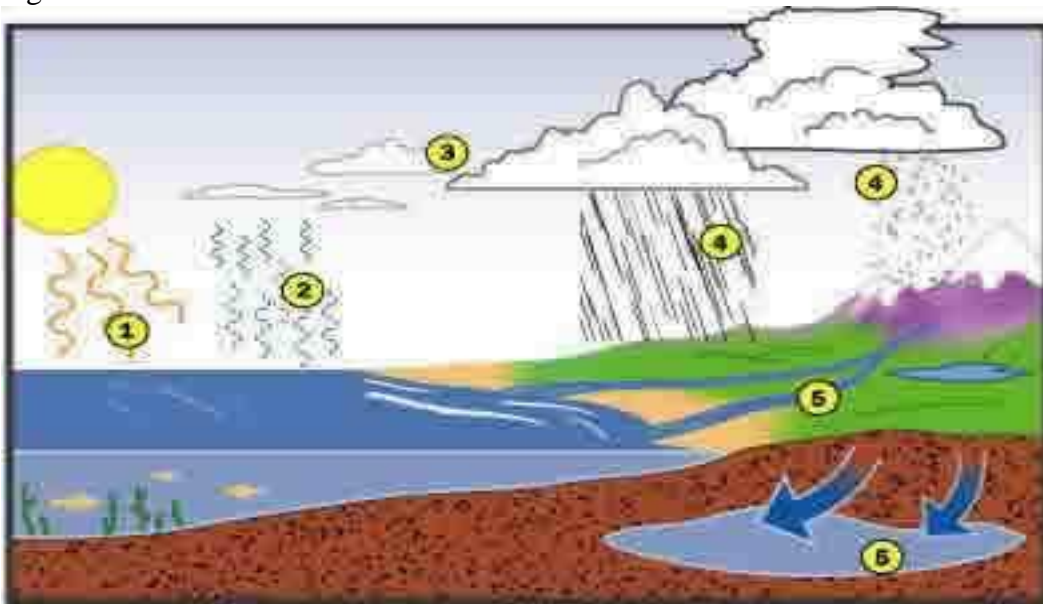
2.8.1.4. Fotocatálise heterogênea	31
4. CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33

1- INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos disponíveis mais abundantes e mais importantes para existência e permanência da vida. Cerca de 29,2% da superfície total da terra é imersa, a outra fração (70,8%) é coberta por água. Entretanto, do total da água existente no planeta, 97,5% correspondem a água salgada imprópria para a maioria das necessidades humanas. Já cerca de 2,5% é de água doce, porém localizada em regiões de difícil acesso, como aquíferos e geleiras. Apenas 0,007% da água doce encontra-se em locais de fácil acesso como lagos, rios e na atmosfera (UNIÁGUA, 2006).

A água doce da terra, portanto advém, principalmente, das chuvas. A maior parte dessa água (64%) retorna a atmosfera como vapor de água, a outra menor parte (11%) escoam na superfície terrestre, chegando aos rios e lagos. Dessa forma a fração restante (25%) tende a se infiltrar no solo, vindo a alimentar as reservas de águas subterrâneas. Nesse sentido os lençóis subterrâneos podem ser facilmente contaminados por agrotóxicos, pesticidas, metais pesados e esgotos domésticos. O ciclo hidrológico encarrega-se de manter o volume de água mais ou menos constante. Mesmo assim se faz necessário um melhor gerenciamento dos recursos hídricos, uma vez que são finitos e limitados. O ciclo da água está esquematicamente apresentado na figura 1.

Figura 1: O CICLO DA ÁGUA NA NATUREZA.



1 – O sol aquece o oceano;

2 – A água do oceano evapora e sobe para a atmosfera;

3 – O vapor d'água esfria e se condensa na forma de gotículas, que formarão nuvens;

4 – As gotas se condensam e caem no solo nas formas de chuva e neve;

5 – Um pouco da chuva é coletada pelo solo, o resto volta para o oceano através dos rios.

Figura 1: O CICLO DA ÁGUA NA NATUREZA

O aumento populacional em paralelo a intensa atividade industrial resulta em múltiplos impactos na qualidade da água superficial e subterrânea e o seu tratamento. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem se tornado um problema gradativamente preocupante nas últimas décadas. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contém poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos de coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e biodegradação (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004, AL – MOMANI *et al.*,2002).

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seus processos de transformação. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. Os efluentes líquidos das indústrias têxteis tipicamente são coloridos, devido ao uso extensivo dos corantes nos processos de tingimento e estamperia (NIGAM *et al.* , 2000). As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de ecossistemas hídricos devido à dificuldade imposta quanto à penetração dos raios solares prejudicando o metabolismo fotossintético, além de serem substâncias recalcitrantes (baixa biodegradabilidade) e potencialmente cancerígenas (JIRARATANANON *et al.*, 2000).

O lançamento desses efluentes em ambientes naturais é bastante problemático tanto para a vida aquática quanto para os humanos. O tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido a baixa biodegradabilidade de muitos corantes (LUCAS e PERES, 2006).

A busca de processos alternativos para o tratamento de resíduos tóxicos, os quais não podem ser degradados apenas por processos biológicos, está a cada dia mais intenso pela comunidade científica mundial. Atualmente um dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes contaminados, principalmente com compostos orgânicos tóxicos, tem-se destacado os processos oxidativos avançados, POAs. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Os POA são altamente eficientes e baseiam-se na geração de radicais hidroxila, na qual possui alto poder oxidativo e consegue atingir taxas de mineralização da matéria orgânica satisfatória desde que seja utilizadas condições ótimas de reações para degradar

inclusive os subprodutos mais tóxicos que as substâncias originais presentes no efluente (KOPRIVANAC e KUSIC, 2009).

Em relação ao tratamento biológico, os POAs são processos que apresentam menor influência das variações do meio reacional, haja vista que os mesmos não são tão sensíveis às condições ambientais, além disso, podem ser empregados concomitantemente a um processo de biodegradação, convertendo compostos complexos em moléculas mais simples capazes de serem metabolizadas por microrganismos.

Entre os diferentes processos oxidativos avançados destacam-se os sistemas homogêneos de degradação, como por exemplo, a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) com e sem radiação, o processo de fotocatalise direta e o sistema oxidativo Uv / H_2O_2 . Estes sistemas, são de modo geral, de baixo custo, de fácil aplicação e apresentam eficiência oxidativa em condições mais brandas de reação. Porém os sistemas heterogêneos também podem ser usados, e neste caso um semicondutor é irradiado com luz ultravioleta na presença / ausência de um agente oxidante típico, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Considerando os aspectos acima abordados, o presente trabalho teve como objetivo principal o estudo exploratório do processo oxidativo avançado no tratamento de águas residuais de corantes têxteis. Além, de avaliar a sua aplicabilidade e suas vantagens.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes e pigmentos têxteis

Os corantes são substâncias que quando aplicadas a um material lhe conferem cor, sendo usados principalmente na indústria têxtil, mas também nas indústrias de artefatos de couro, papel, alimentos, cosméticos, tintas e plásticos. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com todas as fibras do substrato.

A principal diferença entre pigmentos e corantes é que, quando aplicados, os pigmentos são insolúveis e os corantes são solúveis. Outra diferença entre os dois produtos diz respeito à cobertura: quando se usa um pigmento numa tinta ele promove simultaneamente a cobertura, a opacidade, o tingimento e a cor; o corante promove apenas o tingimento, sem proporcionar cobertura. Desta forma, o corante compromete a transparência do objeto tingido; já o pigmento dá cor e tira a transparência.

Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram reagindo com o material a ser tingido. Devido a sua alta solubilidade, este tipo de corante é altamente biodisponível, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade (SOTTORIVA, 2002).

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais, e têm diferenças entre si com relação a opacidade, resistência a intempéries, facilidade de dispersão e moagem. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de cores e pelo alto poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica, e em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente (BONDIOLI,1998) . De modo geral estes materiais são óxidos, carbonatos ou sulfetos de alguns metais de transição como cobre. Ferro, cromo e cobalto, ou de outros metais como chumbo e cálcio.

Na metade do século XIX, os corantes eram, em sua maioria, extraídos da natureza, de origem principalmente animal e vegetal. Porém, as propriedades destas substâncias não atingiam o seu objetivo, além de não serem tão disponíveis comercialmente, e isso motivou a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores. Hoje, através de inúmeras descobertas os corantes naturais foram quase que completamente substituídos pelos sintéticos, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que

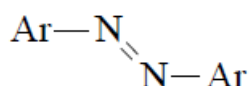
divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo (EDWARDS, 2000).

2.1.1 Classificação dos corantes

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com suas estruturas químicas ou de acordo com o método pelo qual eles são fixados à fibra têxtil. Na classificação os corantes quanto suas estruturas químicas, o aspecto mais relevante a ser levado em consideração é o grupo cromóforo (grupo funcional responsável pela coloração da sua substância) presente na molécula do corante. Os principais grupos cromóforos relacionados na literatura (HUNGER, 2003) envolvem as estruturas:

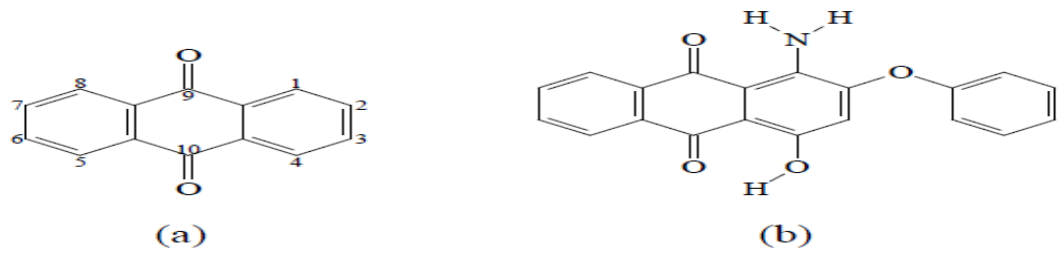
- Azo – é o grupo mais importante, englobando 95% dos corantes reativos e compõe 50% dos corantes comerciais, além da facilidade de serem sintetizados, de apresentarem boas características de fixação e ainda custo acessível. Estes corantes possuem em sua estrutura ao menos um grupo azo (- N = N -), mas podem conter dois (diazo), três (triazó) ou mais (poliazó) ligações - N = N - . Na molécula, o grupo azo está ligado a dois outros grupos, dos quais ao menos um , mas usualmente ambos, é tipicamente aromático. Os grupos azos ocorrem predominantemente na forma trans, conforme mostrado na Figura 2, onde o ângulo de ligação é de aproximadamente 120°, e os átomos de nitrogênio possuem hibridação sp².

Figura 2: ESTRUTURA MOLECULAR GENÉRICA DOS CORANTES AZÓICOS CONJUGADOS A DOIS GRUPOS AROMÁTICOS (AR).



- Antraquinônica – baseiam-se na 9,10 – antraquinona, que é incolor (Figura 3a). Para se produzir corantes eficientemente comerciais, grupos fortemente doadores de elétrons como amino ou hidroxil são introduzidos em uma ou mais posições α (1,4,5 e 8), conforme representado na Figura 3b. A força desses grupos doadores de elétrons aumenta na seguinte ordem: HNAr > NHR > NH₂ > OH.

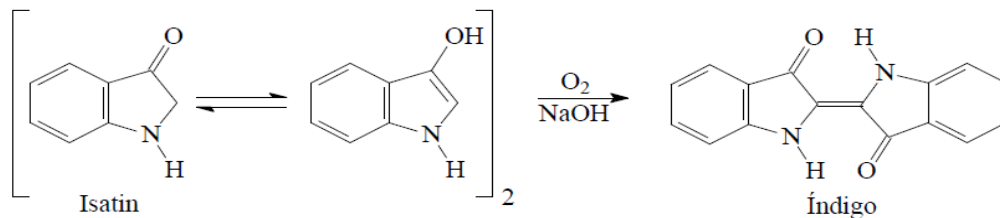
FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR 9,10 – ANTRAQUINONA (a) E DO CORANTE VERMELHO DISPERSO (b).



- Indigóide – corante orgânico usado por 5000 anos no tingimento de tecidos. O índigo é o corante azul usado quase que exclusivamente no processo de tingimento do jeans.

O índigo é obtido prioritariamente na forma trans (Figura 4), pois neste caso as interações do tipo ponte de van der Waals entre os hidrogênios das aminas e os oxigênios das carbonilas conferem maior estabilidade à molécula.

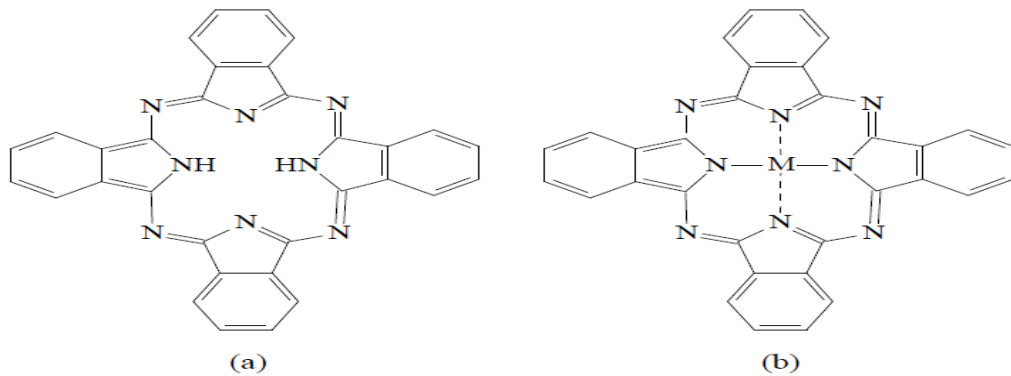
FIGURA 4 – ESTRUTURA MOLECULAR DO ÍNDIGO SINTETIZADO PELO ISATIN.



- Ftalocianina – o termo ftalocianina foi primeiramente utilizado para designar uma classe de corantes que possuíam uma faixa de coloração do azul – avermelhada ao verde-amarelado. A ftalocianina pode formar complexos com uma grande quantidade de metais da tabela periódica, ampliando ainda mais a faixa de coloração em que se apresentam.

Na Figura 5 estão apresentadas as estruturas químicas da ftalocianina natural (H_2Pc) e, de forma geral, de seus derivados metálicos (MPc).

FIGURA 5 – ESTRUTURAS MOLECULARES DA FTALOCIANINA (a) E DE SEUS DERIVADOS METÁLICOS (b).



Os corantes são ainda diferenciados quanto ao modo de fixação à fibra celulósica, as desintegrações mais usuais estão relacionadas a seguir (GUARATINI E ZONONI, 1999)

:

- Corantes reativos – são corantes capazes de formar ligações covalentes com a fibra, apresenta alta solubilidade em água e grande estabilidade da cor do tecido, tendo como classes químicas predominantes as funções azo e antraquinônica.
- Corantes dispersos – são corantes não iônicos insolúveis em água aplicados para fibras hidrofóbicas através de suspensão, sendo amplamente utilizado na tintura de fibras sintéticas, como: nylon, poliéster e poliacrilonitrila.
- Corantes diretos- são aniônicos, muito solúveis em água quando em presença de outros eletrólitos, possuindo alta afinidade por fibras celulósicas. Esta classe é representada por corantes que contém em sua estrutura mais de um grupo azo (di, tri e poliazos) ou complexos metálicos ftalocianínicos.
- Corantes vat – são corantes aplicados praticamente como formas insolúveis em água, porém, após o processo de tingimento ser iniciado, os mesmos são reduzidos em meio alcalino (com hidrossulfito de sódio, por exemplo) convertendo-se em um composto solúvel (forma leuco). Uma posterior oxidação pelo ar e peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra. As principais classes de compostos são as antraquinonas e as indigóides.
- Corantes sulforosos – são aplicados à fibra celulósica a partir de um banho redutor alcalino com sulfito de sódio. Apresenta como vantagens o baixo custo e as boas propriedades de fixação, e como desvantagem a geração de resíduos tóxicos.
- Corantes ácidos- são corantes aniônicos, solúveis em água, portadores de um a três grupos sulfônicos. Apresentam ampla faixa de coloração e fixação, devido a presença das estruturas de compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso.

- Corantes básicos – são corantes solúveis em água que em solução geram cátions coloridos. As principais classes de compostos químicos que representam estes corantes são as cianinas, triarilmetanos, azinas, oxazinas e acridinas. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica, sendo usados na medicina como antisépticos.

O quadro 1 mostra a classificação dos corantes quanto ao modo de fixação à fibra celulósica.

QUADRO 1: Classificação do corantes quanto ao modo de fixação à fibra celulósica.

Classe de Corante	Características	Aplicações
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água.	Nylon, seda, couro, lã
Básicos	Corantes catiônicos.	Papel e fibras acrílicas
Diretos	Podem ser aplicados, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor perda durante aplicação, menor teor no efluente.	Lã e seda, mas também é utilizado em algodão e rayon
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão.	Acetato, poliéster, nylon.
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas.	Algodão, lã e celulose
A cuba ou Vat	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel.	Algodão, rayon e linho
Sulfurosos	Altamente insolúveis, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço, boas propriedades de fixação.	Fibras celulósicas.

FONTE: GUARANTINI, 2000

2.2 – Processos de tingimento de tecidos

O tingimento é um processo no qual se colorem fibras têxteis, de papel etc. Essas fibras podem ser naturais como algodão ou sintéticas como poliéster. Ao tingir a fibra, o corante se integra a ela, esta é a diferença entre tingimento e pintura. A pintura é apenas um revestimento superficial.

O processo de tingir é uma arte antiga. A tecnologia moderna do tingimento consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

As etapas mais importantes do processo de tingimento são: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No contínuo o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI, 2000).

Os despejos do tingimento são variados, por causa dos diferentes tipos de corantes e de maneira pela qual são aplicados. São geralmente volumosos, têm forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Sua DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas fábricas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

A Tabela 1 mostra a carga típica das águas residuais das indústrias têxteis.

TABELA 1 – CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS.

TIPO DE PRODUTO	% SOBRE O TOTAL
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos Orgânicos	7

Agentes de preparação da fiação	5
Redutores	3
Corantes/branqueadores ópticos	1
Outros	1

FONTE: SOUZA, K.V., 2009

Em geral, estima-se que aproximadamente 10 a 15% da carga de corantes é perdida nos resíduos do tingimento (Figura 6), o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (GUIAVARCH *et al.* , 2003). Se considerarmos que mais de 700mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo e que o Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2,6% desta quantidade (ZANONI *et al.*, 2001), a importância da liberação de corantes no meio ambiente torna-se bastante evidente.

FIGURA 6: Descarte de efluentes têxteis *in natura*



FONTE: EFLUENTE TÊXTIL, 2009

2.3- Esgotos sanitários

De modo geral o esgoto sanitário é nada mais do que a água que foi utilizada para a realização de diversas atividades, e que segue carregando toda poluição agregada, seja ela física, química ou biológica.

Esses esgotos têm como destinos mais prováveis os rios, lagos, córregos e outros, causando poluição nesses recursos hídricos, daí a necessidade da coleta e do tratamento desses esgotos nas ETEs.

2.3.1- características dos esgotos

Os esgotos sanitários variam no espaço, em função de diversas variáveis desde o clima até hábitos culturais. Por outro lado, variam também ao longo do tempo, o que torna complexa sua caracterização. O esgoto sanitário contém aproximadamente 99,9% de água. O restante, 0,1% é a fração que inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, bem como os microrganismos. (MEF CALF EDDY, 2001).

De acordo com a FUNASA (2004) as principais características físicas, químicas e biológicas dos esgotos sanitários são relacionadas a seguir:

2.3.1.1- Principais características físicas:

. **Temperatura:** um pouco superior á das águas de abastecimento. Quanto maior a temperatura, maior a velocidade de decomposição do esgoto.

. **Odores:** provenientes dos gases formados no processo de decomposição, assim no esgoto fresco percebe-se o odor suportável de mofo, enquanto que no esgoto velho ou séptico, o odor insuportável de ovo podre é percebido devido a presença de gás sulfídrico.

. **Cor e turbidez:** é indicativo do estado de decomposição do esgoto. A cor acinzentada acompanhada de turbidez é característica de esgoto fresco e a cor preta é típica do esgoto velho.

- **Varição de vazão:** depende dos costumes dos habitantes. A vazão domésticas do esgoto é calculado em função do consumo médio diário de água de um indivíduo.

Estima-se que para 100 litros de água consumida, são lançados aproximadamente 80 litros de esgoto na rede coletora, ou seja, 80%.

2.3.1.2- Principais características químicas:

A FUNASA (2004) relata que as principais características químicas dos esgotos sanitários são:

. **Matéria orgânica:** cerca de 70% dos sólidos no esgoto são de origem orgânica, geralmente esses compostos orgânicos são uma combinação de carbono, hidrogênio e oxigênio, e algumas vezes com nitrogênio.

. **Matéria inorgânica:** é formada principalmente pela presença de areia e de substâncias minerais dissolvidas.

2.3.1.3 - Principais características biológicas:

. **Microrganismos:** os principais são as bactérias, os fungos, os protozoários, os vírus e as algas;

. **Indicadores de poluição:** são vários organismos cuja presença num copo d'água indica uma forma qualquer de poluição. A exemplo do grupo coliformes que são usados como indicadores de poluição de origem humana.

2.4- Etapas do tratamento de esgotos

2.4.1-tratamento preliminar – consiste na remoção de grandes sólidos e areia, através de grades que impedem a passagem de trapos, papéis, pedaços de madeira, etc.; caixas de areia, para retenção deste material; e tanques de flutuação para retirada de óleos e graxas em caso de esgoto industrial com alto teor destas substâncias.

2.4.2 – Tratamento primário – remove sólidos em suspensão não grosseiros. Os esgotos fluem vagarosamente, permitindo que os sólidos em suspensão de maior densidade sedimentem gradualmente no fundo, formando o lodo primário bruto. A eliminação média da DBO é de 30% .

2.4.3 - tratamento secundário - processa, principalmente, a remoção de sólidos e de matéria orgânica não sedimentável e, eventualmente, nutrientes como nitrogênio e fósforo. Após as fases primária e secundária a eliminação de DBO deve alcançar 90% . Permite produzir um efluente em conformidade com o padrão de lançamento previsto na legislação ambiental.

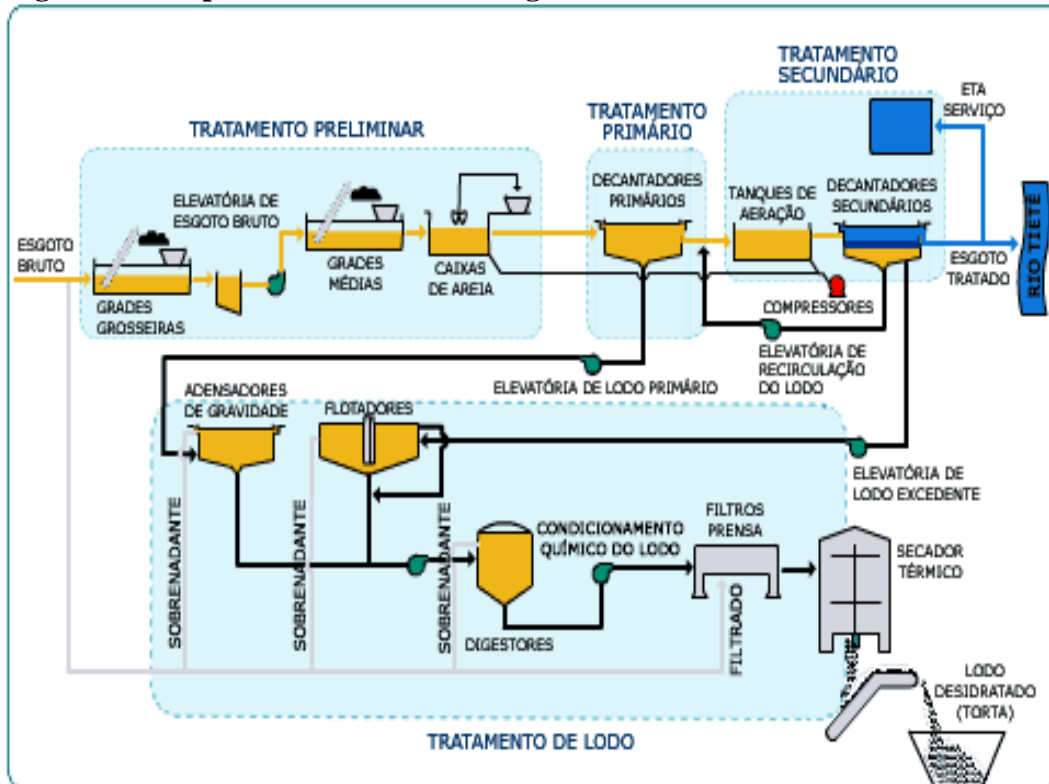
2.4.4 - Tratamento terciário – Remoção de poluentes tóxicos ou não biodegradáveis ou eliminação adicional de poluentes não degradados na fase secundária.

2.4.5 – Etapa de desinfecção – apenas parte dos microrganismos patogênicos foi eliminada nas etapas anteriores e não a sua totalidade. Essa desinfecção total pode ser feita através de

lagoa de maturação (processo natural) ou por processo artificial através de cloração, ozonização ou radiação ultravioleta.

As etapas do tratamento de esgotos estão esquematizadas na Figura 7.

Figura 7 – Etapas do tratamento de esgotos



2.5 Processos convencionais de tratamento

Normalmente, a elevada complexidade dos resíduos industriais impede a sua remediação recorrendo-se, apenas, a um tipo de processo. Dessa forma, é usual a instalação de rotinas que associam vários tipos de processos, habitualmente físicos, químicos e biológicos.

2.5.1 – Processos físicos

Este tipo de processo faz parte de quase todas as rotinas convencionais de tratamento, envolvendo o uso de sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (DANESHVAR *et al.*,2008).

Dentre estes processos, a separação por membrana permite realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, entre outros),

fundamentando-se nas propriedades semipermeáveis das membranas. Estes processos permitem uma efetiva depuração dos efluentes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, na qual se encontram concentrados (OZCAN *et al.* , 2009). Assim, a disposição ou tratamento destas novas fases representa um dos maiores inconvenientes deste tipo de tratamento (DANESHVAR *et al.*, 2008).

2.5.2 – Processos biológicos

Os principais processos biológicos utilizados em rotina de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia, anaeróbia e mista.

A oxidação biológica aeróbia, tem como exemplo, sistemas de lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização. O tratamento com lodos ativados representa um processo biológico com uma eficiente taxa de degradação, permitindo uma elevada capacidade para a remoção de DBO em tempos relativamente pequenos. O processo é aplicado na forma de tanques de aeração contendo consórcios de microrganismos, os quais se proliferam utilizando os resíduos como fonte de carbono e nitrogênio (PEREIRA e FREIRE, 2005). O processo é fundamentado na utilização de microrganismos que formam flocos que decantam facilmente. O efluente é depositado em tanques onde são agitados e aerados juntamente com o lodo, e nesta etapa ocorre o processo de oxidação da matéria orgânica, convertendo-a em CO₂, H₂O, NH₄ e nova biomassa. Numa segunda etapa o efluente passa por um processo de sedimentação dos flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Embora eficiente na remoção da matéria orgânica biodegradável, o sistema apresenta inconvenientes práticos, dentre os que se conta a necessidade de uma ampla área para instalação, a produção de grandes quantidades de lodo (biomassa, e a sua extrema sensibilidade a cargas de choque, fazendo com que o controle do pH, temperatura e concentração de nutrientes seja bastante rigoroso (PEREIRA e FREIRE, 2005). Além de nem todos os compostos orgânicos serem degradados por este tipo de sistema.

A oxidação anaeróbica utiliza reatores anaeróbios de fluxo ascendentes e a oxidação mista engloba a digestão do lodo e fossas sépticas.

2.5.3 – Processos químicos

São caracterizados pela utilização de produtos químicos, como os agentes coagulantes, floculantes, neutralizantes de pH, oxidantes, redutores e desinfetantes, que permitem a

remoção dos poluentes ou o seu condicionamento para tratamentos subsequentes (GIORDANO, 2004).

A cloração é um exemplo de processo químico corriqueiro, porém, existem restrições relativas às suas consequências ambientais, devido à formação de produtos secundários nocivos, perpetuando a carga poluente do efluente, sendo sua substituição bastante difícil.

Outros processos químicos como a floculação e decantação são bastante populares nas estações de tratamento das indústrias têxteis, permitindo, muitas vezes, uma eficiente remoção da carga de corantes residuais. Entretanto, o processo apresenta a inconveniência de gerar grandes volumes de lodo contaminado, de difícil disposição.

Os processos de oxidação química envolvendo o uso de agentes como ozônio e hipoclorito podem ser bastante eficazes na remoção da cor dos resíduos. Entretanto, a baixa capacidade de mineralização destes sistemas costuma envolver a geração de poluentes secundários, os quais, eventualmente, podem ser mais tóxicos do que os compostos de partida (OZCAN *et al.*, 2009).

2.6 – Resíduos industriais.

2.6.1 – Indústria têxtil

O setor têxtil possui uma participação histórica no desenvolvimento industrial do Brasil, sendo um dos primeiros setores industriais implantados e tendo servido de estímulo para outros importantes setores de produção, como por exemplo: máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, embalagens e anilinas (VIEIRA, 1995).

As indústrias têxteis têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água, aproximadamente 50L por Kg de tecido beneficiado, o que faz com que esse setor seja responsável por 15% do consumo industrial de água. Este fato agregado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (KUNZ *et al.*, 2002). A composição média de um efluente têxtil típico é apresentada na Tabela 1.

O setor têxtil consome aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos diferentes, sendo que os corantes que contém o grupo azo aromático (Figura 2) representa cerca de dois terços do total (DANESHVAR *et al.*, 2008).

2.6.2- A problemática da cor

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. Em geral a cor das águas é classificada em cor verdadeira ou cor aparente (ARHA, 1995). A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. Entretanto, para a medida de cor verdadeira, é necessário realizar a remoção do material suspenso.

Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios da cor do corpo hídrico. Os corantes sintéticos da família dos azocorantes são os mais preocupantes, uma vez que possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES *et al.*, 1999). Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico, provocando interferência estética, encarece o processo de tratamento de água para abastecimento público, além de causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática.

2.6.3- Padrões de lançamento

A resolução CONAMA nº 020/86, que estabelece padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Porém, deixa evidente que o lançamento não poderá causar modificações nas características originais do corpo receptor, ou seja, sem alterações visuais. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento.

2.6.4 – Parâmetros da qualidade da água de reuso

A Lei Federal nº 9.433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que, serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes nos corpos hídricos em todo país.

A água de reuso chega a ser uma meta das indústrias, uma vez que é crescente a preocupação desses consumidores em reduzir o volume de água utilizada.

Os efluentes de tinturarias apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é alta em ausência de cor. O processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização.

2.7 – Processos de tratamento de efluentes têxteis

Há necessidade de tratamento de água residuária, através de processos que podem ser físico-químicos, biológicos ou oxidativos avançados, uma vez que os corantes reativos são solúveis em água e, portanto, pouco absorvidos (SOTTORIVA, 2002) e, mesmo pequenas concentrações de corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos sobre os corpos hídricos se lançados sem nenhuma forma de tratamento.

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são os processos físico-químicos, com coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e os processos biológicos, dos quais os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ, 2002). Porém, nesses processos os corantes ou pigmentos contidos no efluente são apenas separados da fase líquida, permanecendo no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou são adsorvidos no carvão, o que exige um cuidado na disposição ou tratamento posterior desses resíduos.

2.8- Novas tendências de tratamento

São variadas as alternativas para o tratamento convencional de resíduos oriundos do beneficiamento têxtil. Entretanto, grande parte destas alternativas apresenta deficiências crônicas, dentre as que destacam a degradação apenas parcial dos substratos, a sua remoção por transferência de fases e a geração de subprodutos de maior potencial poluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Em virtude destas desvantagens, inúmeros estudos têm sido realizados visando estabelecer processos de maior eficiência de degradação, principalmente frente a substratos sabidamente resistentes, como corantes têxteis. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado aos Processos Oxidativos Avançados (POAs). O quadro 2 mostra diferentes formas de tratamento, apontando suas principais vantagens e desvantagens.

Quadro 2: Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de efluentes industriais atualmente em uso.

Tratamento físicos e químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente feton	Descoramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis.	Geração de lodo
Ozonização	Aplicação em fase gasosa: sem alteração de volume	Tempo de meia-vida curto (20min)

Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produtos
NaOCl	Inicia e acelera rompimento de ligação azo	Liberação de aminas aromáticas
Cucurbituril	Boa capacidade de sorção para vários corantes	Alto custo
Destruição eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de energia
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Alto custo
Cavados de madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Sílica gel	Efetiva para a remoção de corantes alcalinos	Reações paralelas inviabilizam aplicação comercial
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regenerável: não há perda de adsorvente	Não efetiva para todos os corantes
Radiação	Oxidação efetiva em escala de laboratório	São necessárias altas concentrações de O ₂ dissolvido
Coagulação eletrocínética	Economicamente viável.	Grande produção de lodo.

FONTE: ROBINSON *et al*, 2001.

2.8.1 – Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados são, por definição, processos oxidativos fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Com potencial padrão de redução de 2,8 V, o radical hidroxila apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa, reagindo com uma extensa variedade de compostos orgânicos e promovendo, na maioria dos casos, a sua completa mineralização (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

As reações de oxidação que envolvem agentes químicos, como peróxido de hidrogênio, ozônio e cloro, geralmente são termodinamicamente espontâneas, mas

cineticamente desfavorecidas. Por sua vez, a presença de radicais hidroxila desencadeia reações extremamente rápidas, usualmente com velocidade de 1 bilhão de vezes maior do que as reações fundamentadas em outros oxidantes químicos (MUNTER, 2001).

Na Tabela 2 são apresentados os potenciais de oxidação de alguns compostos utilizados na degradação de moléculas orgânicas. Observa-se que o radical $\cdot\text{OH}$ é um forte oxidante, perdendo apenas para o flúor e superando alguns agentes oxidantes comumente utilizados em processos de tratamento de poluentes orgânicos, como o O_3 e o H_2O_2 . Por outro lado, a espécie e_{hid} (o elétron hidratado) é um forte agente redutor.

Tabela 2 – Potenciais de oxidação de alguns compostos utilizados na degradação de moléculas orgânicas.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23
$\text{HO}_2\cdot$	-0,30
$\cdot\text{O}_2^-$	-0,33
e_{hid}	-2,90

Processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grupos principais: aqueles que envolvem reações homogêneas – utilizando H_2O_2 , O_3 e /ou luz ultravioleta (UV) e outros que envolvem reações heterogêneas – utilizando óxidos ou metais foto-ativos. Na Tabela 3 é apresentada a classificação dos principais processos oxidativos empregados na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 3: Classificação dos processos oxidativos avançados

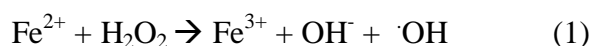
Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	Metal semiconductor/UV Metal semiconductor/H ₂ O ₂ /UV	

Dentre os processos heterogêneos irradiados é possível destacar a fotocatalise heterogênea, enquanto que no outro extremo, dos processos homogêneos não irradiados, destaque deve ser feito aos processos Fenton (MUNTER, 2001).

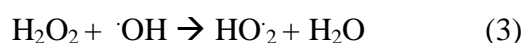
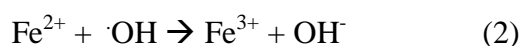
2.8.1.1 – Sistema fenton

Caracteriza-se por possuir elevada eficiência de degradação, simplicidade operacional (sistema homogêneo) e baixo custo de aplicação. Proposto inicialmente por H. J. Fenton, em 1894, o reagente de Fenton consiste em uma mistura de H₂O₂ e íons ferrosos (Equação 1), a qual permite a geração de radicais hidroxila (·OH) de acordo com a reação apresentada a seguir (AGUIAR *et al.*, 2007).



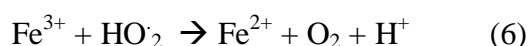
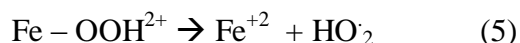
Depois de gerados, os radicais hidroxila reagem rapidamente e indiscriminadamente com a maioria dos compostos orgânicos, através da adição à dupla ligação ou por abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas orgânicas (PEREIRA, 2006).

O que torna esse processo bastante complexo é a ocorrência de diversas reações paralelas, em função de sua natureza radicalar. Alguns reações se caracterizam pelo sequestro de radical hidroxila (Equação 2 e 3), podendo ser consideradas como reações de finalizações que diminuem a eficiência da degradação do sistema.



Outras envolvem a participação das espécies férricas originalmente formadas (sistema like-Fenton), com formação de oxidantes menos energéticos, como radical hidroperoxila (HO₂·), regeneração de formas ferrosas (AGUIAR *et al.*, 2007; PEREIRA, 2006):



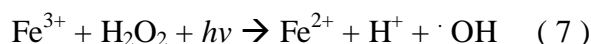


Na presença de radical hidroxila, espécies orgânicas podem gerar outras espécies radicalares, por abstração de hidrogênio. Esses radicais orgânicos podem reagir com oxigênio formando superóxidos, os quais decompõem naturalmente até completa mineralização (PEREIRA, 2006).

Alguns parâmetros como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 devem ser avaliados para um bom funcionamento do processo Fenton.

2.8.1.2 – Sistema foto - Fenton

Neste sistema a produção de radicais hidroxila é maior em comparação com o sistema Fenton convencional. Este método combina peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íons ferrosos e radiação UV, como mostrado na equação 7.



A eficiência dos métodos Fenton está diretamente ligada à quantidade de íons ferrosos e de peróxidos de hidrogênio. Presença de radiação pode tornar o processo rapidamente desfavorável (15 a 30 min), pois consome rapidamente o peróxido. A eficiência também pode ser comprometida pelo uso elevado de H_2O_2 . Desta forma, os processos Fenton assistidos por radiação apresentam uma eficiência máxima, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado continuamente, sem ultrapassar o valor limite que implica em perda de eficiência (MONTEAGUDO *et al.*, 2009).

2.8.1.3 – Sistema eletro-fenton

Este processos consiste na modificação da oxidação eletroquímica, em solução aquosa, entre dois eletrodos. Neste processo de modificação é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, o que acarreta maior eficiência.

Nestes sistemas, a geração eletroquímica de peróxido é bastante favorecida. Entretanto, a estabilidade e a geração de H_2O_2 dependem de alguns fatores, dentre os que destacam a configuração da célula eletroquímica, o material constituinte do catodo e a otimização das condições experimentais.

A eficiência na capacidade de degradação deste método é devida à presença de radical hidroxila resultante de processos Fenton e da descarga anódica da água.

2.8.1.4 – Fotocatálise heterogênea.

No sistema de fotocatálise heterogênea o catalisador é afixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, que pode ser líquido ou gasoso. Este processo se torna viável uma vez que existe a possibilidade da utilização da luz solar para ativar o semicondutor. Com este método é possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 irradiado com luz solar, além de uma grande variedade de compostos tóxicos orgânicos gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Embora eficiente este processo apresenta limitações, pois existe para sua ocorrência a necessidade de água e radiação luminosa no comprimento de onda que ativa o fotocatalisador.

4 CONCLUSÃO

Os processos oxidativos avançados permitem relevantes pesquisas e avanços na comunidade científica, no que diz respeito ao tratamento de efluentes têxteis, apresentando um leque de vantagens como: ser considerado um método “limpo” para o tratamento de uma grande variedade de poluentes, além, de apresentar baixo custo de manutenção.

Os POAs são alternativas de tratamento viáveis em efluentes com contaminantes que não sejam biodegradáveis, além de atender as necessidades onde os tratamentos convencionais não são adequados, como é o caso de compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas.

Estes métodos demonstram sua eficiência através da destruição completa dos contaminantes, da sua versatilidade e do seu baixo custo. Porém, não são aplicados como solução única para o tratamento de toda e qualquer matriz ambiental. Então os POAs podem ser usados como o tratamento principal, podendo ser aplicados como pré ou pós-tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J., Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Química*

Nova, V. 30, N. 3, **2007**, p. 623-628.

EFLUENTE TÊXTIL, Banco do Planeta. Disponível em

<http://bradescobancodoplaneta.ning.com>. Acesso em 05/10/2014.

GIORDANO, G., Tratamento e controle de efluentes industriais, Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, UERJ, **2004**.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA Nº 020 de 1986.

CRUZ, R.M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, 2000.

QUÍMICA dos corantes. Disponível em: <<http://members.tripod.com/alkimia/corantes.htm>>
Acesso em 04 abr. 2014.

QUÍMICA dos corantes. Disponível em: <<http://members.tripod.com/alkimia/corantes.htm>>
Acesso em 04 abr. 2003.

SEGATO, T. P. Estudo e otimização da fotocatalise com TiO₂ (P25) aplicado e suportado em superfície de filme de petróleo sob luz solar. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Química).Universidade Estadual de Londrina. 2005.