

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

PRODUÇÃO MAIS LIMPA NA INDÚSTRIA TÊXTIL: PREPARAÇÃO E
APLICAÇÃO DE FIBRAS DE VISCOSE ATIVADAS PARA REMOÇÃO
DE CORANTES

Ana Carolina de Oliveira Plens

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Santa Bárbara d'Oeste,
2014

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PRODUÇÃO MAIS LIMPA NA INDÚSTRIA TÊXTIL:
PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE FIBRAS DE VISCOSE
ATIVADAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

Ana Carolina de Oliveira Plens

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Produção.

Santa Bárbara d'Oeste,

2014

**PRODUÇÃO MAIS LIMPA NA INDÚSTRIA TÊXTIL:
PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE FIBRAS DE VISCOSE
ATIVADAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

Ana Carolina de Oliveira Plens

Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho
PPGEP - UNIMEP

Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima
PPGEP - UNIMEP

Prof. Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo
FATEC - SJC

A Deus que sempre guiou os meus passos, amparou e deu forças para caminhar, me presenteando com pessoas que me incentivaram a perseverar no objetivo almejado. Mauro Rodrigues Plens, Adriana de Oliveira Dutil Plens, Amanda de Oliveira Plens e Benedita de Oliveira, tenho certeza que o amor que nos fortalece é a base para a realização de todos os nossos sonhos, inclusive deste.

Dedico

Ao professor Dr Aparecido dos Reis Coutinho que me incentivou a buscar o conhecimento desde a graduação, auxiliando-me nas situações mais adversas, investindo tempo e colocando a minha disposição, amigos de trabalho: Daniel Monaro, Manoel Mendéz, Carla Rombaldo, Guilherme Bianconi e Juliana Floriano tornando a jornada mais leve e alegre.

Ofereço

Agradecimentos

- A Deus;
- Aos meus pais, Mauro Rodrigues Plens e Adriana de Oliveira Dutil Plens, sem os quais não seria possível a realização desse sonho e o cumprimento de mais uma etapa da minha vida profissional. Sempre dispostos ao sacrifício para que meus objetivos sejam alcançados, sem dúvida vocês são a energia que me move para a superação;
- A minha irmã, Amanda de Oliveira Plens, que esteve ao meu lado durante toda a jornada de estudos, me amparando, sem me deixar abalar pelas situações adversas, sempre com uma palavra de ânimo e incentivo;
- A minha madrinha, Benedita de Oliveira, que me ensinou que a sabedoria não está apenas nas grandes instituições e nos livros, mas também no diálogo entre pessoas de épocas e culturas diferentes;
- Ao professor, Aparecido dos Reis Coutinho, aberto a novos desafios, investindo tempo, paciência e sempre pronto para compartilhar parte do seu conhecimento; tenho certeza que somente Deus poderá retribuir tamanho comprometimento;
- A UNIMEP por toda estrutura disponível e apoio nesse tempo de trabalho;
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil, pelo apoio fornecido durante o desenvolvimento do trabalho.

“Muitos são os planos do coração do
homem; mas o desígnio do Senhor,
esse prevalecerá.”

(Provérbios 19.21)

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	12
Resumo	13
Abstract	14
1 Introdução	15
1.1 Importância do Trabalho	15
1.2 Justificativa	16
1.3 Problema de pesquisa	17
1.4 Objetivos	17
1.4.1 Objetivo Geral	17
1.4.2 Objetivos Específicos	17
1.5 Visão Macro da Pesquisa	18
1.6 Estrutura do Trabalho	19
2 Revisão Bibliográfica.....	Erro! Indicador não definido.
2.1 Desenvolvimento Sustentável	20
2.2 Revolução Industrial	26
2.3 Produção mais limpa	29
2.4 P+L na indústria têxtil	39
2.5 Os efluentes da indústria têxtil.....	45
2.6 Principais formas de tratamento dos efluentes têxteis	50
2.7 Fibras de carbono como elemento filtrante	55

2.8	Viscose raiom – Produção e preparação.....	58
2.9	Formas de caracterização da FVA	62
2.9.2	Isotermas de adsorção	66
2.9.3	Adsorção em leito fixo	68
2.10	Impactos ambientais e na saúde humana causados pelos contaminantes da indústria têxtil	70
3	Abordagem Metodológica	75
4	Resultados e Discussão.....	80
4.1	Propriedades da estrutura porosa das FVA's.....	81
4.2	Adsorção de azul de metileno pelas FVA's	89
5	Conclusões	105
5.1	Trabalhos Futuros.....	107
6	Referências Bibliográficas.....	108

Lista de Figuras

Figura 1. Visão macro da pesquisa.	18
Figura 2. Desenho esquemático relacionando parâmetros para se alcançar o desenvolvimento sustentável.	23
Figura 3. Fluxograma da geração de opções de P+L	32
Figura 4. Cadeia produtiva têxtil.	40
Figura 5. Diagrama de impactos ambientais das etapas produtivas.	43
Figura 6. Classificação das fibras têxteis.	59
Figura 7. Descrição das etapas do processo produtivo das fibras artificiais. ...	60
Figura 8. Representação dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.	64
Figura 9. Tipos de isoterma de adsorção.	66
Figura 10. Curva de ruptura de um Leito Fixo qualquer.	69
Figura 11. Etapas de desenvolvimento do experimento.	76
Figura 12. Modelo de preparação das FVA's.	77
Figura 13. Desenho esquemático do Sistema Experimental.	78
Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras submetidas à temperatura de ativação de (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C e (d)700°C.	82
Figura 15. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 400°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.	84
Figura 16. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 500°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção,	

utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.....	85
Figura 17. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 600°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.....	86
Figura 18. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 700°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.....	87
Figura 19. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo	89
Figura 20. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 400°C (a)400-1, (b)400-2 e (c)400-3.....	90
Figura 21. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 400°C.....	91
Figura 22. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 500°C (a)500-1, (b)500-2 e (c)500-3.....	92
Figura 23. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 500°C.....	93
Figura 24. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 600°C (a)600-1, (b)600-2 e (c)600-3.....	94
Figura 25. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento, com FVA's preparadas a 600°C.....	95

- Figura 26. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 700°C (a)700-1, (b)700-2 e (c)700-3. 97
- Figura 27. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 700°C. 98
- Figura 28. Gráfico de tempo por quantidade adsorvida (t/q_m) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio. 100

Lista de Tabelas

Tabela 1. Evolução do cenário político ambiental.	25
Tabela 2. Barreiras para a P+L.	35
Tabela 3. Tratamentos físico-químicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil.	51
Tabela 4. Tratamentos físico-químicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil, por meio de adsorção.	53
Tabela 5. Tratamentos biológicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil.	54
Tabela 6. Tratamentos emergentes utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil.	55
Tabela 7. Características dos poluentes gerados de acordo com a espécie de corante utilizada.	71
Tabela 8. Rendimento e perda de massa das amostras de FVA's.	80
Tabela 9. Parâmetros da estrutura porosa das FVA's.	83
Tabela 10. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem,	101

Resumo

Com o crescimento desordenado e a rápida evolução industrial, as questões ambientais foram negligenciadas pelo homem que sempre buscou renda e avanço tecnológico. Com a percepção da necessidade de preservação, o desenvolvimento de forma sustentável tornou-se um requisito e ao mesmo tempo um desafio para as empresas que priorizam produtividade e lucratividade. Diante disso, ferramentas surgiram para auxiliar a incorporação do conceito de desenvolvimento sustentável junto aos processos produtivos das empresas, dentre elas, a Produção mais Limpa (P+L), que propõe a aplicação continuada de uma estratégia ambiental preventiva e integrada aos processos e produtos das empresas, tendo por objetivo aumentar a eficiência e reduzir os riscos à sociedade e ao meio ambiente. O uso dessa ferramenta demonstra adoção de visão sistêmica na definição das estratégias do negócio, ao preocupar-se com questões humanas e ambientais. O presente estudo tem por objetivo utilizar os conceitos da P+L no sentido de abordar o desenvolvimento sustentável no tratamento do resíduo da indústria têxtil, especificamente na remoção de corantes, por meio da aplicação de fibras de viscosa ativadas (FVA's). As fibras de viscosa ativadas foram preparadas, caracterizadas e aplicadas com o objetivo de avaliar a eficiência no processo adsorptivo do tratamento do efluente e, ao mesmo tempo, para minimizar o impacto ambiental do corante. Assim, o presente estudo se justifica devido à grande quantidade de água utilizada nos processos industriais têxteis, pela participação desse setor no processo de evolução industrial e disseminação da P+L. Como resultados, tem-se que as FVA's apresentaram desenvolvimento de novos poros e aumento da capacidade adsorptiva, que permite ser empregada como precursora para a adsorção dos corantes no tratamento do efluentes têxteis.

Palavras-chave: Adsorção; Corantes; Fibra ativada; Produção mais Limpa.

Abstract

With the uncontrolled growth and fast industrial development, environmental issues were unnoticed by the man who always sought income and technological advancement. Realizing the need to preserve environment the sustainable development has become a requirement and at the same time a challenge for companies that prioritize productivity and profitability. Therefore, tools have emerged to assist the incorporation of the concept of sustainable development along the productive processes of the companies. Among them, the Cleaner Production (CP), which proposes a continuous productive and integrated environmental strategy to processes and products of companies, aiming to increase efficiency and reduce risks to society and the environment strategy. The usage of this tool demonstrates adoption of a systemic view in defining business strategies, to be concerned with human health and environmental issues. This study aims to use the concepts of CP towards addressing sustainable development in the treatment of waste from the textile industry, specifically in the removal of dyes, through the application of activated viscose fibers (AVF's). The activated viscose fibers were prepared, characterized and implemented in order to evaluate the efficiency of adsorptive process of effluent treatment and at the same time to minimize the environmental impact of the dye. Thus, the present study is justified because of the large amount of water used in textile industrial processes, the participation of this sector in the process of industrial evolution and dissemination of CP. The results show that the AVF's presented development of new pores and increased the adsorptive capacity which can be used as the precursor for adsorption of dyes in textile processing effluents.

Key words: Activated fibers; Adsorption; Cleaner Production; Dyes.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância do Trabalho

A sustentabilidade pode ser considerada como a integração entre as responsabilidades ambiental, social e econômica com o objetivo de oferecer estrutura para a empresa, com vistas à competitividade em longo prazo e em prol de mudanças que beneficiem a preservação do meio ambiente e da saúde humana (CARTER; ROGER, 2008).

Com a rápida evolução industrial, o meio ambiente tornou-se coadjuvante dos processos produtivos, resultando em danos irreparáveis à sociedade e aos ecossistemas existentes. Algumas ações tornaram-se oponentes do ser humano, fazendo-os reféns de decisões não ponderadas e inconsequentes que visam à lucratividade.

Com o objetivo de amenizar os danos causados e buscando estabelecer a harmonia entre homem e natureza, algumas ferramentas foram desenvolvidas para estreitar a relação entre progresso e desenvolvimento sustentável. Entre as principais ferramentas, destaca-se a produção mais limpa (P+L), que tem sido adotada pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) e pela ONUDI (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial) como uma estratégia de prevenção e integração, a fim de minimizar as emissões de resíduos e, ao mesmo tempo, reutilizá-los.

A P+L também é reconhecida como um procedimento ambiental aplicado a processos, que visa a aumentar a eficiência e reduzir os riscos à sociedade e ao meio ambiente, a fim de se obter competitividade e otimização do processo (BARBIERI, 2004; WERNER *et al.*, 2009; UNIDO, 2013).

Com o intuito de pesquisar ferramentas que contribuam para o desenvolvimento sustentável, buscou-se, por meio desta pesquisa, compreender a importância e a relação da indústria têxtil com o meio ambiente e a prática da P+L nesse setor, uma vez que, desde a revolução industrial,

essa divisão se destaca como alavancador da inserção de novas tecnologias e práticas de produção (BRAGA *et al.*, 2009).

O setor têxtil é um dos que mais contribui para a degradação ambiental e seus impactos são referentes aos processos empregados no tratamento da matéria prima, afetando a qualidade do ar, do solo e da água. Dentre os aspectos ambientais citados, a água é diretamente afetada pelo processo de tingimento, o qual resulta em efluentes com alta toxicidade devido ao uso de corantes.

O volume de água residual corresponde a um valor entre cinco e dez vezes o peso do tecido produzido e é um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade, pois a presença do corante afeta o desenvolvimento de ecossistemas aquáticos, da fauna e flora, além das ameaças à saúde humana (MOORE; AUSLEY, 2004; MANZOOR *et al.*, 2006; AGOURAKIS *et al.*, 2006; MITTER, 2013).

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de pesquisa experimental para remoção de contaminantes presentes em efluentes da indústria têxtil, com base nos conceitos de produção mais limpa (P+L).

1.2 Justificativa

Devido aos problemas ambientais e à saúde humana oriundos da utilização de corantes empregados nos processos industriais têxteis, tem-se a necessidade do tratamento dos efluentes gerados, com o intuito de minimizar seus impactos. A remoção desses componentes faz-se necessária para a reutilização da água no processo de produção ou seu retorno ao meio ambiente com menores índices de coloração.

O presente estudo se justifica ainda pela necessidade de estudos referentes à prática de P+L no Brasil, principalmente no setor têxtil, com o objetivo de contribuir para a preservação dos aspectos ambientais, assim como pela discussão sobre a aplicação dessa ferramenta na busca de novas tecnologias de tratamento.

1.3 Problema de pesquisa

Considerando o quadro proposto, as principais questões a serem respondidas pela presente pesquisa são:

- As fibras de viscose ativadas são adequadas para a remoção de corantes utilizados na indústria têxtil?
- Qual condição apresentou melhor desempenho nos ensaios de adsorção do corante azul de metileno?
- A P+L pode ser apontada como uma ferramenta estratégica/operacional para a indústria têxtil?

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo geral aplicar os conceitos da P+L na indústria têxtil, por meio da aplicação de fibras de viscose ativadas (FVA's) para remoção de corantes, especificamente, o azul de metileno.

1.4.2 Objetivos Específicos

Para alcançar esse objetivo, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- O levantamento bibliográfico sobre o tema P+L para o desenvolvimento de novas tecnologias, sua inserção nas indústrias têxteis e sobre as formas de preparação das FVA's;
- A produção, em escala laboratorial, das FVA's a serem empregadas no processo de tratamento do efluente industrial têxtil;
- A caracterização da estrutura porosa e do comportamento térmico das FVA's para identificar as melhores condições de preparação;
- Estudo da adsorção do corante no processo industrial têxtil pelas FVA's;
- Avaliação do desempenho das FVA's no processo de adsorção de azul de metileno, corante utilizado na indústria têxtil.

1.5 Visão Macro da Pesquisa

A partir das definições do problema e dos objetivos desse trabalho, o método de pesquisa seguirá o roteiro descrito na Figura 1.

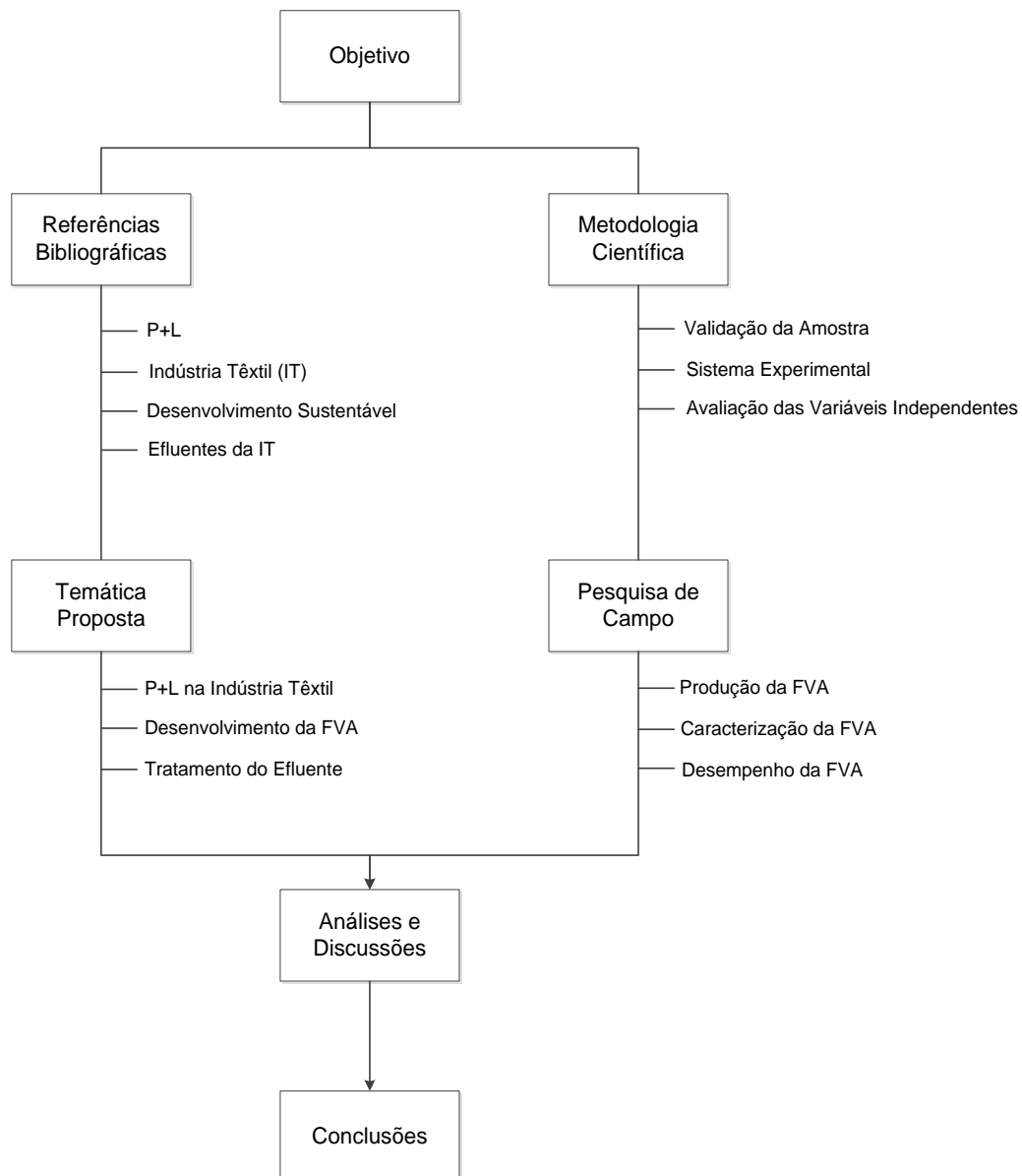


Figura 1. Visão macro da pesquisa.

1.6 Estrutura do Trabalho

Este trabalho possui cinco capítulos, que serão detalhados a seguir.

Capítulo 1 – Introdução: apresenta o problema a ser estudado, os objetivos a serem cumpridos e a estrutura do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: está dividida em sub-capítulos que abordam, respectivamente, as pesquisas referentes ao desenvolvimento sustentável; a revolução industrial; a produção mais limpa; o processo produtivo têxtil; os corantes utilizados no processo; as formas de tratamento do efluente; a aplicabilidade das fibras de carbono; a produção e preparação da viscose raiom ativada; os aspectos ambientais devido aos poluentes gerados na indústria têxtil e a caracterização do elemento filtrante desenvolvido.

Capítulo 3 – Abordagem metodológica: descrição das etapas para a elaboração do trabalho e dos experimentos para a produção das fibras de viscose ativadas, destacando os parâmetros e as condições de tratamento térmico utilizadas no processo de preparação. A aplicação das FVA's na remoção dos corantes da indústria têxtil.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão: apresenta os resultados obtidos, assim como as discussões a respeito do desempenho das FVA's no processo de remoção do corante em relação à área superficial desenvolvida no material.

Capítulo 5 – Conclusões: são apresentadas as conclusões encontradas, confrontando com os objetivos e metodologias propostas, bem como a sugestão de novos trabalhos a serem desenvolvidos em relação à aplicação dos conceitos de P+L na indústria têxtil e no desenvolvimento de novas fibras ativadas.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas: consta a lista de artigos, livros e teses utilizados para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Desenvolvimento Sustentável

Com o passar dos anos, o desenvolvimento social, econômico e tecnológico tomou proporções elevadas em todo o mundo. Com o intuito de promover aumento da produtividade e otimização do lucro, houve uma busca incessante por novas tecnologias de forma acelerada, resultando no consumo de recursos naturais não renováveis, geração de poluentes e degradação ambiental (BARBOSA, 2008).

Diante desses fatos, em 1987, a CMMAD (Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento) publicou um estudo denominado “Nosso futuro comum” (“*Our Future Common*”), conhecido também como Relatório *Brundtland* (UNITED NATIONS, 1987). Esse relatório teve por finalidade conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação do meio ambiente, surgindo então a primeira concepção de desenvolvimento sustentável. O documento enfatizava também questões relacionadas aos problemas ambientais, como aquecimento global e destruição da camada de ozônio, conceitos novos para a época, demonstrando a preocupação com a rápida mudança que vinha ocorrendo diante da demora da sociedade científica de avaliar e propor soluções diante dos novos problemas que surgiam.

O relatório estava dividido em três partes (UNITED NATIONS, 1987). A primeira abordava as preocupações comuns como ameaças futuras, o desenvolvimento sustentável e as regras da economia internacional. A segunda tratava os desafios para a prática sustentável abordando seis tópicos:

- A população e os recursos humanos;
- Segurança alimentar: o potencial sustentado;
- Ecossistema e espécies: recursos para o desenvolvimento;
- Energia: escolhas para o desenvolvimento e ambiente;
- Indústria: produzir mais com menos;
- O desafio urbano.

A terceira continha os esforços comuns como gestão, paz, segurança, desenvolvimento e meio ambiente, e as ações comuns propostas para as instituições e mudanças legais.

Sendo assim, a definição de desenvolvimento sustentável pela UNITED NATIONS (1987) foi conceituada como: “*desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas necessidades*”.

Com a definição e diretrizes determinadas, coube à sociedade adequar-se aos parâmetros estabelecidos para a prática do desenvolvimento sustentável.

Munn (1992) apresentou uma perspectiva histórica de desenvolvimento sustentável, que indica os desafios intelectuais e as oportunidades que os pesquisadores ambientais teriam ao aplicar os critérios estabelecidos pelo Relatório *Brundtland*. A preocupação com o meio ambiente e sua conservação surgiu no início de 1900, quando deu-se início a divulgação de que a poluição era generalizada e comprometia tanto os campos, como as cidades.

Ainda, segundo o autor, a evolução histórica em relação ao desenvolvimento sustentável inicia-se na década de 1970. As conferências apresentavam abordagem setorial para cada nação, não examinavam custos econômicos, danos ambientais e tratamento de resíduos, dificultando, assim, a prática do desenvolvimento sustentável.

Na década de 1990, a questão vinculada ao meio ambiente atingiu maiores proporções e a sociedade deu início às práticas que favoreciam a relação entre o homem e o ambiente. Os sinais verificados dessa prática foram a divulgação do Relatório *Brundtland*, reconhecendo que as rápidas mudanças estavam resultando em variações climáticas e na disseminação do consumismo “verde” dentro da sociedade. O uso racional de recursos naturais exigia a busca por produtos e processos baseados em inovação, conservação e invenção de produtos recicláveis e biodegradáveis (RATTNER, 1999).

Diante da necessidade de adequação da sociedade para a implantação do desenvolvimento sustentável, estratégias e ferramentas foram desenvolvidas para auxiliar na relação do homem com o meio ambiente. Entre as ferramentas utilizadas, destacam-se (ROBERT, 2000):

- Sistema de Gestão Ecológica (*Ecological Management Systems – EMS*), tal como a ISO 14001, que consiste de ferramentas administrativas para a adequação dos sistemas de produção e as características ambientais compatíveis dentro da legislação, por parte das empresas;
- Conceito Fator X, que consiste na redução do volume de recursos em escala global para alcançar a sustentabilidade;
- Pegada Ecológica (*Ecological footprinting*), que é caracterizada por ser uma ferramenta de medição global para obter o desempenho do negócio em relação à sustentabilidade e a avaliação do ciclo de vida.

No entanto, para aplicar a estratégia de desenvolvimento sustentável é preciso ter uma visão dos requisitos envolvidos e entendimento do processo para que se alcance sucesso no planejamento e execução dessa atividade, além da questão cultural e pró-atividade (ROBERT *et al.*, 2002).

O desenvolvimento sustentável é um processo que ocorre em longo prazo, pois se relaciona à questão comportamental, além de requerer também o comprometimento de políticas municipais a nacionais. Segundo Tayara; Ribeiro (2005), o desenvolvimento sustentável não é um estado permanente de equilíbrio, mas, sim, de mudanças quanto ao acesso aos recursos e quanto à distribuição de custos e benefícios. Dessa forma, torna-se crucial o comprometimento das partes envolvidas no processo, com vistas à disseminação e incentivo à prática da sustentabilidade, com o intuito não só a racionalização de energia, o tratamento de resíduos e o desenvolvimento de técnicas que substituam a utilização de bens não renováveis, mas, também, a degradação do meio ambiente e fatores sociais.

O desenvolvimento sustentável deve ser uma consequência do desenvolvimento social, econômico e da preservação ambiental. A Figura 2 mostra a interação entre esses três pilares, que resultam em fatores que beneficiam a sociedade, não só em relação a prática da sustentabilidade, mas, também, para um crescimento equilibrado proporcionando (BARBOSA, 2008):

- inclusão social, a qual cria oportunidades de acesso a bens e serviços dentro de um sistema que beneficie a todos;
- a eco eficiência, que relaciona o fornecimento de bens e serviços sustentáveis a preços competitivos que satisfaçam as necessidades humanas, que promovam a redução dos impactos ambientais e de consumo de recursos naturais;
- a justiça socioambiental, que relaciona os interesses sociais, econômicos e ambientais de acordo com as legislações e normas vigentes no país.

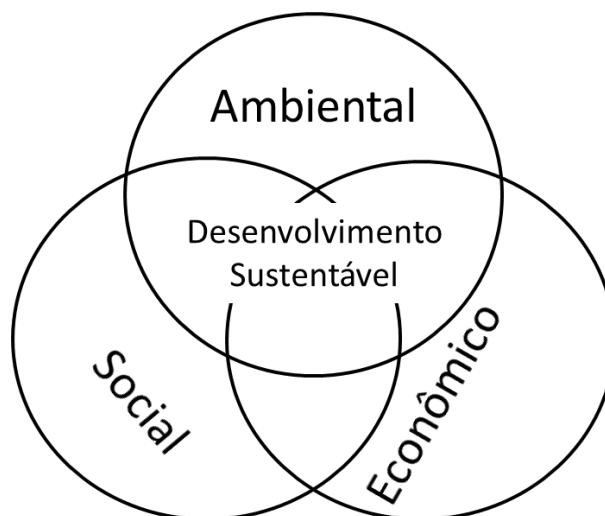


Figura 2. Desenho esquemático relacionando parâmetros para se alcançar o desenvolvimento sustentável (Fonte: adaptado de BARBOSA, 2008).

Devido aos problemas típicos da sociedade pós-industrial frente ao fato de viabilizar o crescimento econômico com a proteção ao meio ambiente, constatou-se a necessidade de implementar ações e políticas públicas e privadas por meio de tecnologias limpas, do desenvolvimento de alternativas

sustentáveis, de incentivos às pesquisas e estímulo de parceria entre os segmentos da sociedade. Algumas das consequências desse período foram: o aumento da poluição pelas fábricas e veículos automotores; o emprego desordenado de substâncias tóxicas na produção agrícola; o consumismo, que ocasionou uma crescente demanda por energia, levando à intensa exploração de reservas de petróleo e carvão (PINTO, 2013). A queima desses combustíveis aumentou a emissão e concentração de CO₂ na atmosfera, gerando alterações climáticas, sendo este o mais grave problema ambiental, que afeta todo o planeta.

Ainda segundo o autor, a globalização atrelada à revolução industrial proporcionou ao homem ampliar sua economia, política e cultura de forma espontânea e não direcionada, resultando em consequências para as quais a sociedade não estava preparada para enfrentar. No entanto, a globalização e a sustentabilidade têm como elemento de ligação justamente o desenvolvimento. A globalização traz consigo a expansão de produtividade em países menos desenvolvidos resultando em danos ao meio ambiente. Em contrapartida, proporciona a abertura do comércio baseado em produtos com tecnologias mais avançadas, oferecendo, em alguns casos, alternativas que degradam menos o meio ambiente.

Zaccai (2012) relacionou as influências e transformações do desenvolvimento sustentável, desde a divulgação do Relatório de *Brundtland*, até a Conferência do “Rio+20”, apontando que a expressão desenvolvimento sustentável baseia-se em ações, colaboração e voluntariedade. Além disso, a preservação do meio ambiente deve estar vinculada ao tratamento de questões econômicas e sociais, não podendo nenhuma delas ser tratada isoladamente.

Outro fator relevante é o envolvimento de representantes públicos e da política local para que a abrangência e prática do desenvolvimento sustentável se torne rotina. Dessa forma, foi traçada a evolução do cenário político ambiental nas décadas de 1970 e 1980 em comparação ao ano 2010, conforme é apresentado na Tabela 1.

Observa-se que, nas décadas de 1970 e 1980, as políticas adotadas optavam por aplicar ações corretivas após a ocorrência de danos ao meio ambiente. Posteriormente, houve a adequação dos instrumentos para atender as necessidades do mercado de desenvolver-se de forma sustentável.

Tabela 1. Evolução do cenário político ambiental (Fonte: adaptado de ZACCAI, 2012).

Políticas Ambientais	Década de 1970 e 1980	2010
1 Instrumento da política.	Controle e remediação.	Instrumentos baseados na necessidade de mercado.
2 Partes envolvidas.	Governo.	Governo e <i>stakeholders</i> .
3 Parte dominante das ações.	Ações industriais direcionadas pela tecnologia.	Ações em conjunto com indústria e consumidores envolvendo tecnologia, economia e finanças.
4 Conhecimento sobre o meio ambiente.	Superficial ou limitado a especialistas.	Extensa e difundida em muitos âmbitos da sociedade.
5 Discurso sobre questões ambientais.	O verde era visto como importante (antes de 1973) e então se buscou sua essência.	O reconhecimento da gravidade de alguns problemas, a tendência do “pensamento verde”, resultando em oportunidades de negócio”.
6 Questões sociais.	Preocupações superficiais ou negligenciadas.	Preocupações com a justiça ambiental e a influência da degradação ambiental sobre a pobreza.

Outro ponto relevante é o envolvimento das partes quanto à responsabilidade ambiental. No primeiro momento, o governo era responsável por direcionar o cenário político ambiental e por auxiliar no desenvolvimento das ações de sustentabilidade. Em 2010, essa questão é mudada incluindo a participação das partes envolvidas, tornando o processo mais dinâmico e os envolvidos mais comprometidos com a causa.

Dessa forma, se fez necessário que a sociedade conhecesse e se conscientizasse dos problemas ambientais para que a política ambiental se tornasse corroborativa e participativa. Nesse momento, foi incorporado o “pensamento verde” às formas de trabalho, reiterando questões antes desprezadas, como, por exemplo, a preocupação com a comunidade e com o bem estar do trabalhador, incentivando a prática da responsabilidade social.

2.2 Revolução Industrial

A Revolução Industrial, de uma maneira geral, resultou em inúmeras mudanças em diferentes âmbitos da sociedade, tanto positivas, quanto negativas. Alguns dos avanços tecnológicos oriundos da revolução proporcionaram maior conforto e qualidade de vida ao homem, como os meios de transporte. Em compensação, a rápida evolução com o objetivo de aumentar a produtividade e lucro desconsiderou os aspectos ambientais e as consequências nele causadas pelo crescimento industrial desordenado, trazendo à tona a necessidade de repensar comportamento em termos globais em relação à natureza.

Dessa forma, é difícil traçar uma linha consistente de evolução entre desenvolvimento e humanidade, uma vez que adaptações são necessárias de forma que haja integração entre a vida urbana, o meio ambiente e o mundo industrial no cotidiano (BARBOSA, 2008).

A revolução industrial teve três fases distintas nas quais se destacaram os recursos energéticos, os meios de transportes e as formas de produção aplicadas para cada período (SCHMIDT, 2005).

A primeira fase da revolução industrial teve início na Inglaterra em meados do século XVIII e espalhou-se durante a segunda metade do século para outros países da Europa. O pioneirismo inglês é justificado pela existência de minas de carvão mineral (fonte de energia) e minério de ferro (matéria prima) no país

(SCHMIDT, 2005). O progresso alcançado pela industrialização resultou em um crescimento econômico de longa duração, seguido do desenvolvimento com base na inovação competitiva; o resultado foi um crescimento econômico sem precedentes históricos, que afetou e tem afetado a economia, o meio ambiente, a tecnologia e a sociedade (JOVANE *et al.*, 2008).

As inovações tecnológicas oferecidas, principalmente a partir do século XVIII, proporcionaram maior velocidade aos processos de transformação da matéria-prima e são considerados os alavancadores da revolução industrial.

Em 1769, o escocês James Watt desenvolveu a máquina a vapor, que viabilizou a construção de outras máquinas que podiam produzir produtos de melhor qualidade de forma repetitiva, mais rápida e padronizada. No entanto, além de acelerar processos e reduzir custos, as máquinas também transformaram as relações de trabalho no meio fabril. Os trabalhadores passaram por um processo de especialização de sua mão de obra, assim só tinham responsabilidade e domínio sob uma única parte do processo industrial. Em termos de organização da produção, nesse período, também foi estabelecida a lógica da divisão do trabalho e da especialização dos recursos, como forma a aumentar a produtividade na cadeia produtiva (SCHMIDT, 2005).

A segunda fase da revolução industrial teve início nos Estados Unidos da América, no final do século XIX e começo do século XX. Esse período foi marcado pela busca pelo aperfeiçoamento das máquinas industriais utilizadas, tornando-as mais eficientes e pelo desenvolvimento de novas tecnologias, como os veículos automotores e aviões, dando início à utilização do petróleo e da eletricidade como principais fontes de energia. Nesse momento, houve também avanços na área da telecomunicação como, por exemplo, o surgimento dos telefones e rádios (SCHMIDT, 2005).

Nessa época, a indústria automobilística desenvolveu-se, cresceu e se tornou a empresa mais representativa do mundo sob o aspecto econômico. Rapidamente, o automóvel tornou-se um objeto de desejo por muitas pessoas

tanto por questão de status quanto pelas necessidades de transporte. Dessa forma, a indústria automobilística se tornou um grande referencial para a indústria mundial, pois se destacou por desenvolver sistemas de produção mais eficientes, resultando em maior produtividade com redução de custos (PIRES, 2004; WOMACK, 2004).

A terceira fase da revolução industrial teve início nos Estados Unidos da América, com o fim da segunda guerra mundial (meados do século XX) e perdura até os dias atuais. A partir da década de 1970, as preocupações com o meio ambiente tornaram-se mais frequentes. Nesse período, destacou-se a introdução de novas fontes de energia, como a nuclear. Um dos setores que teve grande contribuição para a revolução industrial foi o setor têxtil. As máquinas a vapor foram introduzidas nas indústrias têxteis para os processos de teares, com o intuito de aumentar a velocidade (SERRA; ATEM, 1988; SCHMIDT, 2005).

No Brasil, podem ser identificadas quatro etapas importantes para a evolução do setor têxtil (SINDIMALHAS, 2004):

- fase colonial: que se caracteriza pelo início da atividade têxtil e descontinuidade do processo;
- fase da implantação: que se caracteriza pelo desenvolvimento do processo com o surgimento e consolidação da cultura algodoeira, com mão de obra abundante e mercado consumidor em crescimento;
- fase da consolidação: crescimento da produção interna com ampliação das fábricas para exportação para mercados da Europa e Estados Unidos;
- fase atual: aceleração do processo industrial com ênfase para os setores mais dinâmicos.

O setor têxtil no Brasil pode ser considerado como um segmento em transformação. Por ser um dos setores mais antigos do mundo, sempre teve como característica o uso intensivo de mão-de-obra. Contudo, com o

desenvolvimento e uso de sistemas de produção automatizados está mudando para um uso intensivo de capital (BRAGA; HEMAIS, 2002).

Como a tecnologia no setor se mantém tradicional, o ramo comporta empresas de pequeno a grande porte, resultando em uma grande diversidade tecnológica entre elas. As inovações tecnológicas existentes nessa área são incrementais e, basicamente, propostas pelos fornecedores. As pesquisas e desenvolvimentos feitos pelas empresas do setor são voltados para o acompanhamento das tendências de mercado e criação de novos artigos têxteis (BRAGA *et al.*, 2009).

O setor têxtil é apenas uma das partes integrantes do sistema produtivo a merecer um tratamento mais integrado, racional e eficaz por parte do planejamento governamental. Com a evolução da cadeia produtiva e com o processo de globalização, a preocupação com o meio ambiente tornou-se fator crucial para as estratégias de desenvolvimento do negócio.

O setor têxtil é pioneiro na adoção de práticas em busca de produção mais limpa, pois busca a melhoria contínua em seu processo produtivo direcionando seus esforços a fim de garantir uma maior sustentabilidade na produção (SERRA; ATEM, 1988; BASTION, 2009).

2.3 Produção mais limpa

Atrelada à globalização e ao desenvolvimento industrial, as empresas enfrentam o desafio de aderir à prática sustentável, tanto na cadeia produtiva, quanto na gestão do negócio. Dessa forma, a competitividade vem sendo buscada para a otimização do processo e também para as suas relações humanas e com o meio ambiente. Diante disso, conceitos e ferramentas surgiram para que o desenvolvimento sustentável fosse agregado e implantado nos processos de forma contínua e progressiva.

A inovação tecnológica surgiu com vistas à evolução industrial e também com o propósito de conciliar a relação entre o homem e o meio ambiente. Considerando que os países de terceiro mundo aumentaram seu consumo de energia e de materiais ao ampliar o processo produtivo e seu padrão de vida, então tornaram necessários sistemas voltados a P+L de acordo com as necessidades de desenvolvimento do negócio (MOORS *et al.*, 2005).

No início de 1970, os processos produtivos eram caracterizados por tratar somente os resíduos e não observar a geração dos mesmos. Com os avanços tecnológicos voltados para a prevenção, proteção do meio ambiente e controle da poluição, juntamente com a introdução da “Avaliação do Impacto Ambiental”, que também propunha abordagem preventiva, as questões relacionadas à geração dos resíduos começaram a ganhar maiores destaques.

Todos esses fatores se fortaleceram na década de 1980 e, em conjunto, moveram-se em direção a uma abordagem holística do processo, propondo medidas estratégicas e integrada para a promoção do desenvolvimento sustentável (MEDEIROS *et al.*, 2007; SALVADOR *et al.*, 2000).

Desde então, foram desenvolvidas ferramentas para auxiliar na gestão que envolve questões econômicas, sociais e ambientais em um nível estratégico, propondo a influência da sustentabilidade nas decisões do negócio. Uma das ferramentas desenvolvidas para adequação da cadeia produtiva ao desenvolvimento sustentável consiste na “Produção Mais Limpa” (P+L), difundida pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) e pela ONUDI (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial), que são as agências que executam e coordenam os Centros Nacionais de Produção Mais Limpa que funcionam em dez países, dentre eles o Brasil (BARBIERI, 2004).

Em 1994, a UNIDO (*United Nations Industrial Development Organization*) e a UNEP (*United Environment Programme*), iniciaram o programa mundial dos centros de P+L, com o intuito de promover, coordenar e facilitar as atividades

em cada país, por meio da capacidade local em implementar essa prática e formar profissionais capacitados para a aplicação desses conceitos, de acordo com os locais no qual estão inseridos (UNEP, 2013; UNIDO, 2013).

Segundo a UNIDO (2013), a P+L é uma estratégia preventiva e integrativa, aplicada a todo o ciclo de produção com o intuito de: aumentar a produtividade, assegurando um uso mais eficiente de matéria prima, energia e água; promover o tratamento de resíduos, reduzindo fontes de desperdício e emissão; reduzir o impacto ambiental por meio da avaliação do ciclo de vida do produto, com um desenho ambiental de baixo custo.

Werner *et al.* (2009) afirmam que a P+L é a aplicação continuada de uma estratégia ambiental que se aplica tanto a processos quanto a produtos com o intuito de aumentar a eficiência e diminuir os riscos a sociedade e ao meio ambiente, contendo desperdícios e custos a fim de se obter competitividade e otimização do processo produtivo.

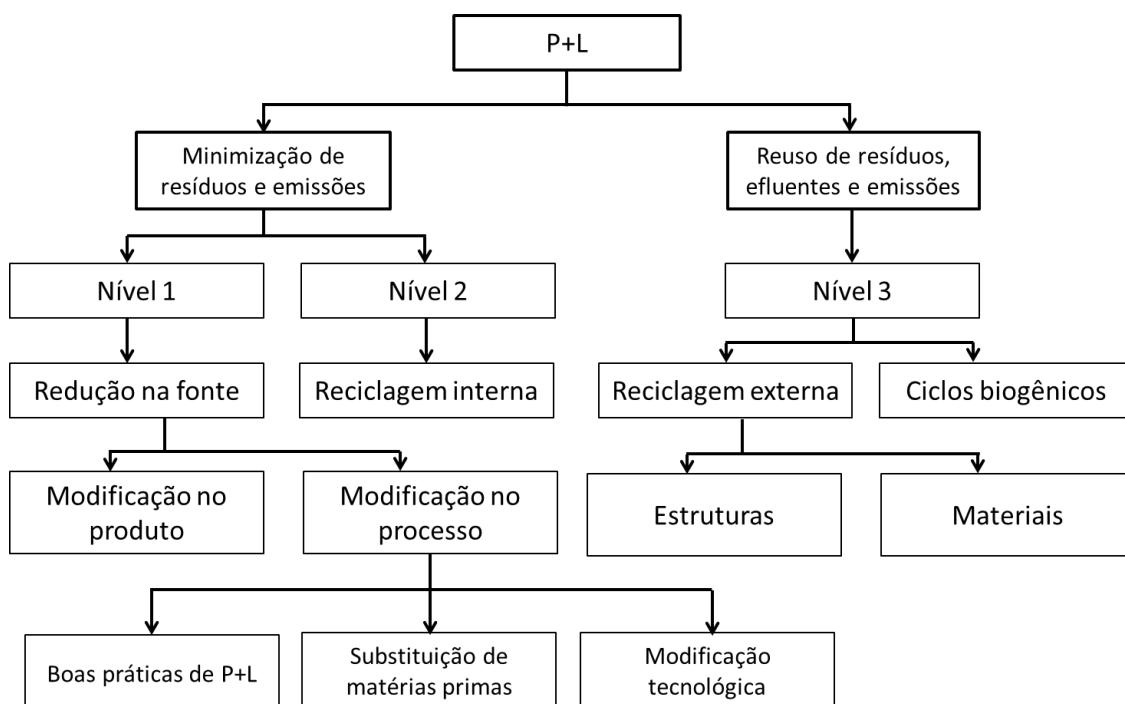
A P+L proporciona opções para a sua aplicação em diferentes níveis de atuação e de estratégias, com vistas ao tratamento das causas da geração de resíduos. Devem-se priorizar atividades que busquem eliminar ou minimizar resíduos, efluentes e emissões no processo produtivo onde são gerados.

A Figura 3 mostra o fluxograma básico que relaciona os níveis de ações voltadas ao conceito de P+L (SENAI, 2003).

A produção mais limpa é caracterizada por ações que privilegiam o Nível 1 como prioritárias, seguidas do Nível 2 e Nível 3. A principal meta é encontrar medidas que evitem a geração de resíduos na fonte (Nível 1). Estas podem incluir modificações tanto no processo de produção, quanto no próprio produto.

Sob o ponto de vista dos resíduos, efluentes e emissões e levando-se em consideração os níveis e as estratégias de aplicação, a abordagem de P+L pode se dar de duas formas: por meio da minimização de resíduos (redução na fonte), efluentes e emissões ou por meio da reutilização de resíduos

(reciclagem interna e externa), efluentes e emissões. A redução na fonte contempla modificações no produto, que é geralmente adotada após escassas as opções que envolvem a aceitação pelos consumidores; e redução no processo, que envolve boas práticas operacionais, como operação adequada de equipamentos, substituição de matérias primas, materiais auxiliares e modificações tecnológicas (SENAI, 2003).



*Figura 3. Fluxograma da geração de opções de P+L
(Fonte: adaptado de SENAI, 2003).*

Para o desenvolvimento de produto, a P+L busca direcionar o *design* para a redução dos impactos negativos da avaliação do ciclo de vida, desde a extração da matéria prima até a disposição final.

Durante a cadeia produtiva, o processo é direcionado para a economia de matéria prima e energia, eliminação da utilização de materiais tóxicos e redução dos resíduos e efluentes gerados no processo. Em relação aos

serviços, direciona seu foco para incorporar as questões ambientais na estrutura e entrega de serviços (SENAI, 2003).

O fator mais considerável da P+L não é somente a implantação de novas tecnologias, mas também a aplicação de *know-how* por meio de técnicas de gestão, revisão de política e procedimentos e, também a mudança de hábitos e atitudes, como novas abordagens para o relacionamento entre a indústria e o ambiente. A união desses fatores é o diferencial às técnicas ligadas à eficiência do processo. Com isso, a estratégia geral para alcançar os objetivos na P+L é de mudar as condições na fonte ao invés de lutar contra os sintomas (CEBDS, 2009; WERNER *et al.*, 2009).

No Brasil, o CNTL (Centro Nacional de Tecnologias Limpas) foi instalado em julho de 1995 no SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) do Rio Grande do Sul. Em 1999, foi implantada a Rede Brasileira de P+L, com o intuito de promover o desenvolvimento sustentável nas micro e pequenas empresas brasileiras.

Atualmente, a rede é formada por sete núcleos estaduais e onze núcleos regionais. Essa rede implementou a P+L em mais de 300 empresas, proporcionando melhorias no desempenho ambiental e ganhos econômicos (PIMENTA; GOUVINHAS, 2012).

Desde 1997, no estado de São Paulo, a CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental) tem desenvolvido projetos pilotos demonstrando a aplicação da P+L nos diversos setores, tais como o têxtil, metalúrgico, químico, metal mecânico, farmacêutico, entre outros. Desde então, foi possível demonstrar que as práticas de P+L e de prevenção à poluição são importantes para todo o tipo de indústria dentro do sistema de gestão empresarial.

Dessa forma, a variável ambiental tornou-se mais um quesito na busca para adquirir vantagem competitiva. Além disso, fatores sociais (exigências dos

consumidores e de entidades não governamentais) e fatores econômicos e políticos (imposição de restrições, multas e novas legislações) exercem pressões adicionais para que a prática do gerenciamento ambiental seja intensificada (MEDEIROS *et al.*, 2007).

Dentre esses sistemas, a gestão ambiental é uma das áreas que proporciona vantagem competitiva, pois tem seus efeitos relacionados diretamente com os clientes e fornecedores do negócio (HIROSE, 2005).

Os custos para a implantação de um programa de prevenção à poluição são financiados pelas economias feitas no processo, durante a prática sustentável. Assim, a empresa que adota as condições em seu processo, trata diretamente a fonte geradora de resíduo, utiliza matéria prima mais pura, diminui a toxicidade dos materiais envolvidos no processo, ou faz uso de formas mais eficientes de recursos não renováveis, que resulta em uma empresa ecoeficiente. Além de reduzir riscos e não danificar o meio ambiente, a empresa estará realizando economia efetiva e significativa (HIROSE, 2005).

Zeng *et al.* (2010) avaliaram o impacto da P+L no desempenho do negócio e constataram que atividades de baixo custo, como a conscientização ambiental dos colaboradores para o uso de recursos não renováveis e reutilização de resíduos, têm maior contribuição para o desempenho financeiro, de modo que trazem resultados imediatos e estimulam a prática do P+L no processo.

Estudos identificaram algumas barreiras potenciais que podem impedir ou retardar a adoção de P+L em empresas, mas é essencial que, no processo de implementação de um programa de P+L, as mesmas sejam superadas. Shi *et al.* (2008) identificaram na China 20 barreiras que dificultam a implantação da P+L e agruparam-nas em quatro grandes grupos: barreiras políticas e de mercado; financeiras e econômicas; técnicas e informação; e as barreiras administrativas e organizacionais, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Barreiras para a P+L (Fonte: adaptado de SHI et al., 2008).

	Barreiras	Descrição
B1. Barreiras políticas e de mercado	B1.1 Fiscalização ambiental frouxa	Fraca execução da regulamentação ambiental não torna a adoção de P+L uma tarefa urgente
	B1.2 Ausência de políticas de incentivo econômico	Não há incentivos econômicos, tais como isenções fiscais e subsídios para a P+L nas médias empresas
	B1.3 Falta de preferência de mercado	Os clientes não exigem ou optam por produtos produzidos de forma ecológica
	B1.4 Auto Regulação industrial inadequada	Assistência ou iniciativas governamentais não resultam em auto regulação no nível da fábrica
	B1.5 Pressão da conscientização pública fraca	Conscientização dos <i>stakeholders</i> é insuficiente sobre as médias empresas em relação ao meio ambiente
B2. Barreiras financeiras e econômicas	B2.1 Alto custo de capital inicial	Custos iniciais elevados para a implantação da P+L, comparado com tecnologias convencionais
	B2.2 Dificuldade de acesso ao capital financeiro	Canais de financiamento para as médias empresas são limitados na China, principalmente para P+L
	B2.3 Desempenho financeiro pobres de P+L	Baixos retornos e longos prazos de implantação tornam as empresas relutantes em investir em P+L
	B2.4 Falta de medidas de avaliação eficazes para a P+L	Dificuldade para quantificar o desempenho financeiro dos projetos P+L
	B2.5 Falta de serviço de financiamento para as médias empresas	Institutos de financiamento chineses são insuficientes e priorizam atender grandes empresas
B3. Barreiras técnicas e informação	B3.1 Capacidade limitada da planta	Equipes técnicas estão ocupadas na produção diária, dificultando a implementação da P+L
	B3.2 Falta de acesso a suporte técnico externo	Médias empresas são incapazes de buscar assistência técnica externa e o apoio é insuficiente
	B3.3 Dificuldade de acesso à informação em relação a P+L	Médias empresas enfrentam dificuldade de acesso a informações relacionadas à P+L
	B3.4 Requisitos adicionais de infraestrutura	Dificuldade de integração da P+L com sistemas de produção, espaço e infraestrutura existentes
	B3.5 Falta de treinamento técnico para os colaboradores	Nas médias empresas, programas de treinamento insuficientes para gerenciar e manter P+L
B4. Barreiras administrativas e organizacionais	B4.1 Prioridades mais altas para a expansão da produção	Gestores priorizam a expansão da capacidade de produção do que a implementação do P+L
	B4.2 A preocupação com a competitividade	Adoção de P+L, muitas vezes, ocorre em custos adicionais e compromete a competitividade
	B4.3 Gestão resistente à mudança	Gestores preocupados com os riscos de mudar os processos de produção e tecnologias atuais
	B4.4 A falta de consciência da P+L	Gerentes e funcionários não estão convencidos dos benefícios econômicos e ambientais da P+L.
	B4.5 Capacidade de gestão inadequada	Os gerentes não têm a capacidade gerencial e técnica para implementar a P+L.

Shi *et al.* (2008) retratam as dificuldades encontradas para as pequenas e médias empresas na China, como dificuldades de barreiras políticas e de mercado, mostra a falta de apoio do governo e das tendências do mercado por não valorizar a implantação e utilização de produtos ecologicamente corretos. A iniciativa falha, principalmente por parte governamental, torna a aceitação do público dificultosa, uma vez que a divulgação não atinge patamares de valorização devida para a necessidade de preservação do meio ambiente.

Essa dificuldade não cabe somente a países emergentes, mas também a países desenvolvidos que não contam com a legislação ativa para a prática e apoio da P+L.

A segunda barreira aponta para as dificuldades advindas das situações financeiras e econômicas, as quais atingem todos os países que buscam práticas sustentáveis. Embora muito comentada, a prática da sustentabilidade nas empresas ainda não se torna eficaz e, para outros setores, torna-se uma realidade distante, devido à falta de recursos para iniciar essa atividade. Em países desenvolvidos essa realidade não é aparente; porém, a busca por lucro, deixa de lado fatores ambientais, utilizando outros fatores que se tornam viáveis em manter a reputação da empresa diante da sociedade.

O terceiro bloco de barreiras identificadas se refere às dificuldades técnicas e de informação. A dificuldade no acesso às práticas da P+L e de incorporação das mesmas no processo produtivo faz com que as pequenas e médias empresas encontrem empecilhos para a implantação da sustentabilidade em seu negócio. Países emergentes possuem mais dificuldade de acesso à informação e de especialistas que auxiliem no desenvolvimento das práticas sustentáveis em seu negócio.

A quarta seção de barreiras aponta as dificuldades relacionadas à administração e organização das empresas. Esse quesito abrange tanto países emergentes, quanto os desenvolvidos, pois trata as questões comportamentais e de incorporação da P+L como rotina do negócio.

Outra preocupação bastante observada e fundamental é a competitividade, a qual, aliada à P+L, traz grandes benefícios tanto para o sucesso organizacional quanto para o meio ambiente. Dessa forma, mesmo diante das barreiras apontadas por Shi *et al.* (2008), a P+L é uma estratégia viável para estabelecer a harmonia entre desenvolvimento industrial, homem e meio ambiente, mantendo o interesse de lucratividade e preservação ambiental.

Henriques; Catarino (2014) propuseram uma ferramenta que integra gestão, análise de valor e ecoeficiência com o objetivo de relacionar os aspectos econômicos, ambientais e sociais do desenvolvimento sustentável, com foco na P+L. A sinergia entre esses três fatores demonstrou benefícios relativos à redução de insumos (água, energia e materiais), bem como as emissões e redução de resíduos, resultando no aumento da produtividade e bem estar social. Constatou-se então que, antigamente, as empresas tinham o meio ambiente e desenvolvimento sustentável como um obstáculo, no entanto, atualmente, esses fatores tornam-se aliados proporcionando aumento de produtividade e economia de bens e insumos.

Nesse contexto, a indústria têxtil é uma das pioneiras na implantação de práticas de P+L, uma vez que é um dos setores que mais contribui para a degradação ambiental. Dessa forma, esforços têm sido direcionados com o intuito de reduzir o consumo de água e de energia elétrica na cadeia produtiva, de modo que o SINDITÊXTIL (Sindicato das Indústrias Têxteis do Estado de São Paulo) e a CETESB formularam o Guia Técnico da Indústria Têxtil – Série P+L, com o objetivo de incentivar e orientar as empresas na adoção de ferramentas e práticas limpas (BASTION, 2009).

Diante disso, as empresas têxteis passaram a repensar os métodos e as tecnologias adotadas em todo o processo até o tratamento dos resíduos, uma vez que as práticas de P+L são caracterizadas também como uma atividade comportamental e cultural, além da aplicação da tecnologia verde.

Moore; Ausley (2004) relatam que a implantação do pensamento verde, por meio da aplicação de ferramentas de P+L nos processos industriais têxteis, proporciona uma relação ganha-ganha, uma vez que a toxicidade das águas residuais é reduzida, permitindo sua reutilização no processo e/ou seu retorno ao meio ambiente, além de a empresa aprimorar a prática de gestão ambiental, juntamente com a reputação junto aos *stakeholders*.

Nesse contexto, o desenvolvimento sustentável se tornou uma estratégia de sucesso adotada por muitas empresas têxteis no mundo. Algumas indústrias aplicaram ações associadas à substituição de agentes de acabamento, solventes de lavagem, substituição de sais de amônio ou peróxido de hidrogênio no lugar do cloro e a recuperação da soda cáustica dos processos, a fim de reduzir a carga de produtos químicos presente nos efluentes. (ALKAYA; DEMIRER, 2014; HOQUE; CLARKE, 2013).

Segundo Ortolano *et al.* (2014), as empresas têxteis do Paquistão implantaram a P+L e, mesmo na ausência de regulamentações, optaram por aderir às práticas limpas em seus processos, uma vez que se depararam com a redução dos custos e aumento da lucratividade, vendas e melhora da reputação da indústria perante a comunidade na qual estava inserida.

Kliopova; Staniskis (2006) desenvolveram um *software* com o intuito de avaliar a aplicação do conceito de P+L nas indústrias da Lituânia nos mais diversificados setores. Em relação aos desempenhos financeiros, as inovações implementadas demonstraram que bons retornos são alcançados com investimentos relativamente pequenos. Nas indústrias têxteis foi possível constatar a redução no consumo de energia em proporções próximas de 30%, a redução do consumo de matérias primas e dos insumos devido às modificações tecnológicas, minimização da emissão dos gases poluentes devido à readequação da energia térmica e redução dos volumes de efluente gerado.

A produção mais limpa é encarada como uma estratégia ambiental, visando sua aplicação no desenvolvimento de produtos e processos de forma que atue como algo consistente na empresa. No entanto, vale ressaltar que a mudança tecnológica não pode ser vista como único catalisador para se atingir a P+L. Sua disseminação pode ser obtida, de forma progressiva, por meio de fatores não técnicos, tais como educação, cultura, conscientização e alterações nas práticas gerenciais, as quais, também são capazes de proporcionar adequação à sustentabilidade (HILSON, 2003).

Sendo assim, muitas empresas vêm buscando implementar as mudanças ambientais por meio do envolvimento com os *stakeholders*, com o intuito de se obter uma responsabilidade partilhada, almejando alterações baseadas em aspectos de mercado, políticas corporativas e, em alguns casos, governamentais (SILVESTRE; NETO, 2014).

Portanto, a P+L não atua somente para a disseminação do pensamento verde e aplicação da prática sustentável, ela excede as fronteiras do negócio, é uma estratégia aplicável para aprimorar a relação com a comunidade e promover o crescimento da corporação, além de proporcionar a otimização constante do processo e do produto em prol do meio ambiente.

2.4 P+L na indústria têxtil

A indústria têxtil foi um dos alavancadores para a revolução industrial e um dos líderes da produção global. O setor têxtil destaca-se por ser incorporador de tecnologia desenvolvida em outros setores, ou seja, grande parte dos avanços tecnológicos no processo produtivo da indústria têxtil provém dos avanços ocorridos na produção de suas máquinas e de suas matérias-primas (ANDRADE, 2001).

A cadeia produtiva do setor têxtil é mostrada, de forma simplificada, na Figura 4. Tem por estrutura a matéria- prima (fibras têxteis), sendo

transformada em fios nas fábricas de fiação, de onde seguem para a tecelagem (que fabrica os tecidos planos) ou para a malharia (tecidos de malha). Posteriormente, passam pelo acabamento para finalmente atingir a confecção. O produto final de cada uma dessas fases é a matéria-prima da fase seguinte. Na etapa final, os produtos podem chegar ao consumidor em forma de vestuário ou de artigos para o lar (cama, mesa, banho, decoração e limpeza). Além desses usos tradicionais, os tecidos também podem ser destinados ao uso industrial (filtro, componentes para o interior de automóveis, embalagens, etc) (COSTA; ROCHA, 2009).

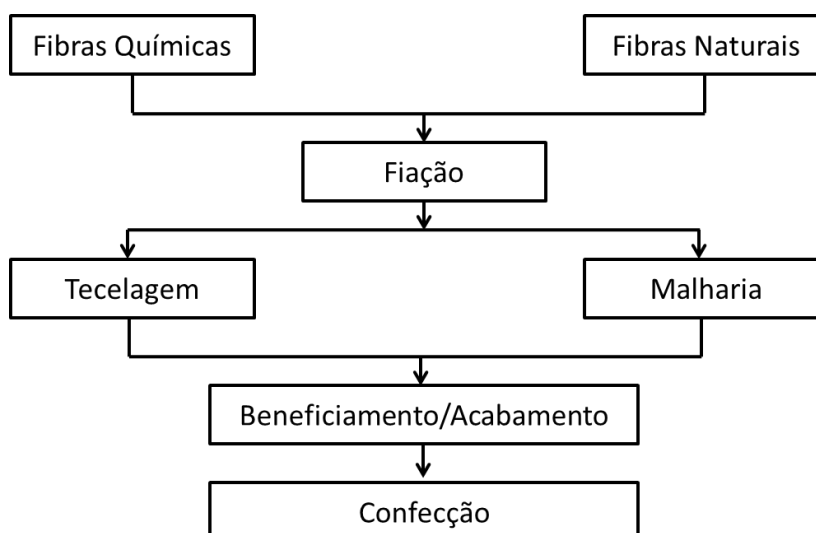


Figura 4. Cadeia produtiva têxtil (Fonte: adaptado de BNDES, 2009).

As fibras utilizadas no processo têxtil podem ser de origem natural ou química. As fibras naturais são oriundas de fontes vegetais (algodão, linho, juta, sisal, coco), animais (seda, lã) ou minerais (amianto). As fibras químicas são classificadas como artificiais (raiom viscose, raiom acetato) ou sintéticas (náilon, poliéster, lycra, polipropileno, entre outros). Referente às fibras químicas, a qualidade das fibras sintéticas produzidas no Brasil compara-se às do mercado internacional que possuem elevado controle de qualidade e rigor nas especificações técnicas. A qualidade também é oriunda da atualização das empresas em tecnologia de processo (ANDRADE, 2001).

A etapa de fiação caracteriza-se pela obtenção do fio a partir de fibras têxteis, as quais podem ser enviadas para beneficiamento ou diretamente para tecelagens ou malharia. O beneficiamento é a etapa de preparação dos fios que envolve tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc) e tratamento especial. Na tecelagem e/ou malharia, ocorre a elaboração de tecidos planos, de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis. O acabamento é a etapa de preparação que também se caracteriza pelo tingimento, estamparia de tecidos, malhas ou artigos confeccionados. (BASTION, 2009).

A maioria dos tecidos, independente da sua finalidade, passa desde uma, até todas as etapas de processamento úmido. Essa etapa foi automatizada durante a revolução industrial, e apesar de mais de 100 anos de melhorias no processo de preparação, tingimento e acabamento têxtil, ainda é utilizado grande volume de água. Os efluentes têxteis devem ser tratados antes de serem liberados no meio ambiente; sendo assim, operadores de instalações de tratamento de resíduos são confrontados com desafios difíceis para a produção de efluentes limpos e não tóxicos (MOORE; AUSLEY, 2004).

O processo úmido consiste em quatro etapas distintas: a preparação, o tingimento, o acabamento e a lavagem. A preparação é a etapa na qual as impurezas, naturais ou não, são retiradas, antes do tingimento. O tecido pode ser lavado com solução aquosa alcalina ou detergente, ou então por meio da remoção por enzimas (MOORE; AUSLEY, 2004).

No processo de tingimento, são utilizados corantes orgânicos sintéticos juntamente com produtos químicos auxiliares com o objetivo de se obter uma coloração uniforme, com solidez e luminosidade. A etapa de acabamento tem por finalidade a aplicação de tratamentos químicos, com o objetivo de aumentar o valor do tecido. Nessa etapa, ocorrem os tratamentos permanentes de impermeabilização, suavização, proteção antiestática, resistência, proteção contra manchas, micróbios, fungos, entre outros tratamentos de acordo com a aplicação de cada material (MOORE; AUSLEY, 2004).

O processo úmido pode ser realizado por meio de processos contínuos ou em batelada. Normalmente, o processo contínuo opera em volumes maiores e em variedades menores, que são associados à tecnologias inflexíveis, de capital intensivo e fluxo altamente previsível. O processo em batelada é caracterizado por ter um início, meio e fim a intervalos regulares, ou seja, é uma atividade periódica. As funções de transferência de material, ou processamento de material, são cíclicas com resultados repetíveis. Este processo faz um produto em quantidades finitas (BRASIL, 1999; FELDER; ROUSSEAU, 2005).

Nos processos de tingimento e acabamento, há maior retenção de produtos químicos de lavagem, enquanto remove a maior parte dos produtos químicos de preparação. Seja o processo contínuo ou em batelada, o volume de água residual produzido é grande, uma vez que utiliza cinco a dez vezes o peso do tecido em água (MOORE; AUSLEY, 2004).

Os impactos causados no meio ambiente também são referentes aos processos realizados para tratar o material utilizado. A Figura 5 mostra um diagrama simplificado que identifica as entradas relacionadas aos principais aspectos ambientais, associadas ao impacto ambiental potencial, que pode ser definido como qualquer alteração das propriedades físico-químicas e/ou biológicas do meio ambiente devido a qualquer forma de matéria ou energia gerada por atividades humanas (BASTION, 2009).

De acordo com a Figura 5, é possível identificar que em todas as etapas, em relação à poluição do ar, ocorrem emissões atmosféricas tanto de materiais particulados quanto de compostos orgânicos voláteis (VOC's) causadas pela queima de gás natural e de óleos combustíveis, os quais reagem com óxido de nitrogênio, formando o Ozônio e oxidantes fotoquímicos, que contribuem para a formação de nevoeiro fotoquímico. Tal fato resulta na emissão de gases do efeito estufa (GEE) e causa perturbações no funcionamento do sistema respiratório e sanguíneo do ser humano (DERWENT, 1995; BÖRNICK; SCHMIDT, 2006; BASTION, 2009).

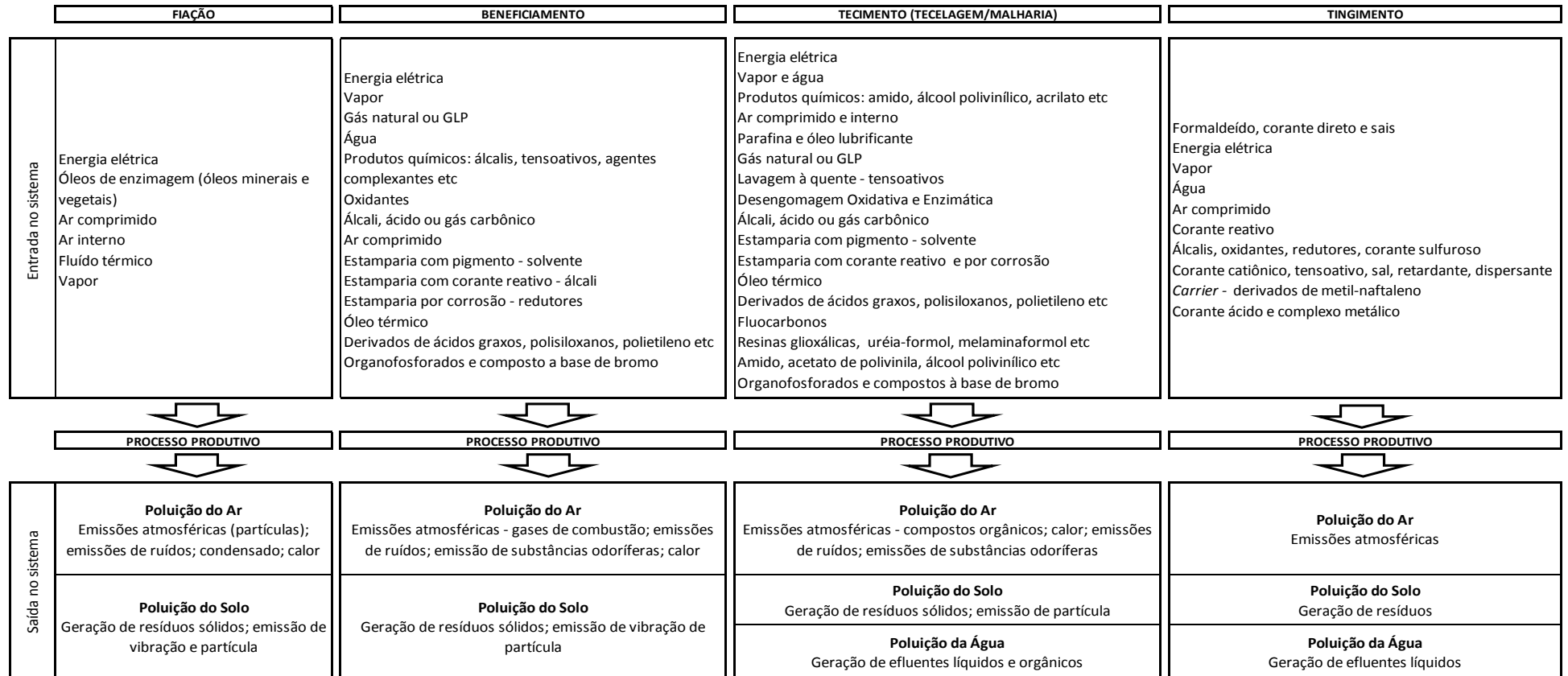


Figura 5. Diagrama de impactos ambientais das etapas produtivas (Fonte: de adaptado de BASTION, 2009).

Em alguns processos, ocorre a emissão de substâncias odoríferas, resultante da utilização de óleos de enzimagem aplicados para estabilizar a fibra, de produtos químicos (álcalis, tensoativos, solventes, fixadores, etc), a utilização de desengomagem, resinas, amidos, derivados de metilnaftaleno e corantes químicos, que geram grande quantidade de matéria orgânica degradada (BASTION, 2009).

Os efluentes líquidos, além de conter grandes quantidades de carga orgânica, apresentam elevadas concentrações de corantes, os quais impedem a passagem da radiação solar afetando os seres vivos que habitam os ecossistemas aquáticos, atuando como agente carcinogênico e mutagênico nos peixes (MITTER, 2013).

A minimização da geração de resíduos é considerada uma das estratégias mais importantes nos processos de produção e se baseia na adoção de técnicas que possibilitam a redução do volume e da toxicidade dos resíduos, resultando assim na diminuição da poluição. As práticas de gerenciamento de resíduos tem se mostrado economicamente viáveis, uma vez que, possibilitam a redução dos custos de destinação dos resíduos e da alteração de suas características para correto descarte de acordo com a legislação (BATISTONE *et al.*, 1989).

Ainda segundo o autor, uma das formas de tratar a emissão de material particulado é a alteração dos métodos tradicionais de fiação por tecnologia limpa ou por esvaziamento periódico dos coletores de pó, com a correta manutenção e vida útil dos filtros do sistema. Para o tratamento da emissão de gases de combustão (SO_2 e CO_2), que contribuem tanto para intensificar o efeito estufa, quanto para a formação da chuva ácida, Braga *et al.* (2004) propõem a aplicação de filtros com concentração de produtos básicos que proporcionam a neutralização dos componentes (SO_2 e CO_2). Para o tratamento dos VOC's, a adsorção com utilização do carvão ativado é uma técnica muito empregada, devido a sua elevada área superficial específica, alta porosidade e reatividade (DERWENT, 1995).

2.5 Os efluentes da indústria têxtil

A poluição hídrica é fator preocupante, que compromete o desenvolvimento humano e social, onde os rios são poluídos por esgotos domésticos, efluentes industriais, resíduos hospitalares, agrotóxicos, entre outros elementos que alteram as propriedades físico-químicas da água, impactando o meio ambiente em seu retorno (MDG, 2008).

Os resíduos gerados pelas indústrias, cidades e agricultura podem ser sólidos ou líquidos, sendo grandes potenciais poluidores em ambos os casos. Os efluentes podem carregar poluentes orgânicos que, em pequena quantidade, são mais fáceis de serem controlados do que os inorgânicos. Dentre as atividades citadas, as indústrias caracterizam-se por produzir grande quantidade de resíduos em seus processos, sendo parte retida pelas próprias instalações de tratamento da indústria, que retêm tanto resíduos sólidos quanto líquidos, e a outra parte despejada no ambiente (MOORE; AUSLEY, 2004; MDG, 2008).

Nas indústrias têxteis, o processo de tingimento, consiste da aplicação aquosa de produtos químicos constituídos de corantes orgânicos sintéticos para coloração das fibras, fios ou tecido. Durante esse processo, são consideradas três etapas como principais: a montagem, a fixação e o tratamento final. No entanto, todo o processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado nas fibras, nas etapas precedentes (MOORE; AUSLEY, 2004; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são compostos químicos naturais ou sintéticos e representam uma categoria dos compostos orgânicos, considerados como poluentes presentes nos efluentes industriais, resultante do processo de acabamento têxtil.

Os corantes naturais foram utilizados na indústria têxtil a partir de 1856, inicialmente na China, com base em corantes extraídos de animais e vegetais.

Os corantes sintéticos surgiram entre 1856 e 1958 no Reino Unido e Alemanha com a descoberta da anilina e de outros corantes por meio da diazotização (adicionar a uma substância dois átomos de nitrogênio). Esses corantes caracterizam-se por serem compostos aromáticos oriundos da síntese química, contendo anéis aromáticos em sua estrutura e diferentes grupos funcionais (ZAHARIA; SUTEU, 2013; SUTEU *et al.*, 2011; ZAHARIA *et al.*, 2009).

Os corantes sintéticos se caracterizam por apresentar estrutura molecular complexa com ligações conjugadas entre anéis aromáticos, sendo eles o benzeno ou naftaleno. Esses arranjos moleculares proporcionam ao corante a característica de alternância entre as ligações tornando-o apto a doar cor, podendo ser chamado também de cromóforo (BROADBENT, 2001).

A forma de fixação do corante à fibra normalmente é feita em solução aquosa envolvendo basicamente quatro tipos de interações (BROADBENT, 2001; GUARATINI; ZANONI, 2000):

- Interação Iônica, que consiste no tingimento baseado na interação mútua entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e na carga do corante ou vice e versa. Esse tipo de interação é característico no tingimento de alguns tecidos como a lã, a seda e a poliamida.
- Interação de Van der Waals, que consiste no tingimento proveniente da interação máxima entre os orbitais do corante e da fibra, de forma que ocorra um processo de afinidade, sem formar uma ligação efetiva. Esse tipo de interação ocorre no tingimento da lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.
- Interação de Hidrogênio, caracterizado pelo tingimento que ocorre da ligação entre átomos de hidrogênio ligados a pares de elétrons livres presentes na superfície da fibra. Essas interações ocorrem no tingimento da lã, seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose.
- Interação Covalente, oriunda da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo (eletrofílico) e resíduos

nucleofílicos da fibra. Esse tipo de interação ocorre no tingimento de fibras de algodão.

O corante deve ter uma atração para a fibra de acordo com as condições de tingimento, de modo que a solução se torne empobrecida quanto à cor. Dessa forma, é necessário que o corante possua cor intensa, solubilidade em água, além das interações para a fixação da cor ocorrer de forma adequada. Existem fatores relevantes na seleção do corante para que o tingimento do tecido ocorra de maneira adequada e desejada (BROADBENT, 2001).

Segundo Broadbent (2001), os principais fatores que interferem na escolha do corante são: o tipo de fibra empregado no processo de fiação, a forma de disposição do material têxtil e o grau de homogeneização exigido, as propriedades da solidez da cor para os processos subsequentes de forma que haja garantia da coloração desejada ao final do processo produtivo, com o método de tingimento utilizado (batelada ou contínuo).

Existem várias maneiras para se classificar os corantes, por exemplo, de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica, quando exposto à luz, etc. Para tanto, utiliza-se a classificação adotada pelo *Colour Index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists* (BASTION, 2009):

a) Corantes de tuba (*VAT DYES*): também denominados corantes à tina, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Possuem como característica química a presença do grupo funcional cetona ($-C=O$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalino-redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetona toma a forma reduzida ($-C-OH$), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado, posteriormente, por oxidação.

b) Corantes reativos: apresentam por características pelo menos um grupo cromóforo e um reativo, sendo solúvel em água. O grupo cromóforo é responsável pela coloração do produto e o reativo é a parte química que reage com os grupos hidroxílicos (-OH) da celulose.

c) Corantes dispersos ou plastosolúveis: definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa.

d) Corantes diretos: originalmente concebidos para tingir algodão. São definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual são aplicados cloreto ou sulfato de sódio em quantidade e intervalos de tempo apropriados.

e) Corantes ácidos: são corantes aniônicos, solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, por não possuírem afinidade com fibras celulósicas, entretanto, são empregados para a poliamida. Possuem variedade de coloração e diversas propriedades relacionadas ao tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos são metalizados e indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (que requerem alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso.

f) Corantes catiônicos (básicos modificados): são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupos aminas (NH_2). Suas aplicações são direcionadas principalmente às fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores vivas fluorescentes, de boa solidez. Os antigos corantes

básicos (catiônicos não modificados), devido a sua pouca solidez (principalmente à luz), possuem utilização têxtil reduzida, visto que grande parte dos mesmos utiliza a benzidina como matéria-prima, produto reconhecidamente carcinogênico.

g) Corantes ao enxofre (sulfurosos): classe de corantes que se caracteriza por apresentar compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas são pouco resistentes ao cloro.

h) Corantes naturais: são obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, do tipo mordente (não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais), embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

Os principais corantes utilizados nos processos têxteis são os diretos, reativos, básicos modificados e ácidos. Para efeitos de comparação, será destacado o corante básico, o qual será objeto de estudo do presente trabalho.

Os corantes básicos são catiônicos (carregados positivamente) reagem com as superfícies aniônicas (carregados negativamente). Caracterizam-se por serem substâncias sintéticas, possuindo alto brilho e solidez.

Alguns exemplos de corantes básicos utilizados no setor têxtil são o azul de metileno, violeta de cristal e a safranina. O azul de metileno é um corante muito utilizado, principalmente no tingimento de *jeans*. As vantagens na utilização dos cromóforos básicos são a economia, a alta resistência, brilho e solidez. As limitações na utilização dessa substância são o alto teor de ácido, baixa estabilidade de cor e baixa resistência à luz solar. A molécula de azul de

metileno tem como propriedades físicas massa molecular de $284,29 \text{ g.mol}^{-1}$, comprimento de $1,43 \text{ nm}$, largura de $0,61 \text{ nm}$ e espessura de, aproximadamente, $0,4 \text{ nm}$ (PELEKANI; SNOEYINK, 2000; KOLORJET, 2014).

O maior problema trazido pela utilização desses materiais é a coloração do efluente solúvel em água, que não pode ser removida por meio de sistemas convencionais de tratamento. Dessa forma, novas técnicas vêm sendo desenvolvidas para que o efluente seja tratado, permitindo a reutilização do mesmo no processo produtivo ou seu retorno ao meio ambiente.

2.6 Principais formas de tratamento dos efluentes têxteis

O setor têxtil gera grandes volumes de efluentes, que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Esses efluentes se caracterizam por apresentar alta coloração devido à presença de corantes que não se fixaram à fibra durante a etapa de tingimento. A poluição da água ocasionada por meio desses compostos, além de alterar a turbidez da água, provoca a alteração em ciclos biológicos afetando a fotossíntese. Devido a essas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para a degradação ou imobilização desses compostos em efluentes têxteis (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes têxteis devem ser retirados do efluente industrial por meio de tratamentos em locais que visam o tratamento com foco na separação de poluentes orgânicos do ambiente aquático, ou a desmineralização completa ou de decomposição desses poluentes. Na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta eficiência com remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (ZAHARIA; SUTEU, 2013; KUNZ *et al.*, 2002).

Existem diferentes processos de tratamento utilizados no setor têxtil para a remoção de cor das águas residuais. No entanto, para garantir o sucesso nos

tratamentos, é fundamental que o operador do processo tenha conhecimento sobre a melhor estratégia para a aplicação adequada de cada processo, de forma a garantir o cumprimento das exigências dos reguladores ambientais com foco no tratamento do resíduo (ZAHARIA; SUTEU, 2013).

O processo de tratamento do efluente industrial é dividido nas etapas de pré-tratamento, tratamento principal e pós-tratamento. Em cada uma dessas etapas existe um processo mais empregado na indústria têxtil, os quais serão apresentados no decorrer deste subcapítulo (ZAHARIA; SUTEU, 2013).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidas de separação baseados na mecânica dos fluídos, tais como sedimentação, centrifugação, flotação e filtração, ou por meio de membranas sintéticas, apresentam elevada eficiência na remoção do material particulado. A Tabela 3 mostra os principais tratamentos físico-químicos empregados para a remoção de cor dos efluentes líquidos (ZAHARIA; SUTEU, 2013).

Tabela 3. Tratamentos físico-químicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil (adaptado de ANJANEYULU et al., 2005; BABU et al., 2007; ROBINSON et al., 2001; SUTEU et al., 2009; ZAHARIA, 2006; ZAHARIA et al., 2009).

<i>Estágio</i>	<i>Método de tratamento</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Limitações</i>
Pré-tratamento	Precipitação, coagulação e floculação	Baixo custo e tempo de retenção; Boa eficiência	Tratamento e separação por aglomerados; Selecionadas condições de operação
	Coagulação eletro cinética	Economicamente viável	Alta produção de lodo
Tratamento principal	Ozonização	Eficaz para a remoção de azocorantes; Aplicação no estado gasoso: sem alteração de volume.	Não adequado para corantes dispersos; Emissão de aromáticos; Tempo de meia-vida curta do ozônio
Pós - tratamento	Oxidação com NaOCl	Requer baixa temperatura de trabalho; Rápida oxidação	Alto custo; Emissão de aminas aromáticas

Observa-se, no tratamento físico-químico, que alguns dos métodos apresentam eficácia de remoção e são economicamente viáveis. Em contrapartida, apresentam condições específicas de trabalho e emitem compostos aromáticos, que são prejudiciais ao meio ambiente e ao homem. Além disso, os processos físico-químicos como a adsorção, troca iônica, precipitação química e ozonização podem também ser utilizados para tratar o efluente industrial. Os processos de adsorção apresentam eficiência significativamente maior, quando comparado a outros processos físico-químicos (KUNZ *et al.*, 2002).

Por outro lado, a Tabela 4 mostra alguns dos tratamentos que utilizam adsorventes sólidos no processo de remoção de cor nos efluentes industriais têxteis.

Apesar da eficácia apontada por Kunz *et al.* (2002), quando comparados aos processos físico-químicos, os carvões ativados possuem superfície carregada positivamente (catiônica), dificultando dessa forma a adsorção de corantes catiônicos. Observa-se, também, que alguns dos adsorventes apresentados têm alto custo, alto consumo de energia elétrica ou tempo de retenção, fatores que são cruciais para a escolha de um processo de tratamento no processo produtivo.

No entanto, é possível constatar que a maioria dos adsorventes possui boa eficiência para remover corantes, principalmente o carvão ativado que adsorve grande variedade de cromóforos. É relatado também que a implantação desses processos é economicamente viável, uma vez que o objetivo é atingido e o efluente é tratado, possibilitando sua reutilização ou retorno ao meio ambiente (KUNZ *et al.*, 2002).

Tabela 4. Tratamentos físico-químicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil, por meio de adsorção (adaptado de ANJANEYULU et al., 2005; BABU et al., 2007; ROBINSON et al., 2001; SUTEU et al., 2009; ZAHARIA, 2006; ZAHARIA et al., 2009).

<i>Estágio</i>	<i>Método de tratamento</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Limitações</i>
Pré-tratamento	Carvão ativado (CA)	Economicamente viável; Eficiente na remoção de diversos de corantes	Alto custo do produto e de regeneração do material
	Turfa (Peat)	Alta eficácia de adsorção; Não necessita ativação	Área superficial menor que a do CA
	Cinzas de carvão	Economicamente viável; Eficiente remoção	Necessários grandes tempos de contatos entre o efluente e a superfície; Área superficial menor que a do CA
	Lascas ou serragem de madeira	Eficaz na adsorção; Economicamente viável; Capacidade de adsorver corantes ácidos	Altos tempos de retenção; São necessárias grandes quantidades de material.
	Sílica gel	Eficiente para corantes básicos.	Reações adversas evitam sua aplicação comercial
	Oxidação eletrolítica	Não requer a adição de produtos químicos adicionais; Não resulta em produtos finais tóxicos ou perigosos	Alto custo de processo e de eletricidade.
Tratamento principal	Troca iônica	Regeneração com baixa perda de adsorventes	Aplicação específica; Não eficiente para todos os corantes.
Pós-tratamento	Irradiação	Eficaz em escala laboratorial	Requer grande quantidade de oxigênio dissolvido.
	Processo fotoquímico	Não produz lama	Formação de sub-produtos

A Tabela 5 mostra algumas formas de tratamentos biológicos empregados no processo de remoção de cor dos efluentes têxteis.

Tabela 5. Tratamentos biológicos utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil (adaptado de ANJANEYULU et al., 2005; BABU et al., 2007; ROBINSON et al., 2001; SUTEU et al., 2009; ZAHARIA, 2006; ZAHARIA et al., 2009).

<i>Estágio</i>	<i>Método de tratamento</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Limitações</i>
Tratament o principal	Processo anaeróbico	Resistente a uma grande quantidade de corantes; Biogás produzido é utilizado para a geração de fluxo	Longa fase de climatização
Pós tratamento	Processo aeróbico Célula única (fúngica, bacteriana ou algas)	Descoloração parcial ou completa para todos os tipos de corantes Eficiente para baixas concentrações e volumes de corantes; Eficaz para remoção de cores específicas	Tratamento caro Alto custo de manutenção; Não trabalha com grandes volumes de efluentes

Além dos tratamentos físico-químicos, é possível realizar tratamento biológico, que consiste na decomposição da matéria orgânica do efluente, por meio de microrganismos. Os tratamentos biológicos anaeróbicos não utilizam oxigênio para a degradação da substância orgânica possuindo como característica a conversão de parte da matéria em CO₂ e CH₄ (ZAHARIA; SUTEU, 2012).

Os tratamentos biológicos aeróbicos necessitam do oxigênio para realizar sua respiração e, assim, degradar os resíduos orgânicos mediante processos oxidativos. Nos tratamentos biológicos, não é verificada a existência de um pré-tratamento para o processo de descoloração do resíduo industrial. No entanto, as etapas subsequentes apresentadas, demonstram alta resistência a grandes quantidades de corantes e descoloração parcial ou completa para todos os tipos de corantes no processo aeróbico. É possível constatar também que as etapas de pós-tratamento requerem alto custo de tratamento e manutenção, tornando inviável a sua aplicação no sistema de produção.

A Tabela 6 mostra os tratamentos emergentes empregados no processo de remoção da coloração do efluente industrial.

Tabela 6. Tratamentos emergentes utilizados na descoloração do resíduo da indústria têxtil (adaptado de ANJANEYULU et al., 2005; BABU et al., 2007; ROBINSON et al., 2001; SUTEU et al., 2009; ZAHARIA, 2006; ZAHARIA et al., 2009).

<i>Estágio</i>	<i>Método de tratamento</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Limitações</i>
Pré-tratamento	Mediadores de redução	Facilmente disponível; Melhora o desempenho do processo; Aumenta a eficiência de transferência de elétrons Custo tecnológico eficaz;	Funcionamento depende da atividade biológica do sistema; A concentração do redutor pode dar efeito antagônico
	Sistemas alagados	Aplicado em grandes volumes de água	Alto custo de instalação; Requer perícia e gestão durante o processo
Tratamento principal	Outros processos avançados de oxidação	Completa mineralização assegurada; Crescente número de aplicações comerciais; Pré-tratamento eficaz em sistemas integrados; Aumento da biodegradabilidade	Alto custo do processo
	Membrana de filtração	Remove todos os tipos de corantes; Recuperação e reutilização de produtos químicos e água.	Alto custo de execução; Alta concentração de lodo; Não ocorre a separação de sólidos do processo
Pós -tratamento	Fotocatálise	Realizado na CNTP; Entrada de produtos não tóxicos e de baixo custo; Mineralização completa com baixo tempo de retenção.	Eficaz para pequenas quantidades de compostos coloridos; Processo caro
	Tratamento enzimático	Eficaz para compostos selecionados; Baixo tempo de contato; Não afetado por cargas de choque	Trabalhoso isolamento e purificação da enzima; Eficiência reduzida quando ocorre interferências

2.7 Fibras de carbono como elemento filtrante

Os carvões ativados (CA) são efetivos quando aplicados como elementos adsorventes, que podem ser utilizados em forma de pó, grão ou de fibras. As fibras de carbono ativadas (FCA) possuem elevada área superficial específica, número de poros e alta capacidade adsortiva; sendo utilizada para a remoção de poluentes em efluentes industriais (AYRANCI; HODA, 2005).

Os primeiros tecidos de FCA surgiram na década de 1970, utilizando como precursores a resina fenólica e viscosa raio. As FCA's foram produzidas por meio do processo de carbonização, seguido de ativação física ou química das matérias primas, em atmosfera oxidante de vapor d'água, dióxido de carbono ou ar atmosférico. A estrutura porosa e as propriedades mecânicas das FCA's são definidas em função dos métodos de preparação adotados e das características da matéria prima (PASTOR *et al.*, 1999; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^b).

A aplicabilidade da FCA no tratamento dos resíduos industriais vem crescendo devido a disseminação da tecnologia limpa e suas características porosas. Dentre as suas vantagens destacam-se a rápida adsorção, alta eficiência na remoção de contaminantes e ampla capacidade de adsorção devido à área superficial e volume de poros (PASTOR *et al.*, 1999).

Desde então, estudos são desenvolvidos a fim de avaliar a aplicabilidade das FCA's como elementos filtrantes em tratamentos físico-químicos, por meio da adsorção, que é um dos métodos mais conhecidos e empregados na remoção de compostos de águas residuais (PASTOR *et al.*, 1999; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^b).

O fenômeno de adsorção caracteriza-se pelo acúmulo de uma substância (adsorbato) sobre a superfície de outra (adsorvente), fazendo com que a mesma fique retida nos poros do adsorvente. A adsorção pode ser física ou química, dependendo da ligação que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente, podendo também ser monomolecular ou multimolecular (CIOLA, 1981).

A otimização no processo de produção das FCA's pode resultar na produção de um material com capacidade adsorvente superior ao apresentado nos primeiros tecidos, proporcionando um potencial de aplicação para o tratamento de diversos processos para a remoção de contaminantes ambientais.

Os VOC's (compostos orgânicos voláteis) são componentes que estão presentes na natureza, oriundos dos processos industriais e da evolução do homem. Esses compostos são nocivos ao ser humano e, em exposição prolongada, podem resultar em efeitos cancerígenos. Das *et al.* (2004) propuseram o tratamento desses compostos por meio da aplicação da FCA, a qual indicou altos índices de captura dos VOC's em processos dinâmicos e melhor eficiência de adsorção quando comparados aos filtros que empregam grãos, pastilhas ou pó nos processos de tratamento.

Os pesticidas são compostos perigosos, que podem poluir a água devido a sua ampla aplicação na agricultura. A sua utilização traz benefícios relacionados ao controle de pragas, contudo traz efeitos colaterais, tais como a toxicidade e mutação. Ayranci; Hoda (2005) propuseram a remoção de determinados pesticidas por meio da aplicação da FCA em águas poluídas. Os resultados demonstraram que houve sucesso na utilização do tecido para tratamento do efluente, uma vez que as quantidades de pesticida foram reduzidas.

Ácidos orgânicos aromáticos e alguns de seus derivados estão presentes em diversos processos de produção, tais como os farmacêuticos, alimentícios, têxteis e de cosmético. Conseqüentemente, são encontrados em altas concentrações nos efluentes industriais, podendo causar efeitos prejudiciais à saúde humana e degradação biológica. Ayranci; Duman (2006) desenvolveram pesquisas com objetivo de aplicação da FCA no tratamento do efluente para a remoção dos ácidos aromáticos existentes na água. Os resultados indicaram sucesso na utilização da fibra como elemento filtrante, uma vez que a concentração dos compostos aromáticos foi reduzida.

Metivier-Pignon *et al.* (2007) aplicaram FCA para a adsorção de 22 corantes comerciais utilizados na indústria têxtil, com o intuito de avaliar a cinética e as isotermas de adsorção. Os resultados indicaram a predileção dos azocorantes à superfície da fibra, proporcionando eficiente remoção devido à sua estrutura porosa e sua reatividade com os cromóforos empregados.

Ramos *et al.* (2010) apresentaram a aplicabilidade da FCA no tratamento dos compostos orgânicos benzeno, tolueno e n-hexano. O principal objetivo foi avaliar a estrutura porosa do tecido por meio da adsorção dos hidrocarbonetos. Os resultados apontaram para o desenvolvimento de microporos no tecido com alta área superficial e elevado volume de poros, proporcionando boa adsorção, tornando-o propício para a remoção dos hidrocarbonetos empregados.

Cloirec (2012) aplicou FCA no tratamento de ar, com o intuito de adsorver VOC's e moléculas odoríferas nas emissões de gases poluidores oriundos dos processos industriais. Os resultados indicaram que a FCA possui alta capacidade de adsorção e é um material promissor para o tratamento específico de compostos orgânicos gasosos, podendo ser aplicado também em processos combinados de multi-poluentes (particulados e bactéria).

Outros estudos demonstram a aplicabilidade da FCA nas mais diversas formas de tratamentos de resíduos industriais. Os tecidos de fibra ativada também tem sua utilização favorecida, devido sua facilidade de manuseio para a formação de membranas com o objetivo de separar e purificar os efluentes em aplicações medicinais (KARACAN; SOY, 2013).

2.8 Viscose raiom – Produção e preparação

As fibras utilizadas no setor têxtil são classificadas segundo a ABRAFAS – Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas, que agrega as empresas fabricantes de fibras químicas no país. A classificação das fibras têxteis é apresentada na Figura 6.

As fibras no setor têxtil são divididas em dois grupos: fibras naturais e químicas, também conhecidas por manufaturadas. As fibras de origem natural são extraídas sob uma forma que as torna aptas para o processamento têxtil, podendo ser de origem vegetal, animal ou mineral. As fibras químicas são

divididas em artificiais e sintéticas constituídas das transformações químicas de matérias primas naturais (KUASNE, 2008; BASTION, 2009).

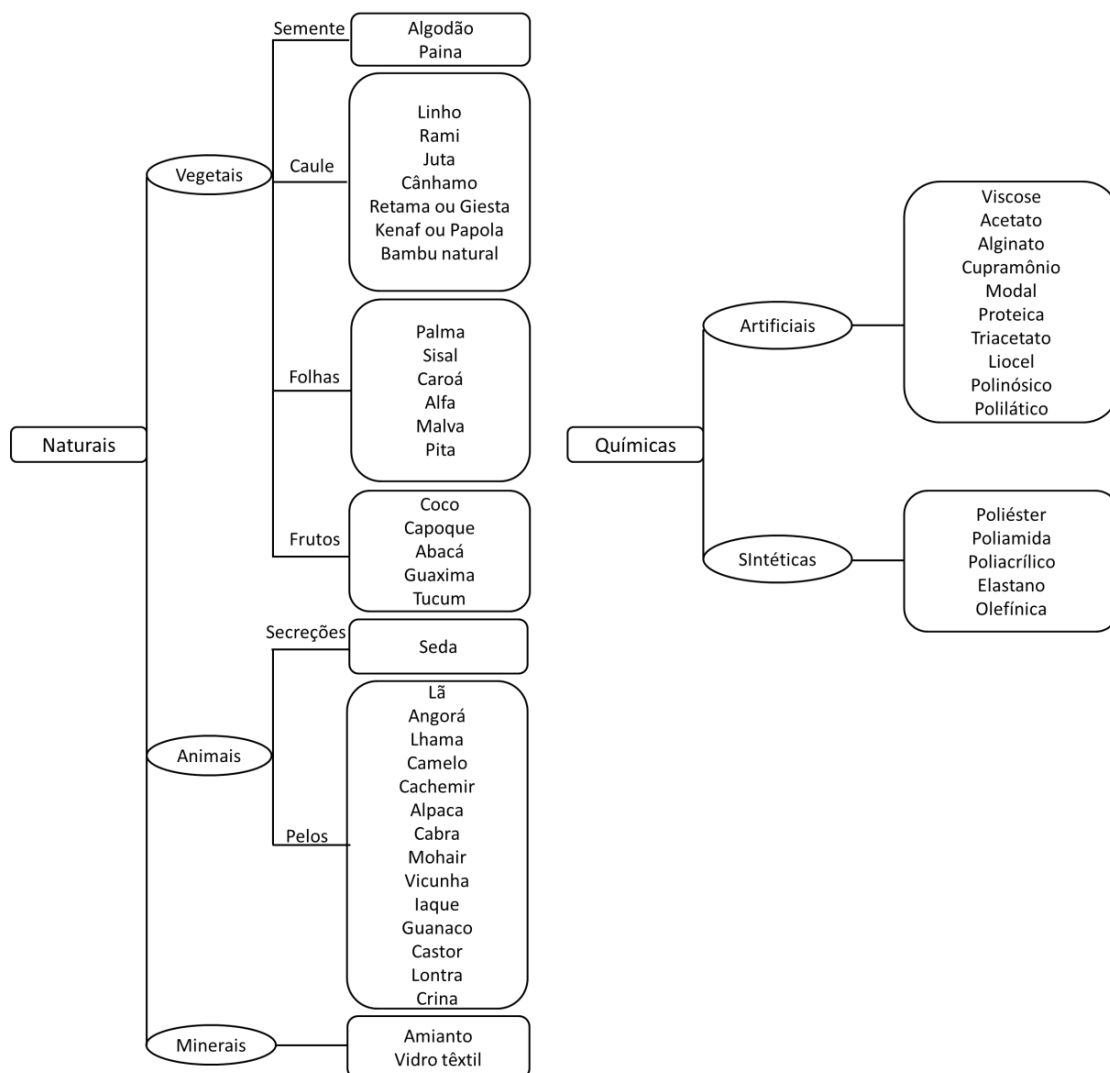


Figura 6. Classificação das fibras têxteis (Fonte: adaptado de ABRAFAS, 2014).

O processo de produção das fibras artificiais consiste na transformação química de lâminas de celulose, resultantes do raio acetato e raio viscose, submetidos a fluxos diferentes, conforme mostra a Figura 7. O processo de produção do raio atingiu escala industrial no ano de 1905, por meio do tratamento químico da celulose produzida a partir da polpa de madeira e do línter de algodão (KUASNE, 2008).

O acetato passa inicialmente por um banho de ácido sulfúrico seguido da diluição em acetona, extrusão e por uma operação de evaporação da acetona. A viscose passa por banho de soda cáustica seguida por subprocessos de moagem, sulfurização e maturação e, finalmente é extrudada assumindo a forma de filamento contínuo ou fibra cortada (ANDRADE, 2001).



Figura 7. Descrição das etapas do processo produtivo das fibras artificiais (Fonte: adaptado de ABRAFAS, 2014).

Mediante o emprego de diferentes tipos de celulose é necessária à utilização de produtos químicos e técnicas de fabricação, que resultam na produção de três principais tipos de fibras: a viscose, o cupramônio e a nitrocelulose (KUASNE, 2008).

A viscose tem como principais características físicas a resistência até 190°C sem degradação, corpo macroscopicamente homogêneo e alta elasticidade. Dentre as características químicas destacam-se a sensibilidade a ácidos, o fato de não sofrerem ação por diluentes e não serem modificadas na presença de agentes redutores e oxidantes, além do baixo custo de produção e comercialização (ANDRADE, 2001; KUASNE, 2008).

Os tecidos de viscose têm ampla aplicação na indústria têxtil, sendo muito utilizados na fabricação de vestuário em geral e têxteis para o lar, como toalhas de mesa e estofamento mobiliário. Destaca-se também para a aplicação de técnicas industriais, como telas para filtros, não tecidos e chumaços (KUASNE, 2008).

Os primeiros tecidos de carbono ativados surgiram em 1970 e tiveram como precursores a resina fenólica e a viscose raiom. As FCA's caracterizam-se por

serem excelentes elementos filtrantes por apresentarem alta flexibilidade, grande número de poros, alta área superficial específica e baixo custo de matéria prima (PASTOR *et al.*, 1999).

A produção de fibras de viscose ativadas (FVA's) é conduzida por meio da decomposição térmica, que envolve carbonização e ativação física em temperaturas que promovem sua decomposição, na qual os átomos de carbonos fracamente ligados, reagem com o agente oxidante, resultando no aumento da estrutura porosa (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^a).

O processo de pré-carbonização das fibras, também denominado de estabilização, envolve oxidação em ar atmosférico com temperaturas que variam entre 180°C e 300°C. Essa etapa promove a modificação inicial da estrutura da fibra para resistir a altas temperaturas durante a fase seguinte de carbonização, na qual ocorre a completa eliminação de impurezas e componentes voláteis (PASTOR *et al.*, 1999).

Considera-se o processo de estabilização térmica o momento em que a quantidade de oxigênio encontra-se na faixa entre 8 e 12%. Em casos onde a quantidade de oxigênio encontra-se abaixo de 8%, a estabilização resulta numa baixa produção de carbono e quantidades superiores a 12% resultam na deterioração na qualidade da fibra. A estabilização da viscose com ar resulta em um aumento na tensão de ruptura e no rendimento da carbonização de 18 para 24% (PASTOR *et al.*, 1999; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^a).

Após a estabilização, as fibras são submetidas ao processo de carbonização em atmosfera inerte entre as temperaturas de 400°C e 1100°C, atingindo o teor de carbono superior a 90%. Tanto no processo de carbonização como de ativação, o uso de taxas de aquecimento inferiores a 3°C.min⁻¹ resultam no aumento do rendimento em massa, valores elevados de tensão de ruptura e volume de microporos. Essas etapas resultam em fibras com estrutura porosa pouco desenvolvida devido à predominância de carbonos amorfos em função

da temperatura final empregada no processo de degradação térmica (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^a; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^b).

A etapa de ativação ocorre entre as temperaturas de 800°C e 1100°C na presença de atmosfera oxidante. Na primeira etapa do processo de ativação, os carbonos amorfos reagem com o agente oxidante desobstruindo os poros e, em seguida, ocorre à abertura de novos poros proporcionando um aumento de microporos que atuam como sítios ativos (LINARES-SOLANO, 2008). Nessa etapa controlam-se as características do material. Há dois tipos de ativação: a física e a química.

Na ativação física, ocorre a reação entre o carvão e o oxigênio. Nesse processo se utiliza normalmente vapor d'água ou dióxido de carbono (CO₂), os quais atuam como agentes oxidantes entre as temperaturas de 800°C a 1000°C (SOARES, 2001).

Na ativação química, ocorre a adição de componentes químicos sobre o material não carbonizado. Esses compostos tratam inicialmente o material que será carbonizado em seguida entre as temperaturas de 400°C e 800°C na ausência de ar e sucessivamente é realizada a remoção dos elementos empregados (SOARES, 2001).

A temperatura também é um fator importante na etapa de ativação, pois temperaturas da ordem de 800°C resultam em materiais com alta capacidade adsortiva, maior volume de microporos e diminuição do volume de mesoporos. A utilização do CO₂ na etapa de ativação resulta em um maior desenvolvimento de microporos (LINARES-SOLANO, 2008).

2.9 Formas de caracterização da FVA

As principais características da fibra de viscose ativada (FVA) são dependentes da origem do precursor e das condições de ativação que a amostra foi

submetida. Sendo assim, é necessária a caracterização do material para determinar a capacidade adsortiva, sua área superficial específica, volume de poros, reatividade de diferentes materiais, entre outros fatores que determinam a capacidade adsortiva da FVA. Dentre as técnicas de caracterização dos materiais porosos, serão utilizadas:

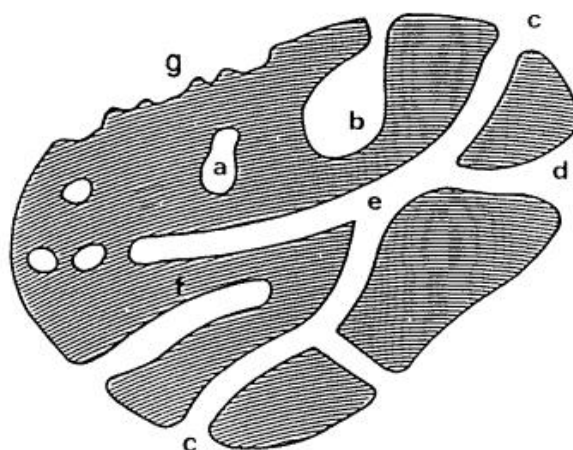
2.9.1 Área Superficial Específica

A área superficial específica (ASE) de um material carbonoso é composta de microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm), que definem a capacidade adsortiva do material em conjunto com o volume de poros e estrutura química da superfície (KOOPAL, 2001). Sendo assim, quanto maior a ASE, maior a porosidade do material.

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluído. A Figura 8 representa os diferentes tipos de poros presentes em um material carbonoso. As letras **b**, **c**, **d**, **e**, **f** e **g** indicam os poros abertos e **a** letra **a** indica o poro fechado, sendo inativo a fluxos de gases ou líquidos, mas influencia nas propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica do material. Os poros podem ainda ser classificados de acordo com sua forma, que podem ser cilíndricos (como indica a letra **c**), ou discreto (como indica a letra **f**), apresentar forma de tinteiro (indicado pela letra **b**), funil (letra **d**) ou formato de fenda (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

A técnica mais utilizada para determinar a ASE é o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que surgiu devido à necessidade de explicar as cinco isotermas de adsorção. Além do seu significado teórico, a equação permite encontrar a medida da área da superfície e de calores de adsorção (MORENO *et al.*, 2005).

A teoria BET leva uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir. Ainda considera que cada espécie adsorvida na primeira monocamada serve como sítio para a adsorção na segunda e cada espécie da segunda serve para a terceira, e assim por diante, desprezando as interações laterais e assumindo uma superfície homogênea (MORENO *et al.*, 2005).



*Figura 8. Representação dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície (Fonte: ROQUEROL *et al.*, 1994).*

Essa teoria considera que no equilíbrio a velocidade de adsorção (condensação) na superfície igual à velocidade de dessorção (evaporação) da primeira monocamada, assim como a velocidade de adsorção da primeira é igual à velocidade de dessorção da segunda. Outro argumento simplificador é o de que o calor de adsorção ou condensação é o mesmo na segunda camada e em cada uma das subsequentes, assim como o calor de liquefação do gás. Se o calor de adsorção da primeira camada for diferente do calor de liquefação, significa que as características de condensação e evaporação da segunda camada e nas subsequentes são as mesmas da superfície do adsorbato (MORENO *et al.*, 2005; TIMMERMANN, 2003).

Com estas considerações, formulou-se a equação de BET. A Equação 1 mostra o cálculo do volume de poros onde V_m é o volume de microporos, C é o

valor da constante, P o valor da pressão relativa final e P_o o valor da pressão relativa inicial.

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_o - P) \cdot \left(1 + \frac{(C-1)P}{P_o}\right)} \quad (1)$$

Que pode ser simplificada para:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2)$$

$$C = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \cdot e^{(H_1 - H_L)/RT} \quad (3)$$

Onde H_1 e H_L são os calores de adsorção da primeira camada e o calor de liquefação, respectivamente. A diferença entre eles é conhecida como calor de adsorção líquido. E a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , levam em conta os termos pré-exponenciais da equação de desorção e adsorção de Langmuir, para primeira e segunda camada respectivamente.

A Equação 2 pode ser reduzida à equação de Langmuir quando P/P_o é muito baixo e C é elevado. A partir da Equação 2, pode-se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial do adsorvente. Para isso adota-se $P/P_o = X$, chegando à equação:

$$\frac{1}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{(1-X)}{X} \quad (4)$$

A interseção do gráfico de $\frac{1}{V(1-X)}$ contra $\frac{1-X}{X}$, corresponde ao recíproco de V_m ; isto é, do volume necessário para cobrir uma monocamada.

Se em lugar de se imaginar um número infinito de monocamadas depositadas uma sobre a outra supor-se que ela é restrita a n camadas, sendo n finito, a

Equação 4 pode ser transformada na Equação 5, também empregada para estimar as áreas superficiais (TIMMERMANN, 2003).

$$V = \frac{V_m CX(1 - (n+1)X^n + nX^{n+1})}{(1-X)(1 + (C-1)X - CX^n + 1)} \quad (5)$$

2.9.2 Isotermas de adsorção

O exame de numerosos resultados experimentais permite classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 9.

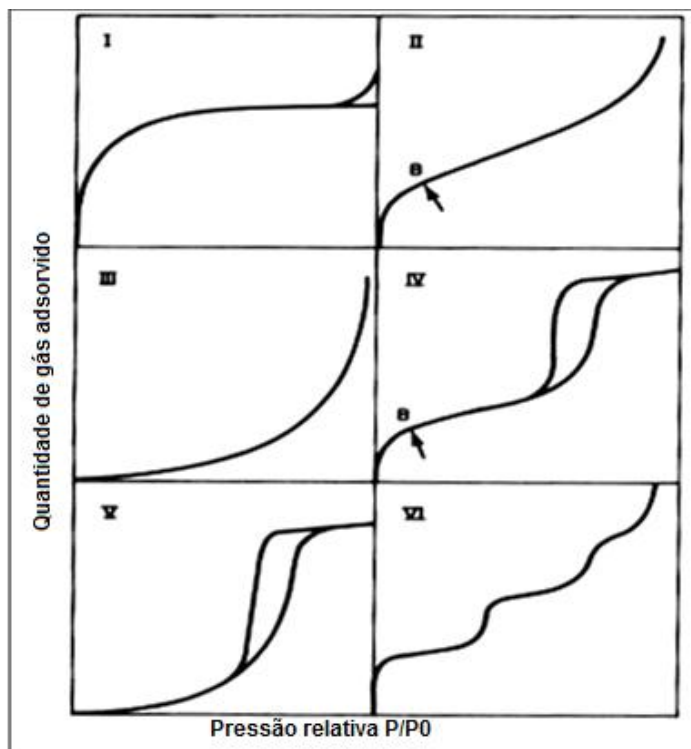


Figura 9. Tipos de isoterma de adsorção (Fonte: SMÍSEK; CERNY, 1970).

A classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming e Teller incluía apenas os tipos I – V. Cada tipo de isoterma está associado a um determinado mecanismo. Em consequência da simples observação de isotermas

experimentais, podem-se tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material (SMÍSEK; CERNY, 1970).

As isotermas do tipo I são caracterizadas pela existência de um patamar que se define a partir de baixas pressões relativas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e caracterizam sólidos essencialmente microporosos (sem outros tipos de poros) e com áreas externas desprezíveis, como é o caso de muitos carvões ativados e zeólitas. O patamar que corresponde ao enchimento completo dos microporos é proporcional ao volume de microporos (V_{micro}). Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvidas nos centros ativos (SMÍSEK; CERNY, 1970).

As isotermas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material), em sólidos macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal, que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas) (SMÍSEK; CERNY, 1970).

As isotermas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar.

O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Assim, o volume de poros pode ser estimado pela chamada regra de *Gurvitsch*, convertendo a quantidade máxima adsorvida, n_{sat}^a lida no patamar, em volume de líquido: $V_p = n_{\text{sat}}^a V_M^L$, sendo V_M^L o volume molar do adsorvido no estado líquido. Estas isotermas são observadas em sólidos com mesoporos de geometria que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (por exemplo, poros cilíndricos, cônicos, em forma de tinteiro etc) (SMÍSEK; CERNY, 1970).

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas dos tipos III e V são pouco frequentes e são características de interações gás-sólido fracas (ex: adsorção de H₂O ou alcanos em polímeros).

Nessa classificação, nota-se a existência de histerese na adsorção-dessorção associada às isotermas dos tipos IV e V, cujo fenômeno está associado a diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido nos poros (SMÍSEK; CERNY, 1970; ZDRAVKOV et al., 2007).

2.9.3 Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção em leito fixo caracteriza-se pela passagem do fluido a ser tratado pela coluna na qual se encontra o material adsorvente poroso. Esse processo inclui também a utilização da cromatografia para fins analíticos e preparativos do fluido a ser adsorvido (RUTHVEN; CHING, 1989; KACZMARSKI *et al.*, 1997).

Características específicas da dinâmica de adsorção em colunas em leito fixo exige atenção na modelagem e simulação dos processos, requerendo cuidado nas etapas de linearização das isotermas, na análise dos efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluída e a fase sólida e o fenômeno de dispersão fluidodinâmica (KACZMARSKI *et al.*, 1997).

A interação dos efeitos produz frentes de adsorção com determinados graus de inclinação que se movem ao longo do leito durante o processo de adsorção, nos proporcionando a curva de ruptura apresentada na Figura 10, onde a concentração de soluto que sai da coluna (c_{out}) normalizada pela concentração

de alimentação (c_{in}) em função do tempo (t) permite calcular as seguintes quantidades relevantes:

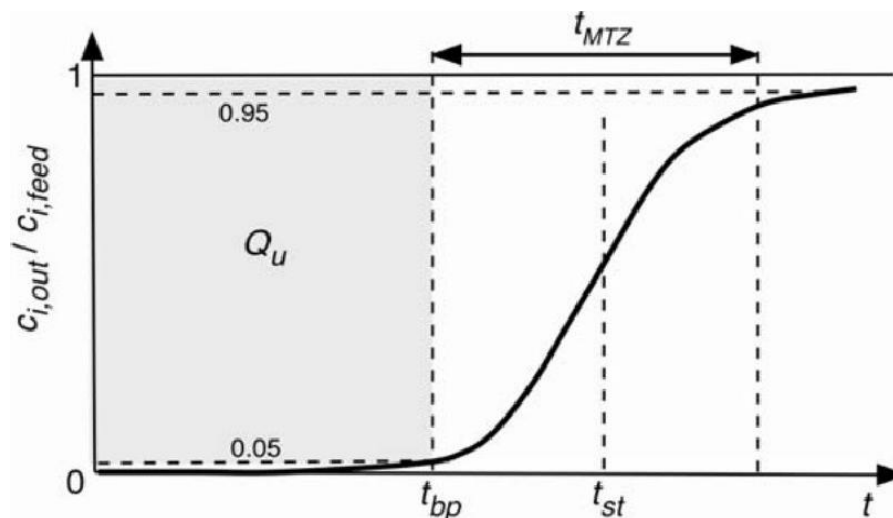


Figura 10. Curva de ruptura de um Leito Fixo qualquer (Fonte: RODRIGUES, 2004).

Zona de transferência de massa (MTZ): caracteriza a área total na qual ocorreu adsorção durante o processo, calculado pela Equação 6, onde L é a altura do leito adsorvente, t_{st} é o tempo estequiométrico, ou seja, o tempo diretamente relacionado com o balanço de massa do sistema e t_{bp} é o tempo de ruptura do leito, ou seja, tempo necessário para que ocorra 5% de saturação do leito adsorvente.

$$MTZ = 2L \frac{t_{st} - t_{bp}}{t_{st}} \quad (6)$$

Fração do leito não utilizado (LUB – *Length of Unused Bed*): quantidade não utilizada do leito durante o processo de adsorção.

$$LUB = 1 - \frac{t_{bp}}{t_{st}} \quad (7)$$

2.10 Impactos ambientais e na saúde humana causados pelos contaminantes da indústria têxtil

O processo de produção das indústrias têxteis é composto por etapas que ocasionam impactos ambientais devido à capacidade de alteração das propriedades físico-químicas e/ou biológicas do meio ambiente oriundas da atividade humana.

No processo produtivo têxtil, a água é insumo fundamental principalmente na etapa de tingimento onde ocorre a inserção de corantes e agentes químicos fixadores (SANTOS, 1997). Os cromóforos contribuem para, além da coloração, atenuar a carga orgânica do efluente industrial, tornando-o assim um composto com alta demanda de cargas minerais.

Cada espécie de corante afeta de uma forma característica o efluente industrial. Bastion (2009) apresenta os poluentes associados a cada tipo de cromóforo utilizado na indústria têxtil nas operações de tingimento.

A Tabela 7 apresenta os poluentes associados a cada espécie de corante utilizado. Observa-se que todas as espécies de corantes utilizados na etapa de tingimento contêm poluentes associados à coloração. A forte cor observada no efluente têxtil é oriunda da alta quantidade de ácidos ou compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos presentes no material orgânico do corante. Assim, a remoção dos corantes é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria, pois impedem a passagem da radiação solar afetando os seres vivos dos ecossistemas aquáticos (MITTER, 2013).

Os efeitos poluentes dos corantes no meio aquático resultam em efeitos tóxicos devido a sua alta resistência no meio ambiente e acúmulo de sedimentos. Os compostos também atuam como agentes carcinogênicos e mutagênicos em peixes e em outras formas de vida aquática no período de decomposição do poluente de baixa degradabilidade (ZAHARIA; SUTEU, 2012).

Tabela 7. Características dos poluentes gerados de acordo com a espécie de corante utilizada (Fonte: adaptado de BASTION, 2009).

<i>Espécie</i>	<i>Descrição</i>	<i>Poluente associado</i>
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Cor, sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes etc.
Diretos	Solúveis em água, compostos aniônicos. Podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre).	Cor, sal, fixadores, agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes etc.
Dispersos	Insolúveis em água, compostos não iônicos.	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes etc.
Reativos	Solúveis em água, compostos aniônicos, classe mais importante de corantes.	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumantes etc.
Sulfurosos (Enxofre)	Compostos orgânicos contendo enxofre e poli sulfetos em sua formulação.	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados etc.
Cuba ou À Tina	Corante tipo Redox, insolúvel em água, considerado o “mais nobre”.	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores etc.

Com a utilização de corantes solúveis em água, a absorção dos mesmos pelo organismos, torna-se ainda mais fácil, promovendo então alterações na atividade fotossintética devido à alta reatividade com as proteínas e celulose (MITTER, 2013).

Corantes aromáticos sintéticos, em sua maioria, não são biodegradáveis e têm ação carcinogênica, além de causar alergias, dermatites, irritação da pele ou diferentes alterações teciduais. Além disso, alguns azo corantes apresentam toxicidade aguda e crônica quando adsorvidos pelo trato gastrointestinal, pele, pulmões, além de afetarem a formação e maturação das hemoglobinas, e

causar distúrbios na formação do sangue. Outros geram danos no DNA conduzindo a carga genética à formação de tumores malignos (BÖRNICK; SCHMIDT, 2006; PUZYN; MOSTRAG-SZLICHTYNG, 2012).

Os corantes podem permanecer por cerca de 50 anos nos ecossistemas terrestres e aquáticos, pondo em risco a estabilidade do meio ambiente e a saúde humana (MITTER, 2013). Nesse sentido, torna-se indispensável o desenvolvimento de estratégias para o tratamento do efluente industrial com foco na reutilização do insumo e a retirada desse poluente prejudicial ao desenvolvimento sustentável.

Por outro lado, a indústria têxtil também contribui para a poluição do ar, envolvendo fatores como calor, liberação de material particulado, condensado oriundo de vaporização, VOC's e substâncias odoríferas que geram incômodo para a comunidade localizada ao redor da indústria (MOORE; AUSLEY, 2004).

A emissão de material particulado pelas indústrias têxteis fica a cargo da queima de óleo combustível nas caldeiras e aquecedores. Os gases de combustão são emitidos com fuligem, dióxidos de enxofre (SO_2) e dióxido de carbono (CO_2), que geram desequilíbrio em processos naturais. Outro fator resultante dessa atividade é o calor e a fumaça preta oriundo da combustão do óleo para aquecimento dos equipamentos no processo (BASTION, 2009).

A emissão de SO_2 para o meio ambiente é resultante da combustão que contribui para a formação da chuva ácida. O SO_2 , quando em contato com o vapor d'água presente nas nuvens, transforma-se em ácido sulfúrico, tornando-se também um componente da chuva ácida. A precipitação resulta no desaparecimento da vida aquática devido à acidificação dos lagos, dificultando que os organismos sobrevivam neste ambiente (BRAGA *et al.*, 2004).

Na vegetação, a chuva ácida afeta a bioquímica das plantas causando lesões na folhagem, perda da coloração devido à falta de nutrientes, redução do crescimento, morte de microrganismos úteis nas plantas, entre outros fatores. Isso resulta na morte de árvores e da vegetação ao seu redor que usufruía de

sua sombra, formando as conhecidas clareiras no meio da floresta (BRAGA *et al.*, 2004).

A consequência da chuva ácida no solo varia de acordo com os íons existentes no mesmo. A maioria dos íons existentes no solo são cátions (nutrientes), necessários para a sobrevivência das plantas. Com a chuva, ocorre a lixiviação ácida, que se caracteriza pelo arraste de nutrientes existentes no solo devido ao contato com ácido sulfúrico, resultando na liberação de metais tóxicos que causam o envenenamento das terras e das plantas (BRAGA *et al.*, 2004).

Outro gás emitido no processo de combustão é o CO₂, o qual contribui para o efeito estufa. A atmosfera do nosso planeta deixa passar radiação solar, agindo como um filtro para que nem toda essa radiação seja refletida e devolvida para o espaço. Uma grande parte dela é retida devido ao acúmulo de O₃, o qual é responsável por manter relativamente alta a temperatura do nosso planeta, uma vez que a radiação retida aquece a Terra (BRAGA *et al.*, 2004).

Os VOC's, emitidos no processo industrial, resultam em danos ao ozônio estratosférico, efeitos tóxicos ou cancerígenos sobre a saúde humana, aumento do aquecimento global, entre outros. Alguns compostos orgânicos como benzeno podem ainda causar leucemia; atuarem como agentes indutores de cancro no pulmão. Quando reagem com o óxido de nitrogênio, contribuem para a formação de nevoeiro fotoquímico (DERWENT, 1995).

Outro causador de resíduos no ar são os óleos de enzimagem utilizados para impedir o acúmulo de cargas estáticas nas fibras (as quais podem gerar o rompimento dos fios durante o processo) com a finalidade de lubrificar os fios, facilitar o deslizamento nos maquinários e aumentar a coesão das fibras. Esses óleos volatilizam no processo de termofixação em rama e causam fortes odores que são liberados via chaminés (SANTOS, 1997).

Faz-se necessária a utilização de filtros e equipamentos especiais para controlar e evitar a degradação ambiental oriunda dos processos de produção

que afetam a qualidade do ar, por meio da emissão de gases tóxicos ou materiais particulados.

Também, a geração de resíduos sólidos na indústria têxtil é um fator que merece atenção, devido à infiltração de águas contaminadas, que afetam a qualidade do solo e resulta, também, na contaminação dos lençóis freáticos.

A contaminação do solo pelos metais tóxicos, como Cobalto, Cádmio, Chumbo e Zinco originam do contato com o efluente industrial, que se encontram em grandes concentrações e apresentam riscos para a saúde da população que reside próxima da área (MANZLOOR *et al.*, 2006).

Como consequência, determinadas concentrações de metais pesados em contato com o homem podem causar câncer, disfunção renal, disfunção digestiva, problemas pulmonares, pneumonia (se inalado), anemia, dores abdominais (cólica, espasmo e rigidez), encefalopatia (sonolência, manias, delírios, convulsões e comas) e alterações no quadro sanguíneo, particularmente ferritina e hematócrito (EPA, 1997).

A presença de metais tóxicos no solo representa maior risco ambiental devido a suas propriedades de migração, bioacumulação e biomagnificação, afetando as funções orgânicas dos organismos, prejudicando o desenvolvimento da fauna e flora local, pois dificulta o transporte dos nutrientes do solo à raiz das plantas (MANZLOOR *et al.*, 2006; AGOURAKIS *et al.*, 2006).

3 ABORDAGEM METODOLÓGICA

Este trabalho tem por principal objetivo a aplicação dos conceitos da P+L na indústria têxtil, por meio da preparação, caracterização e aplicação das fibras de viscose ativadas na remoção de corante do efluente industrial.

A pesquisa realizada é de cunho experimental que, segundo Marconi; Lakatos (2011), visa a desenvolver um estudo de interações dos fatores que envolvem a produção do material, por meio da seleção da amostra e a manipulação das variáveis independentes, de modo que para ser descritivas quantitativamente, é necessário que as variáveis relevantes sejam especificadas.

O desenvolvimento do presente trabalho foi feito em duas etapas: a revisão bibliográfica e o desenvolvimento experimental.

A revisão bibliográfica consistiu na análise do surgimento e consolidação do desenvolvimento sustentável frente à evolução industrial com base nos conceitos da P+L; na tratativa do processo industrial têxtil, com identificação dos poluentes e dos corantes utilizados na cadeia produtiva, a forma de tratamento dos resíduos industriais, a aplicação das fibras de carbono como elemento filtrante, juntamente com a sua produção, preparação e caracterização. O estudo dos conceitos teóricos auxiliou na aplicação da P+L como uma ferramenta estratégica de implementação de atitudes ecologicamente corretas e na conscientização frente aos danos causados à saúde humana e ao meio ambiente pelos efluentes industriais.

O desenvolvimento experimental consistiu na preparação de fibras de viscose ativadas (FVA's) e aplicação no processo de adsorção do corante azul de metileno, que é utilizado nos processos de tingimento de tecidos.

Os experimentos foram realizados de acordo com a Figura 11, a partir das principais etapas:

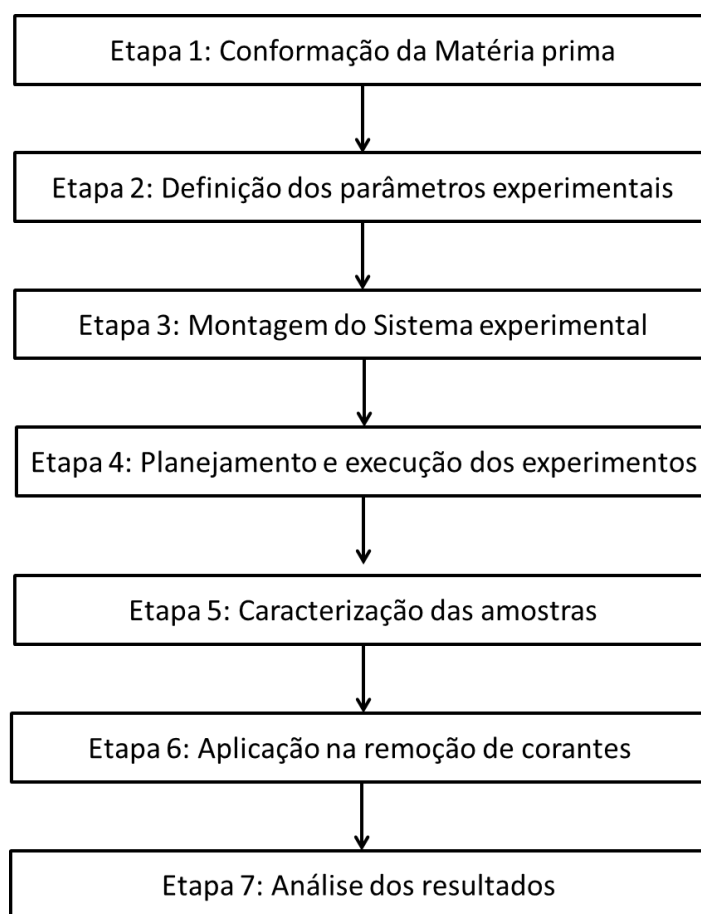


Figura 11. Etapas de desenvolvimento do experimento.

Conformação da matéria prima: amostras de tecidos de viscose foram fornecidas pela empresa SCAVONE, de Itatiba-SP, em forma de um rolo com 3 mm de espessura, 1 m de largura e 10 m de comprimento. As amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização e apresentaram deformação no comprimento (alongação) entre 16-24%, e degradação entre 180°C e 205°C.

Definição dos parâmetros de produção das amostras de FVA's: os parâmetros adotados para desenvolvimento das FVA's foram baseados na literatura e em pesquisas anteriores, com o objetivo de desenvolver micro e mesoporos e com o intuito de proporcionar a adsorção de azul de metileno. Para a preparação das FVA's, foi utilizado o modelo de degradação térmica das amostras, apresentado na Figura 12.

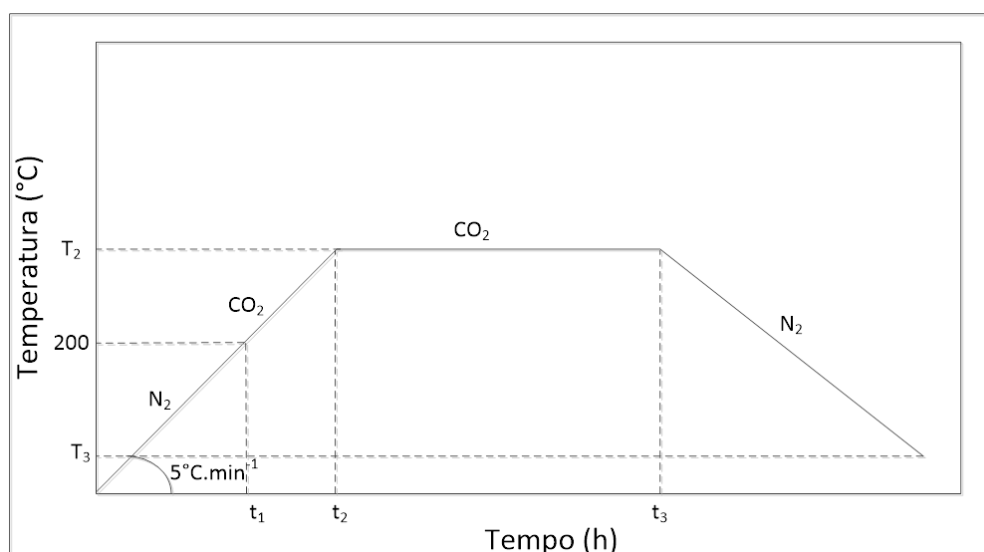


Figura 12. Modelo de preparação das FVA's.

Em cada experimento, foram preparadas 12 amostras de FVA's, cortadas em formato circular, com 55 mm de diâmetro. Todos os ensaios foram submetidos à taxa de aquecimento constante de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e realizados em atmosfera de N_2 , com vazão fixa de $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 200°C . Ao atingir essa temperatura, foi interrompido o fornecimento do gás N_2 e, ao mesmo tempo, foi injetado o gás oxidante (CO_2), com vazão de $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, em um único estágio de carbonização e de ativação. Na etapa de ativação, a vazão do CO_2 foi mantida fixa. As temperaturas (T_2) variaram entre 400°C , 500°C , 600°C e 700°C para as amostras preparadas, na presença de um estágio isotérmico ($t_2 \rightarrow t_3$), que teve duração de 1 hora. Após o término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida novamente à atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente.

O sistema experimental: para a produção da FVA, utilizou-se um sistema estático, Figura 13, composto por um forno elétrico tubular vertical (1), com 360 mm de altura. Utilizou-se um reator tubular de aço inoxidável (4) com 800 mm de comprimento e 56 mm de diâmetro, ao qual foi acoplado um sistema de controle de fluxo de gases (CO_2 e N_2) controlado por válvulas tipo agulha (2). A

temperatura e a taxa de aquecimento foram controladas por meio de um equipamento de marca ECIL®, modelo Watlow 982, com fonte de potência da ECIL®, modelo Din-A-Mite, de 50 A (3). Foram tomadas medidas de temperatura externa (T_{ext}) e interna (T_{int}). O sistema foi colocado sob uma coifa (5) para exaustão dos gases.

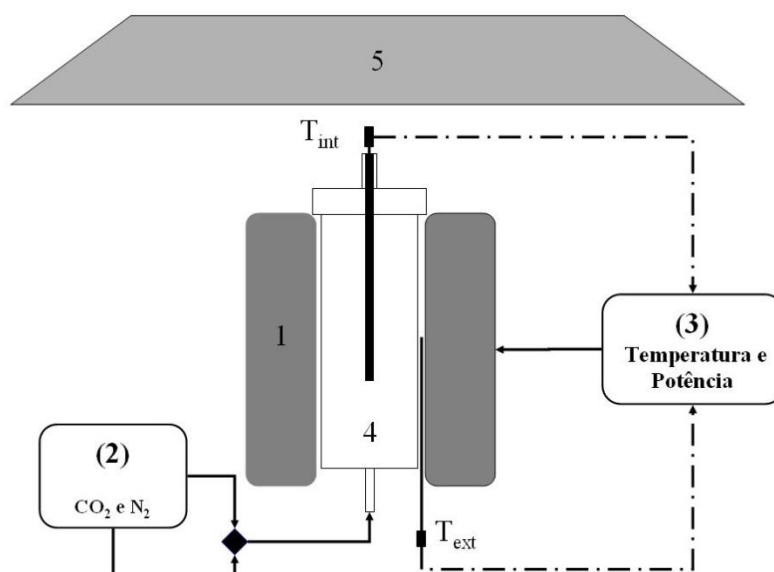


Figura 13. Desenho esquemático do Sistema Experimental.

Planejamento e execução dos experimentos: os experimentos tiveram como único fator variável a temperatura de ativação (T_2), a qual assumiu os valores de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C. Os experimentos foram realizados de forma aleatória, com 3 repetições, resultando assim em 12 ensaios experimentais.

Caracterização das amostras: as amostras foram caracterizadas segundo as técnicas apresentadas no referencial bibliográfico. As análises de área superficial específica foram realizadas utilizando a técnica BET, em atmosfera inerte de N_2 a 77K, com o intuito de medir a área superficial específica, o volume e o tipo de poros existentes na superfície do material produzido.

Os ensaios de adsorção de corante foram realizados a fim de avaliar o desempenho das FVA's no processo de remoção do azul de metileno. Para

tanto, foi aplicada a técnica de adsorção em leito fixo, com processos contínuo e em batelada. Foram avaliados a cinética de adsorção, o tempo de saturação do filtro e a capacidade de adsorção da FVA quando aplicada no tratamento do corante básico. Testes de varredura entre os comprimentos de onda de 100 a 900 nm foram realizados a fim de identificar o pico característico do azul de metileno. Dessa forma, definiu-se o comprimento de onda de 660 nm para determinar a presença de corante na solução. A partir de então, foi necessário definir a concentração limite de detecção do espectrofotômetro, chegando ao valor de 5,25 mg.L⁻¹. Para desenvolvimento dos ensaios de adsorção foi utilizado 500 mL de solução, na concentração indicada, com leito composto por 5 fibras, em fluxo contínuo, até o equilíbrio. Assim, a Equação 8 foi aplicada a fim de se obter a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_m) em função do tempo e a constante de equilíbrio da cinética de segunda ordem (K_2) do sistema.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (8)$$

Onde t é o caracterizado pelo tempo e q_t é a quantidade adsorvida no determinado tempo.

Análise dos resultados: foram analisadas as relações entre os resultados de área superficial específica, a perda de massa durante o processo de degradação térmica e o desempenho de adsorção de corantes no processo de remoção do azul de metileno. Para avaliar o rendimento em massa do material em relação à sua produção, foi aplicada a Equação 9.

$$\eta = \frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (9)$$

A perda de massa foi calculada pela Equação 10, com o intuito de avaliar o percentual da matéria prima convertida em FVA, como sendo um balanço de massa em função da temperatura de ativação.

$$\frac{(\text{massa inicial} - \text{massa final})}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (10)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos a partir do desenvolvimento dos experimentos são divididos em duas etapas: preparação e caracterização das FVA's; e sua aplicação em experimentos de remoção do corante azul de metileno, utilizado nas indústrias têxteis.

A Tabela 8 apresenta os dados do rendimento e de perda de massa calculados a partir das massas iniciais e finais das amostras.

Tabela 8. Rendimento e perda de massa das amostras de FVA's.

<i>Amostra</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
400 - 1	18,96	4,01	78,85	21,15
400 - 2	19,59	4,41	77,51	22,49
400 - 3	18,14	4,28	76,39	23,61
M ±δ	18,90 ± 0,59	4,23 ± 0,17	77,78 ± 1,01	22,41 ± 1,02
500 - 1	18,16	3,80	79,11	20,89
500 - 2	18,45	3,70	79,96	20,04
500 - 3	18,56	3,86	79,14	20,86
M ±δ	18,39 ± 0,17	3,79 ± 0,07	79,40 ± 0,39	20,06 ± 0,39
600 - 1	19,93	3,36	83,12	16,88
600 - 2	18,93	3,54	81,28	18,72
600 - 3	19,12	2,93	84,37	15,63
M ±δ	19,33 ± 0,43	3,28 ± 0,26	82,92 ± 1,27	17,08 ± 1,27
700 - 1	19,88	3,18	84,00	16,00
700 - 2	18,70	3,10	83,44	16,56
700 - 3	19,46	2,85	85,37	14,63
M ±δ	19,35 ± 0,49	3,04 ± 0,14	84,27 ± 0,81	15,73 ± 0,81

Os dados apresentados na Tabela 8 mostram o aumento da perda de massa em função da elevação da temperatura de ativação, que é resultante da conversão termoquímica da matéria prima, confirmando o aumento a interação entre a superfície do material e atmosfera oxidante quando submetido a maiores temperaturas de ativação.

O rendimento em massa diminui em função do aumento da temperatura, pois o efeito da atmosfera oxidante e do aumento da temperatura resulta no aumento da interação do material, devido à quebra dos carbonos amorfos, que contribuem para a formação de novos sítios ativos, gerando um material mais poroso e, conseqüentemente, com maior capacidade de adsorção.

A fim de avaliar a área superficial específica desenvolvida, o volume de poros e tipo de poros desenvolvidos na estrutura dos materiais em função da variação da temperatura de ativação, foram elaborados os gráficos referentes às análises de BET das amostras produzidas. As amostras preparadas sob mesmas temperaturas de ativação foram submetidas aos mesmos ensaios de caracterização da estrutura porosa.

4.1 Propriedades da estrutura porosa das FVA's

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção das amostras submetidas à temperatura de ativação de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente.

Segundo Smísek; Cerny (1970) as curvas apresentam comportamento típico de isoterma *tipo I*, caracterizada pela existência de um patamar que se inicia em pressões relativamente baixas, características do mecanismo de adsorção de microporos. O patamar correspondente ao preenchimento completo dos microporos é proporcional ao volume dos mesmos.

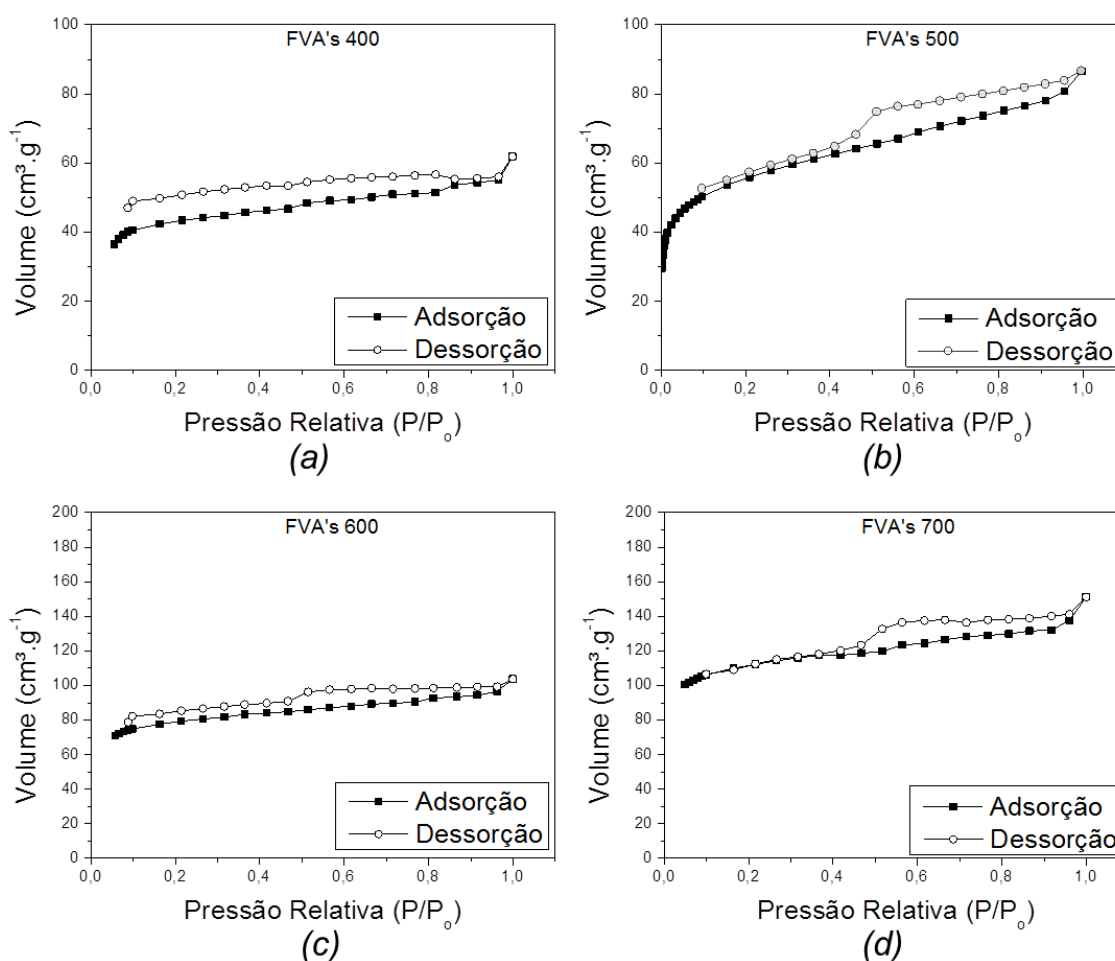


Figura 14. Isothermas de adsorção/dessorção das amostras submetidas à temperatura de ativação de (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.

Também, observa-se a presença de histerese, fenômeno que está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido no interior dos poros, que é resultante da geometria dos poros da amostra.

Nas amostras preparadas a 500°C, ensaios de microporosidade foram realizados, os quais evidenciaram, como demonstra a Figura 14 (b), a efetiva existência de microporos, devido à adsorção ocorrer em pressões relativas inferiores a 0,2 P/P₀.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção, obtiveram-se os valores médios de volume de poros (V_p), diâmetro médio (d_m), volume de microporos (V_{micro}), área de microporos (A_{micro}), área superficial específica (ASE) e a fração de microporos (%) das amostras submetidas a diferentes temperaturas de ativação, os quais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros da estrutura porosa das FVA's.

Temperatura de ativação	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_m (nm)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Fração de microporos (%)
400	0,095	2,97	0,043	84,4	129	65,4
500	0,134	2,69	0,105	188,0	200	94,0
600	0,161	2,75	0,087	169,0	234	72,2
700	0,234	2,23	0,186	404,7	420	96,4

A partir dos dados, observa-se que as isotermas de adsorção/dessorção indicam que as FVA's preparadas a 500°C e 700°C apresentaram predominância de microporos. Por outro lado, as amostras preparadas em 400°C e 600°C apresentaram menores valores de fração de microporos.

Verifica-se também o aumento gradativo do V_p em função do aumento da temperatura de ativação, que é resultante do aumento da reatividade entre a matéria prima e o agente oxidante. Observa-se que, apesar das diferentes temperaturas de ativação empregadas, as amostras apresentaram valores próximos para d_m da ordem de $2,66 \pm 0,27$ nm.

Verifica-se, ainda, uma variação próxima de 55% de ASE para as amostras preparadas com temperatura de 500°C, quando comparadas às FVA's preparadas a 400°C. Em relação ao volume de microporos, essa variação é, aproximadamente, 2 vezes superior, sendo responsável pela alteração verificada no valor de área superficial específica entre as amostras analisadas.

Para as amostras preparadas sob as temperaturas de 600°C e 700°C, observa-se uma variação de ASE próxima de 179%. Verifica-se uma alteração 2 vezes superior em relação ao volume de microporos e 2,5 vezes superior quando comparada à área de microporos, os quais são responsáveis pela variação significativa de área superficial específica entre as amostras.

O aumento da temperatura de ativação combinada com atmosfera oxidante proporciona o aumento da reatividade da estrutura amorfa, resultando em um material com desenvolvimento de novos sítios ativos. Dessa forma, os valores de volume e área de microporos para as amostras preparadas sob 600°C deveriam ser intermediários às das amostras preparadas em 500°C e 700°C, no entanto esse fator não foi observado. Essa variação pode ser decorrente da não ativação de alguma das amostras analisadas preparadas na temperatura de ativação de 600°C ou da instabilidade do sistema experimental.

Aplicou-se o método BJH, para a obtenção da distribuição dos tamanhos de poros na superfície do material. Dessa forma, é possível visualizar a distribuição dos poros das amostras de FVA's preparadas à temperatura de ativação de 400°C na Figura 15 (a) e (b) que apresenta a distribuição do volume de poros e a área de ocupação dos mesmos na superfície das amostras, respectivamente.

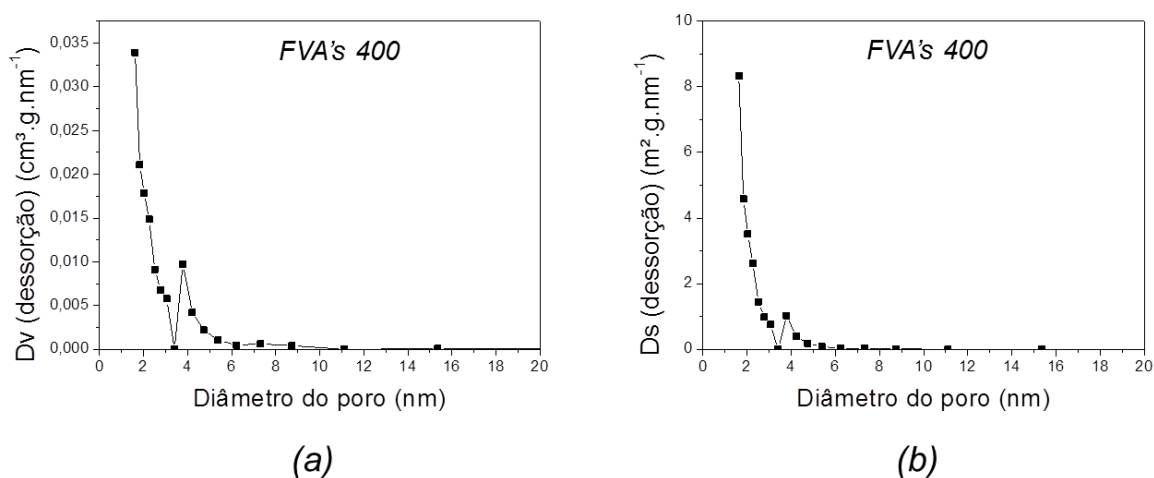


Figura 15. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 400°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.

O gráfico de distribuição de poros, representado na Figura 15 (a), apresenta dois picos destacados, o primeiro na região de diâmetro de poro inferior a 2,0 nm indicando o desenvolvimento de microporos e o segundo próximo de

4,0 nm o que indica o desenvolvimento de mesoporos na superfície das FVA's submetidas à temperatura de 400°C.

Em relação à distribuição dos poros na superfície do material, constata-se maior incidência dos microporos com diâmetros próximos inferiores a 2,0 nm, conforme se observa na Figura 15 (b), com área próxima de $9,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$. Observa-se a incidência de um segundo pico próximo a 4,0 nm, com área próxima de $1,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$ constatando que o material caracteriza-se por apresentar estrutura, predominantemente, microporosa.

A Figura 16 (a) apresenta a distribuição do volume de poros e a Figura 16 (b) a área de ocupação dos mesmos na superfície das amostras submetidas à temperatura de ativação de 500°C.

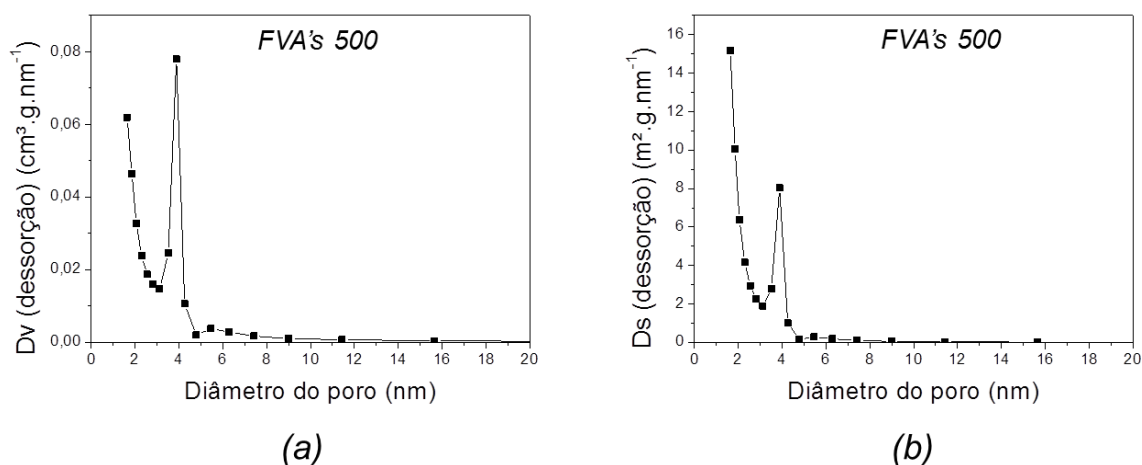


Figura 16. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 500°C, com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.

O gráfico de distribuição de poros, representado na Figura 16 (a), apresenta dois picos destacados. O primeiro, menos acentuado, na região de diâmetro de poro inferior a 2,0 nm indica o desenvolvimento de uma região microporosa, o

seguinte mais destacado região superior a 2,0 nm que indica a incidência de mesoporos.

Em relação à distribuição dos poros na superfície das amostras analisadas, constata-se maior incidência dos microporos indicada no primeiro pico, conforme se observa na Figura 16 (b), com área próxima de $15,0 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$. O segundo pico incidente superior a 2,0 nm, indica a distribuição de mesoporos na superfície dos materiais com área próxima $8,0 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$, dessa forma constata-se que o material tem estrutura tanto a incidência de microporos quanto de mesoporos.

Visualiza-se a distribuição dos poros das amostras de FVA's preparadas à temperatura de ativação de 600°C na Figura 17 (a) e (b) que apresenta a distribuição do volume de poros e a área de ocupação dos mesmos na superfície das amostras, respectivamente.

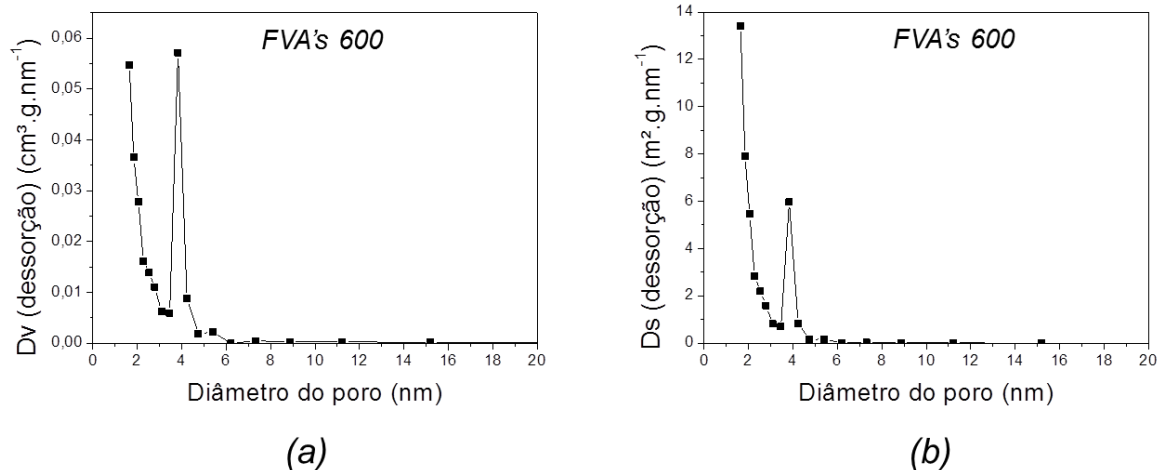


Figura 17. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 600°C , com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH (a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.

Observa-se na Figura 17 (a) que as amostras submetidas à temperatura de ativação de 600°C apresentaram dois picos distintos para o desenvolvimento

de poros. O primeiro na região de poro com diâmetro inferior a 2,0 nm que corresponde ao desenvolvimento de microporos. O segundo pico destaca-se próximo de 4,0 nm indicando o desenvolvimento de mesoporos na estrutura do material.

Em relação à distribuição dos poros e a ocupação dos mesmos na superfície do material, constata-se maior incidência dos microporos, conforme se observa na Figura 17(b), ocupando área próxima de $14 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$. O segundo pico observado refere-se à ocupação dos mesoporos, com área de $6,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$, sendo assim constata-se que o material tem estrutura micro e mesoporosa.

A Figura 18 (a) apresenta a distribuição do volume de poros e a Figura 18 (b) a área de ocupação dos mesmos na superfície das amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C .

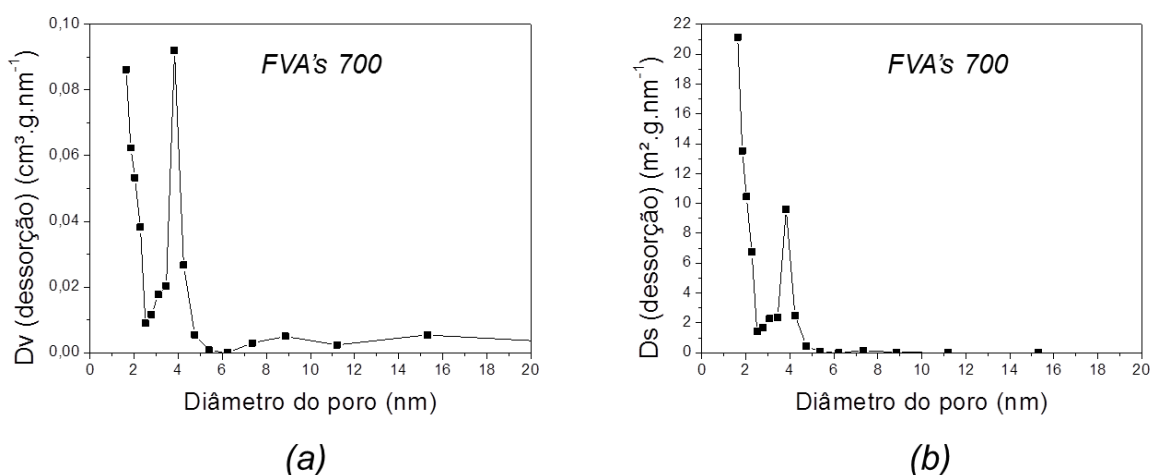


Figura 18. Distribuição de poros das amostras de FVA's submetidas à temperatura de 700°C , com base na isoterma de adsorção/dessorção, utilizando o método BJH
(a) volume de poros e (b) distribuição de poros na superfície.

O gráfico de distribuição de poros, representado na Figura 18 (a), apresenta dois picos destacados. O primeiro, na região de diâmetro de poro inferior a 2,0 nm indica o desenvolvimento de microporos, o seguinte, na região próxima a 4,0 nm indica, também, a incidência de mesoporos da estrutura do material.

Em relação à distribuição dos poros na superfície das amostras analisadas, constata-se maior incidência dos microporos indicada no primeiro pico, conforme se observa na Figura 18 (b), com área aproximada de $22 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$. Observa-se, o segundo pico destacado próximo a 4,0 nm que corresponde a distribuição de mesoporos na superfície dos materiais, ocupando área próxima de $10,0 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$, caracterizando a existência de micro e mesoporos na superfície do material.

Constata-se que todas as amostras submetidas a uma única etapa de carbonização e ativação apresentaram o desenvolvimento de estrutura, predominantemente, microporosa e tendem a apresentar bons resultados para a adsorção do corante estudado, uma vez que o azul de metileno (AM) tem dimensões moleculares que favorecem sua adsorção em materiais microporosos. No entanto, em determinadas soluções e condições de temperatura e pressão, a adsorção do AM é favorecida pela existência de mesoporos (BARTON, 1987; PELEKANI; SNOEYINK, 2000).

As amostras preparadas sob temperaturas de ativação de 400°C e 600°C foram as que apresentaram menores frações de desenvolvimento de microporos, com os mesmos ocupando áreas próximas de 8,0 e $14,0 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$, respectivamente. Em ambas as amostras houve desenvolvimento de mesoporos, no entanto, nas amostras preparadas sob temperatura de 400°C essa incidência é menor.

As amostras preparadas sob temperaturas de ativação de 500°C e 700°C apresentaram maiores frações de desenvolvimento de microporos em sua estrutura, ocupando áreas próximas de 15,0 e $22,0 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$. Em ambas às temperaturas de ativação houve desenvolvimento dos mesoporos, porém os mesmos são mais representativos nas amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C , ocupando área próxima de $10 \text{ cm}^2.\text{g}.\text{nm}^{-1}$.

A seguir, serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de adsorção de azul de metileno a fim de avaliar o desempenho das FVA's quando submetidos ao processo de remoção de cor.

4.2 Adsorção de azul de metileno pelas FVA's

A Figura 19 mostra a variação da concentração de azul de metileno em função do tempo para a fibra de viscose original (FVO), que, submetida à adsorção do azul de metileno, atingiu o equilíbrio próximo dos 75 minutos, indicando saturação completa do leito de adsorção, onde aproximadamente $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante foram adsorvidos durante o processo. Devido à FVO apresentar saturação rápida para o processo de adsorção, não se considera viável sua aplicação para o tratamento do efluente para a remoção de cor.

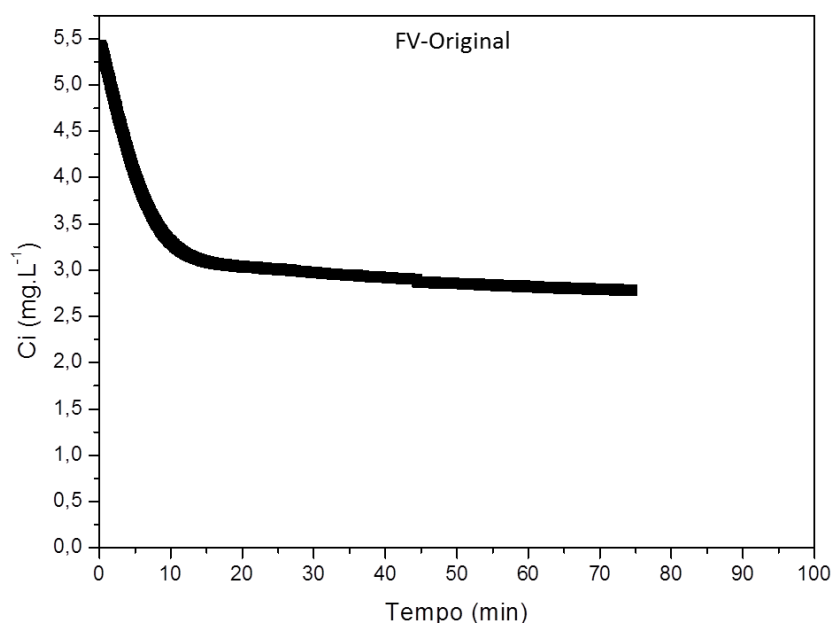


Figura 19. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção da FVO.

A Figura 20 apresenta o comportamento das amostras de FVA's preparadas a 400°C na remoção de AM em função do tempo. O melhor desempenho foi observado na amostra 400-1, conforme apresentado na Figura 20 (a), que

resultou na adsorção de aproximadamente $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de azul de metileno. As amostras 400-1 e 400-3 atingiram equilíbrio de adsorção, com saturação completa do leito por volta de 23 horas após a exposição ao corante.

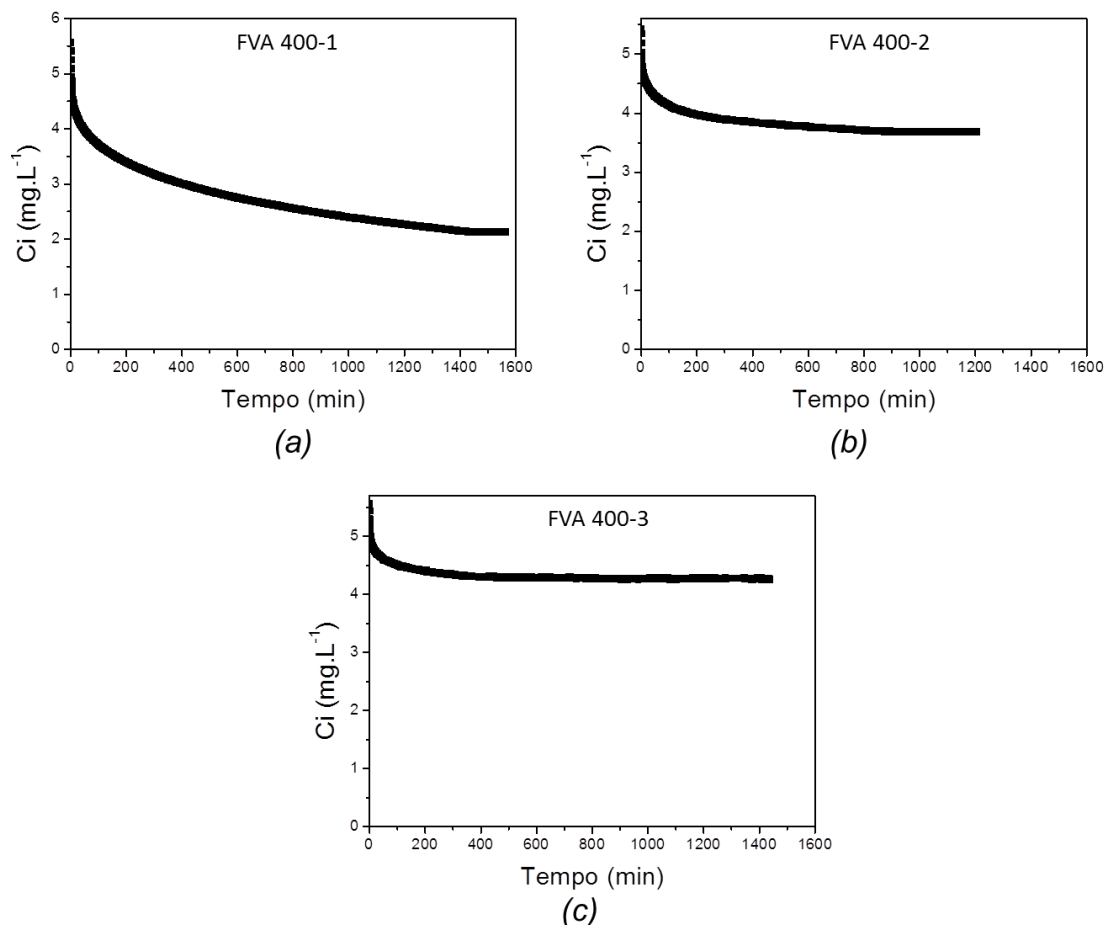


Figura 20. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 400°C (a)400-1, (b)400-2 e (c)400-3.

A amostra 400-2, apresentada na Figura 20 (b), adsorveu $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AM, atingindo saturação completa por volta de 16 horas após o início do ensaio de adsorção. As FVA's apresentam valores de adsorção de corantes inferiores ao da FVO, no entanto seu leito permanece útil por mais tempo, e dessa forma tornam-se mais adequadas para a aplicação nos processos de tratamento do

efluente industrial. Vale ressaltar também que a massa de fibra utilizada no processo da FVO foi 5,1 g, ou seja, aproximadamente três vezes superior à utilizada nos ensaios com as FVA's; portanto, a quantidade em massa para tratar o mesmo volume de solução é alto, com vida útil e tempo de utilização menor.

A Figura 21 apresenta a solução de azul de metileno antes e após o tratamento com as FVA's preparadas sob temperatura de ativação de 400°C.

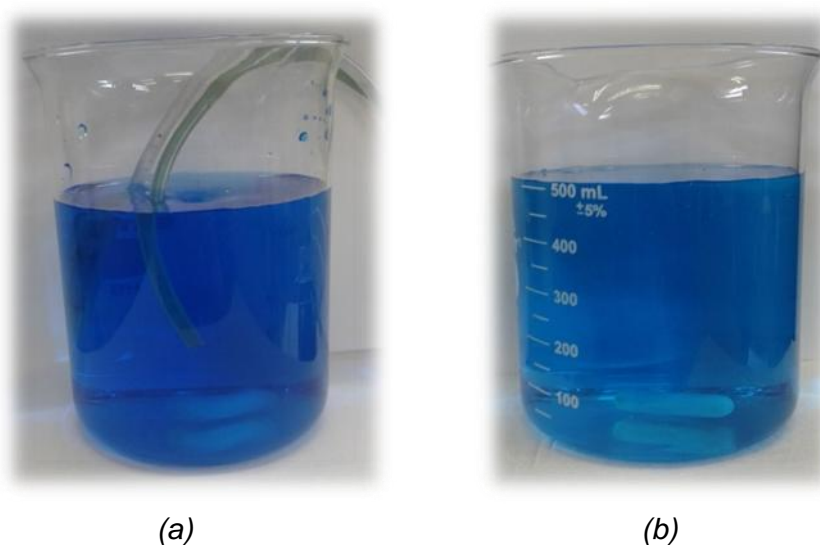


Figura 21. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 400°C.

Observa-se que não houve variação de cor da solução dos ensaios de adsorção das FVA's preparadas a 400°C, dessa forma não são eficazes o suficiente para remover o corante de AM. Esse fator pode decorrer do baixo desenvolvimento da estrutura microporosa, fator observado nas análises estruturais de BET, que indicam fração de microporos de 65,4% e devida a baixa incidência de mesoporos, com área próxima de $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$.

A Figura 22 apresenta o gráfico da variação da concentração de AM em função do tempo para as amostras submetidas à temperatura de ativação de 500°C.

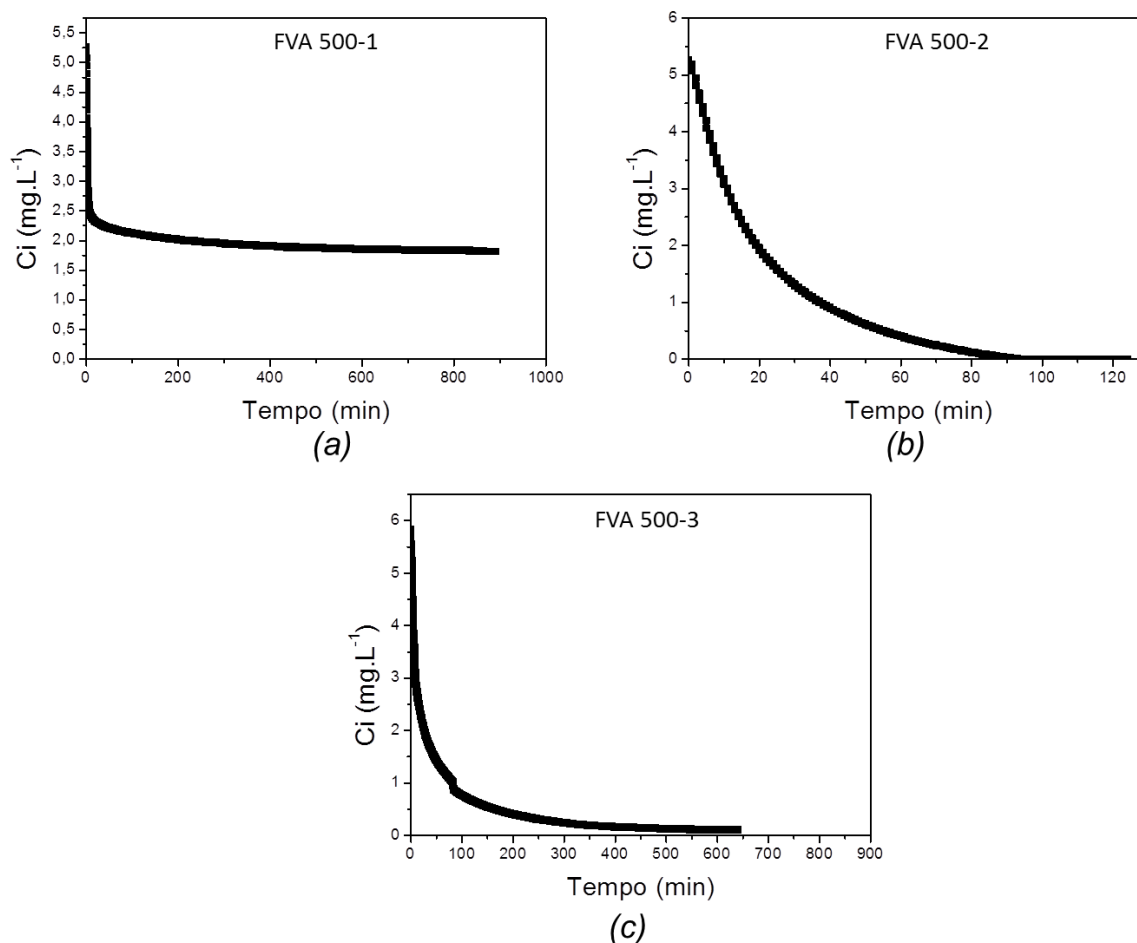


Figura 22. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 500°C (a)500-1, (b)500-2 e (c)500-3.

Observa-se, pela Figura 21, que as amostras 500-2 e 500-3 apresentaram melhor desempenho de adsorção quando submetidas ao ensaio de remoção de cor, adsorvendo totalmente o corante, atingindo saturação completa em 2,0 e 10,0 horas, respectivamente. A amostra 500-1 adsorveu aproximadamente $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante, atingindo o equilíbrio em 15 horas.

A Figura 23 apresenta a solução de AM antes e após a submissão ao tratamento com as FVA's preparadas sob temperatura de ativação de 500°C .



Figura 23. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 500°C.

As amostras 500-2 e 500-3 apresentaram aspecto semelhante ao apresentado na Figura 23 (b); a amostra 500-1 não apresentou variação de cor, apresentando aspecto semelhante ao apresentado na Figura 23 (a).

Assim, as características observadas pelas análises estruturais indicam que os resultados obtidos para a distribuição de micro e mesoporos são característicos das amostras 500-2 e 500-3, uma vez que apresentam fração de microporos de 94,0%, com área e volume de $188,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,105 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os gráficos de distribuição de poros indicam a incidência de mesoporos, com área próxima de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$, justificando a eficiência do material no processo de remoção do corante, devido à existência de micro e mesoporos na superfície das FVA's preparadas à temperatura de ativação de 500°C.

A variável temporal observada em relação ao tempo de saturação do leito nas amostras 500-2 (Figura 22 (b)) e 500-3 (Figura 22 (c)), decorrem da instabilidade do sistema experimental, uma vez que se caracteriza por um sistema estático com controle de variáveis de processos que podem apresentar oscilações no decorrer da execução.

A Figura 24 apresenta o gráfico da variação da concentração de AM em função do tempo para as amostras submetidas à temperatura de ativação de 600°C.

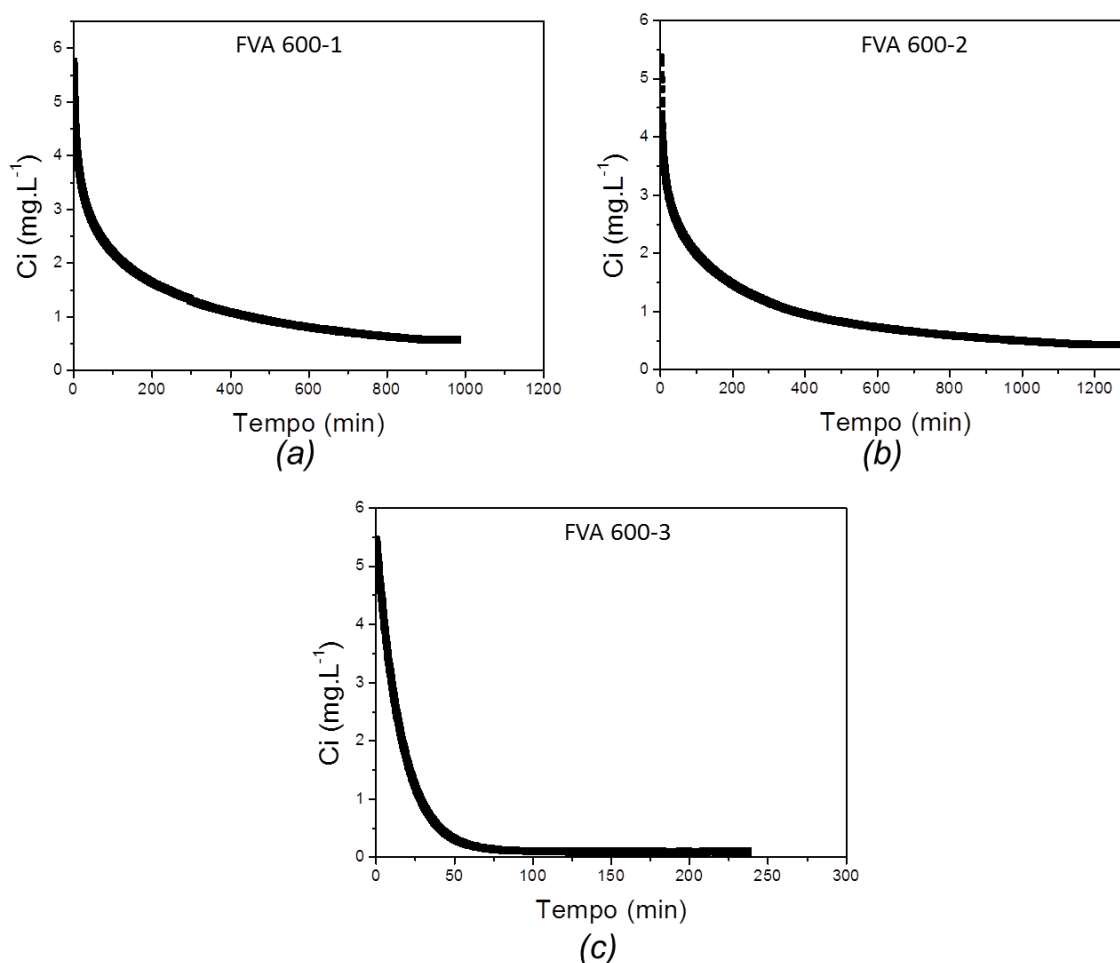


Figura 24. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 600°C (a)600-1, (b)600-2 e (c)600-3.

Os gráficos apresentados na Figura 24, mostram que a amostra 600-3 apresentou melhor desempenho quando submetida ao processo de adsorção do AM, resultando na adsorção completa do corante em 3,3 horas. O desempenho de adsorção das amostras 600-1 e 600-2 representado pelas Figuras 23 (a) e (b), respectivamente, demonstram que ambas não foram eficientes no processo de remoção do corante, uma vez que ambas

apresentaram concentração final de, aproximadamente, $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de AM no momento do equilíbrio.

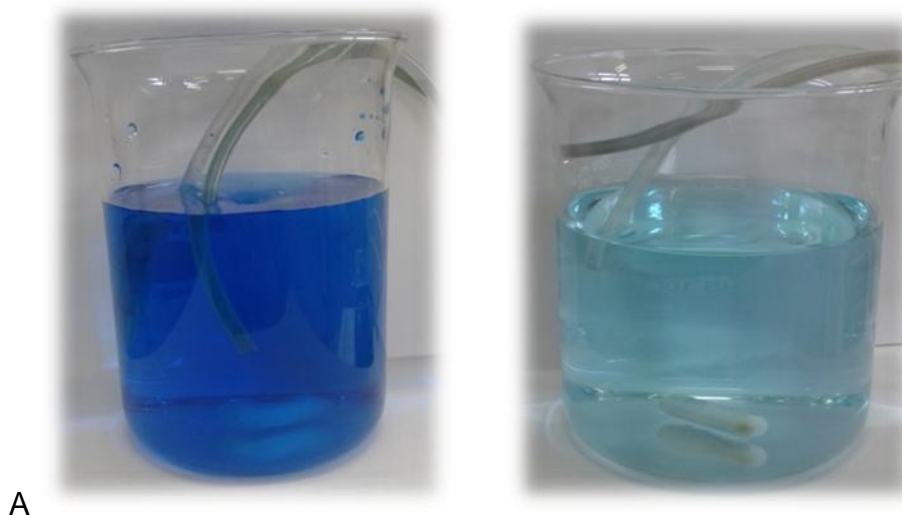


Figura 25 apresenta a solução de AM antes e após a submissão ao tratamento com as FVA's preparadas sob temperatura de ativação de 600°C .

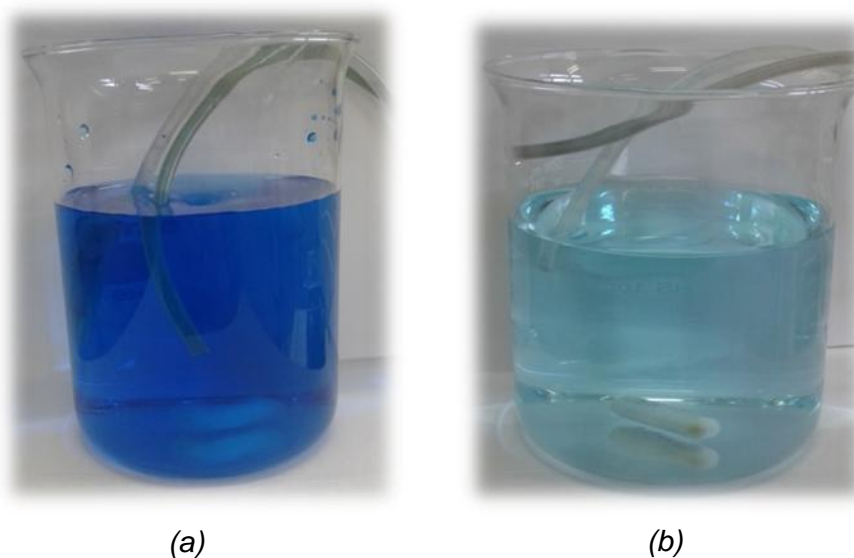


Figura 25. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento, com FVA's preparadas a 600°C .

As amostras 600-1 e 600-2 apresentaram aspecto semelhante ao representado na Figura 24 (b), as quais demonstram vestígios de corante no momento de

equilíbrio do sistema, onde o leito havia saturado. A amostra 600-3 apresentou melhor desempenho no processo de remoção do azul de metileno, retirando todo o corante existente na solução, apresentando aspecto visual semelhante às amostras 500-2 e 500-3, como demonstrado anteriormente na Figura 23 (b).

Dessa forma, as características observadas pelas análises de BET indicam que os resultados obtidos para a distribuição de microporos são característicos de todas as amostras preparadas sob temperatura de ativação de 600°C, exceto das amostras 600-3, uma vez que apresentam baixa fração de microporos quando comparada às demais amostras, com valor de 72,2%, com área e volume de 169,0 m².g⁻¹ e 0,161 cm³.g⁻¹, respectivamente. A baixa eficiência apresentada nos processos de remoção do AM decorre também, da baixa incidência de mesoporos, conforme se observa na Figura 17 (b) pela aplicação do método BJH, ocupando área próxima de 6,0 m².g.nm⁻¹.

A Figura 26 apresenta o gráfico da variação da concentração de AM em função do tempo para as amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C.

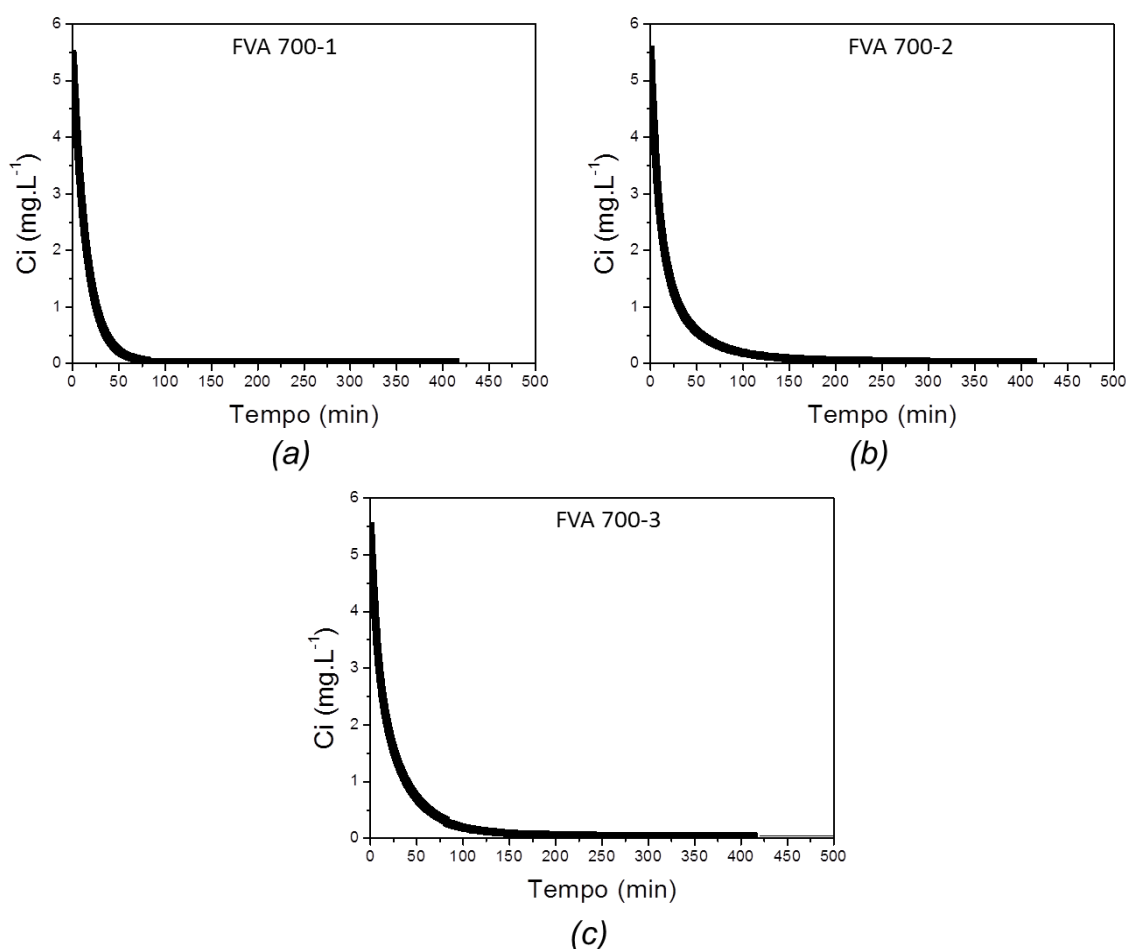


Figura 26. Variação da concentração de azul de metileno em função do tempo nos ensaios de adsorção das FVA's submetidas à temperatura de ativação de 700°C (a)700-1, (b)700-2 e (c)700-3.

Observa-se que todas as amostras apresentaram bom desempenho nos ensaios de adsorção de AM, uma vez que apresentaram concentração final do corante igual à zero. Em relação ao tempo de equilíbrio, observa-se que a amostra 700-1, atingiu o equilíbrio em 1,6 horas. As amostras 700-2 e 700-3, representadas pela Figura 25 (b) e (c), respectivamente, atingiram o equilíbrio em 4,15 horas, apresentando eficiência no processo de remoção do azul de metileno.

A variação temporal observada entre as amostras preparadas na temperatura de ativação de 700°C para que o sistema entrasse em equilíbrio são oriundos da instabilidade do sistema para ativação do material e da área superficial

específica do mesmo. Como apresentado na Tabela 8, as amostras apresentaram perda de massa e rendimento variável indicando a interação entre a superfície do material com as condições adotadas nas etapas de carbonização e ativação.

A Figura 27 apresenta a solução de AM antes e após a submissão ao tratamento com as FVA's preparadas em 700°C. Todas as soluções submetidas ao tratamento com as FVA's preparadas apresentaram aspecto conforme representado na Figura 27 (b), onde não é constatado vestígio de corante após o tratamento de adsorção.

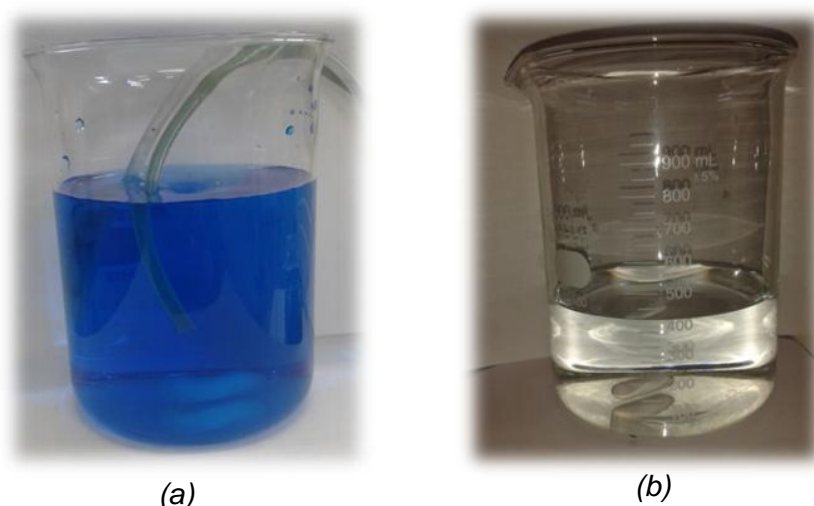


Figura 27. Solução de azul de metileno (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento com FVA's preparadas a 700°C.

A eficiência apresentada pelas amostras preparadas a 700°C são oriundas da estrutura micro e mesoporosa do material. A análise estrutural apresentou fração de microporos de 96,4%, ocupando área próxima de $22,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$ para microporos e $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$ para os mesoporos. Como as dimensões moleculares do AM são favoráveis para sua retenção em materiais com maiores desenvolvimentos de meso e microporos, as FVA's submetidas a essa temperatura de ativação apresentaram maiores capacidades de adsorção do corante.

Observa-se que as FVA's preparadas sob temperatura de 500°C apresentaram desempenho superior aos das amostras preparadas a 600°C. Esse fator é oriundo do maior desenvolvimento de micro e mesoporos na superfície do material. As amostras submetidas à temperatura de 600°C apresentaram valores de área de microporos de 14,0 cm².g.nm⁻¹ e volume de 0,087 cm³.g⁻¹, valores menores que os das amostras submetidas à temperatura de 500°C que apresentaram área de volume de poros com valores de 188,0 cm².g.nm⁻¹ e 0,105 cm³.g⁻¹, respectivamente.

Em relação aos mesoporos, as amostras preparadas sob temperatura de ativação de 500°C apresentaram desenvolvimento de mesoporos ocupando área próxima de 8,0 cm².g.nm⁻¹ e as amostras submetidas a temperatura de ativação de 600°C apresentaram área de 6,0 cm².g.nm⁻¹, justificando os melhores desempenhos apresentados pelas amostras preparadas à temperatura de 500°C. A maior incidência de micro e mesoporos no material são cruciais para o bom desempenho do filtro no processo de remoção da coloração do efluente, uma vez que aumentam a capacidade adsortiva e favorecem a fixação do corante em sua estrutura porosa.

A partir dos dados coletados nos ensaios de adsorção, observou-se o comportamento das cinéticas plotando um gráfico de tempo por quantidade adsorvida (t/q_m) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio, permitindo classificar a cinética de adsorção como de 2^a ordem, os quais são apresentados na Figura 28.

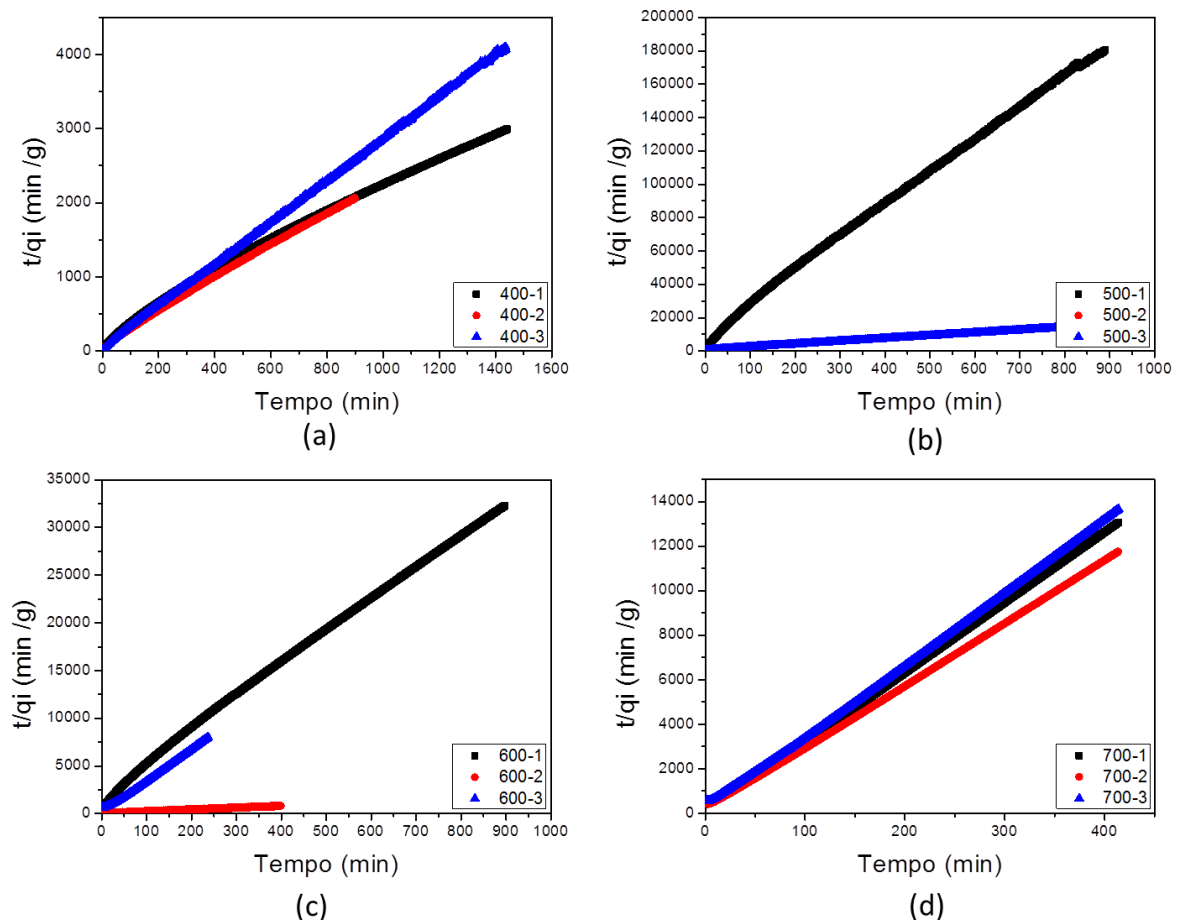


Figura 28. Gráfico de tempo por quantidade adsorvida (t/q_m) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio.

Observa-se, na Figura 28, que as amostras apresentam linha de tendência próxima da linearidade e os valores do coeficiente linear em torno de 0,99 comprovando a classificação da adsorção como cinética de 2ª ordem. A partir de então, se obteve a equação da reta, relacionando os eixos x e y com as incógnitas apresentadas na Equação 8 para cálculo da quantidade máxima adsorvida para cada amostra de FVA.

A Tabela 10 apresenta os valores de massa das FVA's utilizadas nos ensaios de adsorção e a capacidade máxima de adsorção do leito para remoção do Azul de Metileno. Observa-se, na Tabela 10, que as amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C apresentaram maiores valores de

capacidade máxima adsorvida no equilíbrio (q_m), indicando melhores desempenhos no processo de adsorção, constatando o melhor desempenho quanto à remoção do corante e o menor tempo de equilíbrio (próximo dos 250 minutos). Entre as três amostras preparadas a 700°C, a 700-2 é a que apresenta maior valor de q_m , indicando maior capacidade de adsorção do corante.

Tabela 10. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem, para a adsorção de AM nas amostras de FVA's.

Amostra	Massa (g)	q_m (mg.g⁻¹)
400-1	1,7837	1,025
400-2	1,9858	0,449
400-3	1,8504	0,354
500-1	1,7668	0,306
500-2	1,7063	1,803
500-3	1,6561	1,774
600-1	1,5512	1,750
600-2	1,6568	1,550
600-3	1,5086	1,846
700-1	1,4325	1,925
700-2	1,3065	2,150
700-3	1,5053	1,860

Observa-se que as amostras preparadas a 700°C apresentaram comportamento semelhante no processo de remoção do corante, indicando melhores desempenhos que as demais amostras no processo de remoção de corante, apontando para maior estabilidade do sistema produtivo e do controle das variáveis no processo de carbonização/ativação. Uma vez que a estrutura porosa da amostra apresentou 96,4% de microporos, com mesoporos ocupando área de 10,0 cm².g.nm⁻¹, respectivamente, os quais contribuem para o processo de adsorção do AM.

Observa-se que as amostras 400-2, 400-3 e 500-1 apresentaram valores próximos de 0,355 mg.g⁻¹ para q_m , indicando baixa tendência de adsorção do AM no equilíbrio, o que justifica o mal desempenho observado nas Figuras 20

(b), (c) e 22 (a), indicando que as FVA's produzidas nessas condições não apresentaram tendência de adsorção do corante.

Desta forma, é possível constatar o baixo desenvolvimento da estrutura porosa das amostras preparadas a 400°C, os quais indicam fração de microporos de 65,4%, com áreas dos mesmos próximas de 84,4 m².g⁻¹, não apresentando o desenvolvimento de mesoporos. Dessa forma, tornam-se inviáveis para a aplicação nos processos de remoção do AM no tratamento do efluente industrial.

Em contrapartida, observam-se para as amostras 400-1, 500-2 e 500-3 valores de q_m de 1,025; 1,803 e 1,774 mg.g⁻¹, respectivamente, indicando maiores quantidades adsorvidas de AM no equilíbrio por amostras preparadas sob as mesmas condições de temperatura de ativação. Sendo assim, juntamente com as Figuras 20 (a) e 22 (b) e (c) constata-se melhores desempenhos dessas no processo de remoção de cor.

As amostras preparadas sob 500°C apresentaram desenvolvimento de fração de microporos de 94,0%, com o desenvolvimento de mesoporos, com área próxima de 8,0 cm².g.nm⁻¹. Estas características contribuem para aplicação em processo de adsorção do corante. Os valores de perda de massa para as amostras preparadas nessa condição apresentam média de 79,4% (apresentado na Tabela 8), indicando ativação uniforme no processo de preparação da amostra. No entanto, é possível constatar melhor desempenho das amostras 500-2 e 500-3, nos ensaios de adsorção indicando maior desenvolvimento da estrutura porosa nessas amostras.

Dessa forma, a diferença observada para os materiais preparados sob mesma temperatura de ativação pode ser decorrente da não estabilidade do sistema de preparação da amostra, o qual pode apresentar oscilação nos fluxos dos gases e no aquecimento do material ao longo do forno, uma vez que a ativação é feita em processo estático.

Para as FVA's preparadas a 600°C, observa-se que a amostra 600-3 é a que apresenta maior valor de q_m , indicando maior capacidade de adsorção do corante, resultando em um melhor desempenho, o que é justificado na Figura 23 (c), onde se constata toda a remoção da coloração no equilíbrio. Dessa forma, é possível verificar que as características oriundas das análises de caracterização da ASE, são referentes à amostra 600-3, a qual apresenta fração de microporos de 82,92% e a incidência de mesoporos com área próxima de $6,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Os valores de perda de massa, apresentados na Tabela 8, para as amostras preparadas sob temperatura de 600°C, apresentam valores médios de 82,92%, com estrutura porosa desenvolvida, resultando em sítios ativos. No entanto, foi possível constatar que não houve ativação uniforme nos processos de produção, uma vez que as amostras 600-1 e 600-2 não foram totalmente eficientes para a remoção do AM.

A partir dos resultados obtidos, a melhor alternativa de produção das FVA's para aplicação nos processos de tratamento do efluente industrial e para remoção do azul de metileno, corresponde às amostras preparadas sob 700°C. As FVA's apresentaram bom desempenho, uma vez que removeram todo o corante existente na solução, deixando o efluente livre de coloração, permitindo que a água seja reutilizada no processo úmido da indústria têxtil, além de possibilitar seu descarte e/ou reuso sem causar danos ao ecossistema.

Outro fator indica que a eficiência das FVA's preparadas a 700°C corresponde ao menor tempo de remoção do corante, com menores massas de material e rápida disponibilidade do insumo para a utilização de acordo com a estratégia adotada pela empresa para as práticas da P+L.

Constatou-se, também, que as amostras preparadas nessa condição apresentaram maiores capacidades de adsorção do corante, sendo assim possuem maior potencial de remoção do corante em soluções concentradas, podendo ser aplicadas a processos com utilização de grandes quantidades de

AM, uma vez que as indústrias que utilizam esse corante aplicam elevadas quantidades desse material devido à quantidade de produtos confeccionados para o mercado, de modo a garantir melhor fixação.

Portanto, a aplicação das FVA's preparadas sob temperatura de 700°C é uma estratégia considerável de P+L para a indústria têxtil, uma vez que apresentou bons resultados nos processos de remoção do AM, de modo a garantir a conservação e preservação da biodiversidade, por meio da redução do impacto ambiental oriundo do seu processo produtivo sobre os recursos naturais, fazendo reutilização e/ou melhor tratamento dos resíduos oriundos do mesmo.

5 CONCLUSÕES

A preparação das fibras de viscose ativadas para aplicação no tratamento do efluente industrial têxtil é uma estratégia tecnológica viável para a prática da P+L nas indústrias têxteis, tendo-se em vista a performance das amostras nos ensaios de remoção do corante presente nos efluentes.

As amostras preparadas sob temperatura de 500°C e 700°C apresentaram predominância de microporos, de ordem de 95%, demonstrando o maior tendência de desenvolvimento dos mesmos no processo de ativação, com áreas superficiais específicas de 200 m².g⁻¹ e 420 m².g⁻¹, respectivamente.

Quando submetidas aos ensaios de adsorção de AM, as amostras preparadas sob temperatura de 700°C apresentaram melhor desempenho de adsorção, atingindo o equilíbrio em 4,16 horas, enquanto as amostras preparadas a 500°C apresentaram comportamentos variáveis. A melhor eficiência de remoção observada nas FVA's preparadas a 700°C é oriunda da maior incidência de micro e mesoporos na superfície do leito, ocupando áreas próximas de 22,0 e 10,0 cm².g.nm⁻¹, respectivamente.

A variação observada nos ensaios de adsorção de AM para as amostras preparadas sob temperatura de 500°C, apontam para a instabilidade do sistema de produção das FVA's uma vez que as mesmas apresentaram comportamentos muito variáveis (de remoção total a parcial do corante), indicando ineficiência nos processos de ativação.

As amostras preparadas sob temperaturas de 400°C e 600°C apresentaram baixo desenvolvimento da estrutura microporosa; com nenhuma e baixa incidência de mesoporos, respectivamente. Essa característica justifica a baixa eficiência apresentada pelas FVA's nos ensaios de remoção do AM, sendo então essas inviáveis no processo de tratamento do efluente industrial.

Constatou-se então que as condições de produção adotadas aliada à temperatura de ativação de 700°C apresentaram maiores desenvolvimentos de

micro e mesoporos na superfície do material, contribuindo para que as FVA's apresentassem melhores desempenhos na remoção do AM.

De modo geral, foi possível constatar que o desenvolvimento das FVA's é uma estratégia viável para a contribuição no processo de implantação da P+L na indústria têxtil, desde que as mesmas sejam produzidas em condições favoráveis para o desenvolvimento de mesoporos, uma vez que, as amostras com menores incidências dos mesmos apresentaram baixa tendência de adsorção do AM, apresentando pouca eficiência no tratamento da solução.

A remoção do corante oriundo do processo proporciona menores danos ao meio ambiente e à saúde humana, devido à redução na coloração do efluente quando o mesmo é disposto no meio ambiente. A remoção também possibilita a reutilização do efluente nos processos úmidos da indústria têxtil, proporcionando menor consumo de água, o que resulta em alguns benefícios para a empresa contribuindo com a sustentabilidade financeira, pois o seu reaproveitamento diminui o consumo de recursos naturais.

Sendo assim a P+L pode ser adotada como uma ferramenta estratégica/operacional para a indústria têxtil, uma vez que envolve e alia questões ambientais, operacionais e de gestão, requerendo comprometimento de todos, dado que responsabilidade social e consciência verde são fatores culturais que se efetivam gradativamente por meio de ações, resultando não só em retornos financeiros para a empresa, mas também na melhora da sua reputação perante a sociedade.

Em contrapartida, a P+L requer também um comprometimento dos *stakeholders*, sendo necessário realizar um levantamento dos poluentes emitidos no processo de produção das FVA's, resultando em uma cadeia integrada que busque desenvolver técnicas e metodologias que minimizem a dispersão desses poluentes no meio ambiente.

5.1 Trabalhos Futuros

Serão apresentadas a seguir algumas propostas de estudos relativos ao tema que complementam o que foi estudado neste projeto de pesquisa:

- Produção de maiores quantidades de FVA's nas temperaturas estudadas, a fim de avaliar o desenvolvimento de mesoporos na superfície do material;
- Produção de FVA's a temperaturas de ativação superiores a 700°C para avaliar o desenvolvimento de microporos na superfície;
- Produção de FVA's com variação do fluxo de gás oxidante (CO₂);
- Produção de FVA's combinando a variação de temperatura de ativação e fluxo de gás oxidante;
- Desenvolver estudos da afinidade de adsorção das FVA's com outras espécies de corantes utilizados na indústria têxtil;
- Avaliar a adsorção das FVA's nos outros componentes químicos existentes no efluente industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFAS - Associação Brasileira de Fibras Artificiais e Sintéticas. **Fibras artificiais e sintéticas**. Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br/fibras>>. Acesso em: 15 de Dezembro de 2014.

AGOURAKIS, D.C.; CAMARGO, I.M.C.; COTRIM, M.B.; FLUES, M. **Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em coluna de solo**. *Química Nova*, 29, 5, 960 – 964, 2006.

ALKAYA, E.; DEMIRER, G.N. **Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey**. *Journal of Cleaner Production*, 65, 595 – 603, 2014.

ANDRADE, J.E.P. **Polo de tecelagem plana de fibras artificiais e sintéticas da região de americana**. Setor Têxtil, 2001. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs2_gs2.pdf>. Acesso em: 20 de Março de 2013.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.S.S. **Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review**. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245 - 273, 2005.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. **Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification**. *Journal Hazardous Materials*, 136, 3, 542 – 552, 2006.

AYRANCI, E.; HODA, N. **Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth**. *Chemosphere*, 60, 1600 – 1607 , 2005.

BABU, B. R.; PARANDE, A.K.; RAGHU, S. **Textile technology - Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment**. *The Journal of Cotton Science*, 11, 3, 141 – 153, 2007.

Banco Nacional do Desenvolvimento. **Setorial**. Rio de Janeiro, 29, 159 – 202, 2009.

BARBIERI, J.C. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. São Paulo. Ed. Saraiva, 2004.

BARBOSA, G.S. **O desafio do desenvolvimento sustentável**. *Revista Visões*, 4, 1, 1 – 11, 2008.

BARTON, S.S. **The adsorption of methylene blue by active carbon**. *Carbon*, 25, 343 – 350, 1987.

BASTION, E.Y.O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. 2009. Disponível em: <
http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/textil.pdf.
>. Acesso em: 20 de Março de 2013.

BATSTONE, R.; SMITH, J.E.; WILSM, D. **The safe disposal of hazardous wastes**, *World Bank Technical Paper Number*, 2, 93, 1989.

BÖRNICK, H.; SCHMIDT, T.C. **Amines - Organic pollutants in the water cycle**. *Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds*, 8, 181 – 208 , 2006.

BRAGA Jr. E.O.; PIO, M.; ANTUNES, A. **O processo de transferência de tecnologia na indústria têxtil**. *Journal of Technology Management; Innovation*, 4, 1, 125 – 133, 2009.

BRAGA Jr., E. O.; HEMAIS, C. A. **A Indústria Têxtil Frente a Concorrência Internacional - Abordagem estratégica** . *Revista ABTT*, 1, 2002.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER,M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável**. São Paulo. Ed. Pearson, 2004.

BRASIL, N.I. **Introdução à Engenharia Química**. Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 1999.

BROADBENT, A.D. **Basic principles of textile coloration**. Inglaterra. Ed. Perkin House, 174 – 214, 2001.

CARTER, C. R.; ROGERS, D. S. **A framework of sustainable supply chain management: Moving toward new theory.** *International Journal of Physical Distribution and Logistics Management*, 38, 360 – 387, 2008.

CIOLO, R. **Fundamentos da Catálise.** Ed. Moderna. São Paulo, 33, 1981.

CLOIREC, P.L. **Adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption of volatile organic compound (VOCs): a specific review.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, 3, 461 – 468, 2012.

Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. **Guia de produção mais limpa – faça você mesmo.** *Rede de Produção Mais Limpa*, 2009. Disponível em: <<http://www.cebds.org.br/cebds/eco-pmaisl-rede-brasileira.asp>>. Acesso em: 16 de Dezembro de 2013.

COSTA, A.C.R.; ROCHA, E.R.P. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação.** *Setor têxtil e confecções*, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 29, 159 – 202, 2009.

DAS, D.; GAUR, V.; VERMA, N. **Removal of volatile organic compound by activated carbon filter.** *Carbon*, 42, 2949 – 2962, 2004.

DERWENT, R. G.; **Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the atmosphere.** *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, 4, 1 – 15, 1995.

Environmental Protection Agency. **Profile of the textile industry.** Washington, 310, 1997.

FELDER, R.M.; ROUSSEAU, R.W. **Princípios elementares dos processos químicos.** Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2005.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes têxteis.** *Química Nova*, 23, 1, 71 – 78, 2000.

HENRIQUES, J.; CATARINO, J. **Sustainable Value and Cleaner Production e research and application in 19 Portuguese SME.** *Journal of Cleaner Production*, In Press, 1 – 8, 2014.

- HILSON, G. **Defining “cleaner production” and “pollution prevention” in the mining context.** *Minerals Engineering*, 16, 305 – 321, 2003.
- HIROSE, M. **Produção mais limpa garante sustentabilidade.** *Fundação de Amparo à Tecnologia, FAT*, 2, 3, 38 – 42, 2005.
- HOQUE, A.; CLARKE, A. **Greening of industries in Bangladesh: pollution prevention practices.** *Journal of Cleaner Production*, 51, 47 – 56, 2013.
- JOVANE, F.; YOSHIKAWA, H.; ALTING, L.; BOE, C.R.; WESTKAMPER, E.; WILLIAMS, D.; TSENG, M.; SELIGER, G.; PACI, A.M. **The incoming global technological and industrial revolution towards competitive sustainable manufacturing.** *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 57, 641 – 659, 2008.
- KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI GIUSEPPE AND MORBIDELLI M. **Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements.** *Computers Chem. Eng*, 21, 6, 641 - 660, 1997.
- KARAKAN, I.; SOY, T. **Investigation os structural transformations taking place during oxidative stabilization of viscose rayon precursor fibers prior to carbonization and activation.** *Journal of Molecular Structure*, 1041, 29 – 38, 2013.
- KLIOPOVA, I.; STANISKIS, J. K. **The evaluation of Cleaner Production performance in Lithuanian industries.** *Journal of Cleaner Production*, 14, 1561 – 1575, 2006.
- KOLORJET. *Disponível em:* <<http://www.dyes-pigments.com/>>. *Acesso em:* 04 de Janeiro de 2014.
- KOOPAL, L.K. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units.** Appendix II – Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry (Part I) .2001. *Disponível em:* <http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf>. *Acesso em:* 14 de Janeiro de 2014.

KUASNE, A. **Fibras têxteis**. *Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Aranguá*, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Química Nova*, 25, 1, 78 – 82, 2002.

LINARES-SOLANO, A.; CAZOLA-AMORÓS, D. **Adsorption on activated carbono fibers**. Ed. Elsevier, 431 – 449, 2008.

MANZOOR, S.; SHAH, M.H.; SHAHEEN, N.; KHALIQUE, A.; JAFFAR, M. **Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater**. *Journal Hazardous Materials*, 137, 31 – 37, 2006.

MARCONI, M.A.; LAKATOS, E.M. **Técnicas de Pesquisa**. São Paulo. Ed. Atlas, 69 – 75, 2011.

MEDEIROS, D.D.; CALÁBRIA, F.A.; SILVA, G.C.S.; SILVA, J.C.G. **Aplicação da Produção mais Limpa em uma empresa como ferramenta de melhoria contínua**. *Produção*, 17, 1, 109 – 128, 2007.

METIVIER—PIGNON, H.; FAUR, C.; CLOIREC; P. L. **Adsorption of dyes onto carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms**. *Chemosphere*, 66, 887 – 893, 2007.

Millennium Development Goals. **The Millennium Development Goals Report**. United Nations, Nova Iorque 2008.

MITTER, E.K. **Corantes da indústria têxtil: impactos e soluções**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/biosferas/0020.php>>. Acesso em: 13 de Novembro de 2013.

MOORE, S.B.; AUSLEY, L.W. **Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits**. *Journal of Cleaner Production*, 12, 585 – 601, 2004.

MOORS, E.H.M.; MULDERB, K.F.; VERGRAGT, P.J. **Towards cleaner production: barriers and strategies in the base metals producing industry.** *Journal of Cleaner Production*, 13, 657 – 668, 2005.

MORENO, R. M.; ALBUQUERQUE Jr, E. C.; FRANCO, T. T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno.** *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 5, 1 – 6, 2005.

MUNN, R.E. **Towards sustainable development.** *Atmospheric Environment*, 26, 15, 2725 – 2731, 1992.

ORTOLANO, L.; SANCHEZ-TRIANA, E.; AFZAL, J.; ALI, C.L.; REBELLÓN, S. A. **Cleaner production in Pakistan's leather and textile sectors.** *Journal of Cleaner Production*, 68, 121 – 129, 2014.

PASTOR, A.C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M.A. **Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures.** *Carbon*, 37, 1275 – 1283, 1999.

PELEKANI, C. SNOEYINK, V. L. **Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution.** *Carbon*, 38, 1423 – 1436, 2000.

PIMENTA, H.C.D.; GOUVINHAS, R.P. **A produção mais limpa como ferramenta da sustentabilidade empresarial: um estudo no estado do Rio Grande do Norte.** *Produção*, 22, 3, 462 – 476, 2012.

PINTO, O.P.A.M. **Desenvolvimento Sustentável e Globalização.** Tribunal de Justiça do Distrito Federal e dos Territórios Responsáveis, 2013.

PIRES, S.R.I. **Gestão da cadeia de suprimentos – Conceitos, estratégias, práticas e casos.** São Paulo. Ed. Atlas, 22 – 26, 2004.

PUZYN, T.; MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. **Organic pollutants ten years after the stockholm convention – environmental and analytical update.** Croácia. Ed. Intech, 55 – 87, 2012.

RAMOS, M.E.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L.; CARROTT, M. M. L.; CARROTT, P. J. M. **Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor.** *Journal Hazardous Materials*, 177, 175 – 182, 2010.

RATTNER, H. **Sustentabilidade – uma visão humanística.** *Ambiente; Sociedade*, 5, 233 – 240, 1999.

ROBERT, K.-H. **Tools and concepts for sustainable development, how do they relate to a general framework for a sustainable development, and to each other?** *Journal of Cleaner Production*, 8, 243 – 254, 2000.

ROBERT, K.H.; SCHMIDT-BLEEK, B.; LARDEREL, J.A.; BASILE, G.; JANSEN, J.L.; KUEHR, R.; THOMAS, R.R.; SUZUKI, M.; HAWKEN, P.; WACKERNAGEL, M. **Strategic sustainable development — selection, design and synergies of applied tools.** *Journal of Cleaner Production*, 10, 197 – 214, 2002.

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*, 77, 3, 247 - 255, 2001.

RODRIGUES, A.E.; DIAS, M.M. **Processos de Adsorção em Leito Fixo - Adsorbentes em la solucion de algunos problemas ambientales.** Ed. Cytel, 1 – 13, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO^a, F.; PASTOR, A.C.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M.A. **Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes.** *Carbon*, 38, 379 – 395, 2000.

RODRIGUEZ-REINOSO^b, F.; PASTOR, A.C.; MARSH, H.; HUIDOBRO, A. **Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon - Part III. Effect of carbonization on CO₂ activation.** *Carbon*, 38, 397 – 406 , 2000.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERETT, D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K.

Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Application Chemistry*, 66, 8, 1739 – 1758, 1994.

RUTHEVEN, D.M.; CHING, C.B. **Counter-Current and Simulated Counter - Current Adsorption Separation Processes.** *Chemistry Engineering Science*, 44, 1011 - 1038, 1989.

SALVADOR, N.N.B.; GLASSON, J.; PIPER, J.M. **Cleaner production and environmental impact assessment: a UK perspective.** *Journal of Cleaner Production*, 8, 127 – 132, 2000.

SANTOS, S. **Impacto ambiental causado pela indústria têxtil.** *ENEGERP*, 17, 1 – 8, 1997.

SCHMIDT, M. **Nova história crítica.** São Paulo. Ed. Nova geração. 170 – 188, 2005.

SERRA, N.; ATEM, S.M. **O custo da modernização do setor têxtil brasileiro.** *São Paulo em Perspectiva*, 57 – 62, 1988.

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Implementação de programas de produção mais limpa.** Porto Alegre: SENAI, 2003.

SHI, H.; PENG, S.Z.; LIU, Y.; ZHONG, P. **Barriers to the implementation of cleaner production in Chinese SMEs: government, industry and expert ‘stakeholders’ perspectives.** *Journal of Cleaner Production*, 16, 842 – 852, 2008.

SILVESTRE, B. S.; NETO, R. S. **Are cleaner production innovations the solution for small mining operations in poor regions? The case of Padua in Brazil.** *Journal of Cleaner Production, In Press*, 1 – 9, 2014.

Sindicato das Indústrias Têxteis de Malhas do Estado de Minas Gerais. **Histórico empresarial do setor têxtil no Brasil.** 2004. Disponível em: <www.sindimalhas.com.br/estudos_conteudo,14,6.html>. Acesso em: 22 de Julho de 2013.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. Londres. Ed. Elsevier, 1970.

SOARES, A.G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. Tese de doutorado. UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; BILBA, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. **Descolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods**. *Industria Textila*, 60, 5, 254 - 263, 2009.

SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; MALUTAN, T. **Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solution by wasted sunflower seed shells**. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 178, 3, 907 – 924, 2011.

TAYARA, F.; RIBEIRO, H. **Além das questões técnicas e econômicas: uma revisão de valores para o desenvolvimento sustentável**. *Pensamento Realizado*, 8, 16, 20 – 35, 2005.

TIMMERMANN, E.O. **Termodinámica de isotermas de sorción**. 2003. *Disponível em*: <<http://materias.fi.uba.ar/6307/IsotMulticpaTratTermod-v1-2-f.pdf>>. *Acesso em*: 15 de Janeiro de 2014.

UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **Understanding Cleaner Production: National Cleaner Production Centers**. *Disponível em* <<http://www.uneptie.org/pc/cp/ncpc/home.htm>>. *Acesso em* 20 de Dezembro de 2013.

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. **Manual on the development of cleaner productions policies: approaches and instruments**. *Disponível em*: <<http://www.unido.org>>. *Acesso em*: 16 de Dezembro de 2013.

UNITED NATIONS. **Report of the world commission on environment development : Our Common Future**. 4 Aug. 1987. 247 f.

WERNER, E.M.; BACARJI, A.G.; HALL, R.J. **Produção mais limpa: conceitos e definições metodológicas**. SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 1-15, 2009.

WOMACK, J.P. **A máquina que mudou o mundo**. Rio de Janeiro. Ed. Elsevier, 2004.

ZACCAI, E. **Over two decades in pursuit of sustainable development: influence, transformations, limits**. *Environmental Development*, 1, 79 – 90, 2012.

ZAHARIA, C. **Chemical wastewater treatment**. Romênia. Ed. Performantica, 2006.

ZAHARIA, C.; SUTEU, C.; MURESAN, A. **Options and solutions of textile effluent decolorization using some specific physico-chemical treatment steps**. *Proceedings of 6th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM'06*, 4, 4, 121 - 122, 2011.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D. **Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical Overview**. 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/29369>>. Acesso em: 15 de Dezembro de 2013.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. **Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide**. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 6, 1359 – 1369, 2009.

ZDRAVKOV, B. D.; ČERMÁK, J. J.; ŠEFARA, M.; JANKU, J. **Pore classification in the characterization of porous materials: a perspective**. *Department of Environmental Chemistry*, 5, 385 – 395, 2007.

ZENG, S.X.; MENG, X.H.; YIN, H.T.; TAM, C.M.; SUN, L. **Impact of cleaner production on business performance**. *Journal of Cleaner Production*, 18, 975 – 983, 2010.