

FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS EM ESCALA SEMI-PILOTO: AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE COR, DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA TOXICIDADE

D. C. LENHARD¹, C. R. G. TAVARES², A. Z. Dos SANTOS², A. L. S. VOLPE²

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Núcleo de Ciência de Alimentos

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: daiane_lenhard@yahoo.com.br

RESUMO – O trabalho teve como objetivo avaliar a redução da cor, da matéria orgânica (COT) e da toxicidade de um efluente têxtil industrial utilizando o processo de foto-oxidação catalítica com TiO₂. Os ensaios foram realizados em um reator batelada, utilizando-se 100 L de efluente com pH reduzido a 5, radiação UV fornecida por 42 lâmpadas de baixa pressão de 15 W, dióxido titânio comercial e analítico em diferentes concentrações, e na presença de oxigênio (0,7 L.s⁻¹). A redução de cor foi analisada pela redução do pico de absorvância em 660 nm, enquanto as concentrações de Carbono Orgânico Total (COT) foram obtidas em aparelho Aurora 1030C TOC. Para a análise de toxicidade do efluente foi utilizado o microcrustáceo *Artemia salina*. Em todos os ensaios realizados houve redução da cor, do COT e da toxicidade do efluente, confirmando a eficiência do processo de foto-oxidação catalítica no tratamento do efluente têxtil.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados nas indústrias têxteis apresentam grande diversidade e complexidade química originadas da grande variedade de fibras, corantes e produtos auxiliares utilizados pelas indústrias.

Além disso, estes efluentes caracterizam-se pela elevada concentração de cor, o que se deve à presença de corantes, e contém compostos orgânicos e inorgânicos que, em determinadas concentrações, podem ser tóxicos à vida aquática. A presença de corantes dissolvidos no efluente é bastante visível e, ao serem descartados sem tratamento, estes efluentes podem afetar a estética, a transparência, a solubilidade dos gases e os processos de fotossíntese nos corpos receptores, comprometendo a biota aquática.

Em função das implicações ambientais e de novas regulamentações quanto ao descarte de efluentes, novas tecnologias de tratamento avançado de efluentes vêm sendo pesquisadas (Duarte *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2013; Baburaj *et al.*, 2012; Faria *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2009). Entre estas tecnologias, o processo de foto-oxidação catalítica tem se mostrado bastante promissor para o tratamento de corantes e efluentes têxteis, possibilitando inclusive a reutilização

dos mesmos no processo de tingimento.

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, tal como TiO_2 , ZnO , ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do “band gap” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência e elétrons na banda de condução (Zioli e Jardim, 1998).

As lacunas mostram potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxilo, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos (Nogueira e Jardim, 1998).

Recentemente, vários trabalhos foram publicados sobre a aplicação da foto-oxidação catalítica na degradação de corantes e efluentes têxteis (Rajamanickam e Shanthi, 2014; Sarwan *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2012; Narayana *et al.*, 2011; Satuf *et al.*, 2011; Juang *et al.*, 2010; Kuo e Lin, 2009; Marto *et al.*, 2009; Jain e Shrivastava, 2008).

Este trabalho teve como principal objetivo investigar o tratamento do efluente gerado em uma lavanderia têxtil industrial pelo processo de foto-oxidação catalítica, a partir da avaliação da remoção de cor, do carbono orgânico total e da toxicidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e reagentes

Para os ensaios foi utilizado dióxido de titânio da Sigma-Aldrich, reagente analítico ($\text{BET } 9,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e também da Cosmo Chemical, reagente comercial ($\text{BET } 7,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Os efluentes utilizados foram obtidos diretamente do tanque de armazenamento de uma lavanderia têxtil industrial, que tingue roupas prontas de jeans. O efluente consistia do efluente gerado nos processos da lavanderia, do dia corrente ou do dia anterior ao experimento.

2.2. Procedimentos experimentais

O reator, em escala semi-piloto, foi montado nas dependências de uma lavanderia industrial, para o tratamento do efluente da mesma. O efluente foi alimentado ao reator por gravidade, e o volume a ser tratado, 100 L, foi medido por um hidrômetro. O oxigênio foi fornecido ao reator por meio de um compressor de ar a uma vazão de $0,7 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. O pH do efluente foi ajustado para 5,0, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado. Como fontes de radiação ultravioleta, foram utilizadas 42 lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão, de 15 W cada uma, fixadas em uma placa de aço inoxidável, encaixada sobre o reator. Uma borracha foi fixada na borda do reator para minimizar o impacto da chapa de inox e para evitar o vazamento de radiação ultravioleta para o exterior do tanque.

Primeiramente foram realizados experimentos com os dois catalisadores na concentração de 1 g.L^{-1} . Em seguida foram realizados ensaios somente com o TiO_2 da Cosmo Chemical, nas concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L^{-1} .

Foram realizadas análises de Cor (Método HACH - Platina/Cobalto), DQO (Micro método), de COT (Medição direta no aparelho AURORA-TOC 1030C) e de descoloração no comprimento de onda de máxima absorbância.

Os testes de toxicidade foram realizados com o efluente antes e após o tratamento. A toxicidade foi avaliada utilizando-se o microcrustáceo *Artemia salina*, segundo metodologia adaptada de Meyer *et al.* (1982).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de foto-oxidação catalítica utilizando TiO_2 como catalisador apresentaram significativas reduções na cor, DQO e COT dos efluentes analisados, conforme pode ser verificado pelos dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características dos efluentes submetidos ao tratamento por processo de foto-oxidação catalítica, utilizando TiO_2 .

<i>Catalisador</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Cor (Pt/Co)</i>	<i>DQO (mg O₂/L)</i>	<i>COT</i>
TiO_2 / Sigma-Aldrich (1,0 g.L^{-1})	Antes do tratamento	1388	305	38,92
	Após o tratamento	358	220	24,37
	Redução	74,2%	27,9%	37,4%
TiO_2 / Cosmo Chemical (1,0 g.L^{-1})	Antes do tratamento	994	210	44,78
	Após o tratamento	192	137	23,93
	Redução	80,7%	34,8%	46,6%

A varredura espectrofotométrica do efluente submetido ao tratamento por foto-oxidação catalítica, utilizando TiO_2 da Sigma-Aldrich, apresentou pico máximo de absorbância em 660 nm e a descoloração do efluente, após 240 minutos, neste comprimento de onda, foi de 60%. Já o efluente submetido ao tratamento com TiO_2 da Cosmo Chemical apresentou pico máximo de absorbância em 600nm, e a descoloração no pico, após 240 minutos, foi de 66%. Os experimentos posteriores foram realizados com TiO_2 da Cosmo Chemical, pois a utilização deste representa um menor custo no tratamento, com resultados tão satisfatórios quanto os obtidos utilizando-se o catalisador analítico (Sigma-Aldrich).

Ao se variar a concentração de TiO_2 nos ensaios de tratamento dos efluentes têxteis verificou-se que a maior porcentagem de descoloração foi obtida utilizando-se 0,5 g.L^{-1} de TiO_2 conforme apresentado na Figura 1. Este resultado pode ser justificado pelo fato de uma menor concentração de catalisador permite a maior penetração dos raios ultravioleta, facilitando a absorção pelas moléculas e favorecendo o processo de fotodegradação. A utilização de menores

concentrações de catalisador é um fator positivo, pois resulta em menor geração de resíduo final e menor custo.

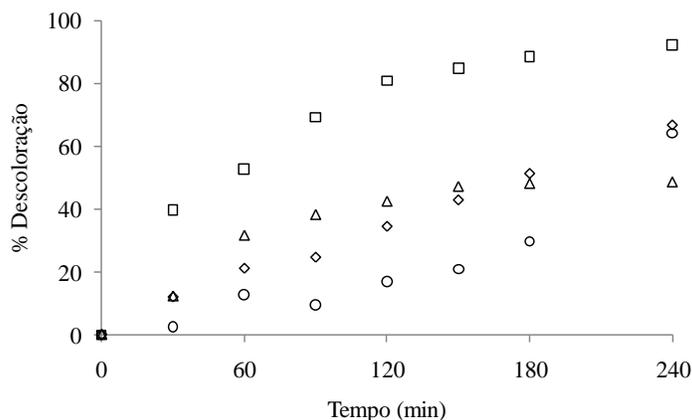


Figura 1 - Descoloração do efluente utilizando TiO_2 da Cosmo Chemical em diferentes concentrações: (◇) - $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; (□) - $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; (Δ) - $1,5 \text{ g.L}^{-1}$; (○) - $2,0 \text{ g.L}^{-1}$.

No entanto, novos testes foram realizados nas concentrações de $1,0$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , para confirmação dos resultados obtidos. Nestes novos testes, verificou-se uma média de $90,1(\pm 6,7)\%$ na descoloração dos efluentes quando utilizado o catalisador na concentração maior e uma média de $65,3 (\pm 19,7)\%$ de descoloração ao se utilizar o catalisador em menor concentração (Tabela 2). A utilização de maior concentração de catalisador, além de proporcionar maior média de descoloração também apresentou menor desvio entre os resultados. O desvio verificado foi inferior a 10% indicando boa reprodutibilidade dos experimentos, considerando-se que foram realizados com efluentes coletados em dias diferentes.

Além disso, o ajuste cinético dos dados, apresentado na Figura 2 e Tabela 2, mostrou que a reação segue cinética de primeira ordem, sendo que as maiores velocidades de descoloração também foram verificadas nos experimentos com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

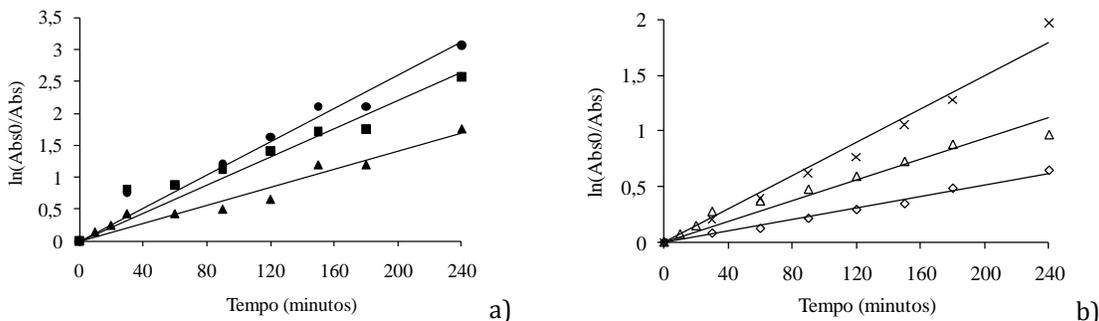


Figura 2 - Ajustes cinéticos de descoloração dos efluentes utilizando TiO_2 nas concentrações de: (a) $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, ◇ exp. 4, x exp. 5, Δ exp. 6.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

	Experimento	% Descoloração Após 240 minutos	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
$1,0 \text{ g.L}^{-1}$	1	95,33	0,013	$R^2 = 0,964$
	2	92,36	0,011	$R^2 = 0,912$
	3	82,61	0,007	$R^2 = 0,947$
$0,5 \text{ g.L}^{-1}$	4	47,69	0,002	$R^2 = 0,985$
	5	86,05	0,007	$R^2 = 0,977$
	6	62,07	0,004	$R^2 = 0,941$

A influência da concentração de catalisador na cinética de descoloração de duas soluções de corantes usando concentrações de TiO_2 variando de $0,25$ até $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ também foi investigada por Bizani *et al.* (2006). Os autores observaram que a taxa de descoloração aumenta com o aumento da concentração do catalisador até o limite de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, a partir do qual nenhuma melhora é observada. Os autores afirmam que o platô, observado quando certa quantidade de catalisador é adicionada, pode ser uma consequência do fato da reação ocorrer nas moléculas de corante adsorvidas na superfície do catalisador. Então, quando todas as moléculas de corante estão adsorvidas na superfície do TiO_2 , nenhuma melhora é obtida adicionando-se mais catalisador. A diminuição na eficiência, que foi observada para os dois corantes, com o aumento da quantidade de catalisador, pode ser atribuída, segundo os autores, a um aumento da opacidade da suspensão e a um aumento da refletância da luz, devido ao excesso de partículas de TiO_2 .

A mineralização parcial dos efluentes pode ser verificada pela redução do carbono orgânico total dos efluentes, após 240 minutos. Nos experimentos com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 houve uma redução média de $33,9 (\pm 6,8) \%$ no COT, enquanto nos experimentos com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 a redução média do COT foi de $23,7 (\pm 8,8) \%$.

A redução do COT também seguiu cinética de primeira ordem, sendo que as maiores velocidades de reação mais uma vez foram verificadas nos experimentos com maior concentração de TiO_2 , conforme apresentado na Figura 6 e na Tabela 3.

Verifica-se que não houve mineralização completa dos efluentes, uma vez que não ocorreu redução total do carbono orgânico, portanto o efluente final contém produtos desta reação, ou seja, compostos gerados na quebra dos grupos cromóforos. Como não foi possível identificar estes compostos, foram realizados testes para se comparar a toxicidade do efluente antes e após o tratamento foto-oxidativo.

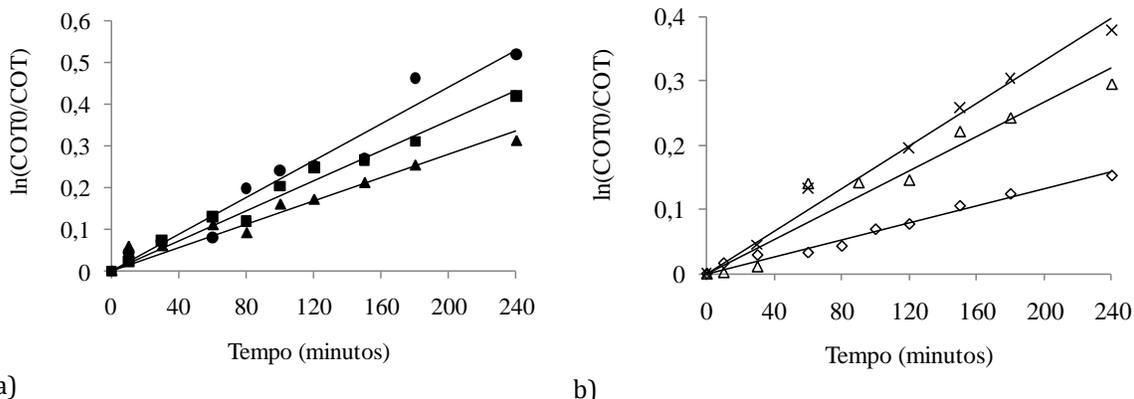


Figura 6. Ajustes cinéticos de redução de COT dos efluentes utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de: (a) $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, ◇ exp. 4, x exp. 5, Δ exp. 6.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de redução de COT de efluentes têxteis utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Experimento	% Redução de COT Após 240 minutos	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
$1,0 \text{ g.L}^{-1}$	1	0,0022	$R^2 = 0,954$
	2	0,0018	$R^2 = 0,979$
	3	0,0014	$R^2 = 0,948$
$0,5 \text{ g.L}^{-1}$	4	0,0007	$R^2 = 0,980$
	5	0,0017	$R^2 = 0,986$
	6	0,0013	$R^2 = 0,934$

Os resultados dos testes de toxicidade realizados para os efluentes gerados nos ensaios com $1,0$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador demonstraram redução na taxa de mortalidade da *Artemia salina* no efluente após o tratamento por foto-oxidação catalítica, como pode ser verificado na Tabela 4.

Tabela 4 – Taxas de mortalidade observadas pelo teste de toxicidade com *Artemia salina*, nos experimentos de tratamento de efluentes têxteis pelo processo foto-oxidativo com diferentes concentrações de TiO_2 .

EXPERIMENTO	Taxa de mortalidade (%)	
	Efluente sem tratamento	Tratado por foto-oxidação catalítica
1	36,84	15,29
2	10,53	00,00
3	43,48	11,76
4	30,00	6,25
5	31,58	10,53
6	43,48	21,05

4. CONCLUSÕES

O processo de foto-oxidação catalítica, mostrou-se eficiente no tratamento de efluentes de lavanderias têxteis, no que diz respeito à descoloração/degradação dos mesmos, além de contribuir para a redução da toxicidade destes efluentes.

Apesar dos efluentes utilizados terem sido coletados em dias diferentes, de forma geral, as maiores descolorações foram obtidas utilizando-se dióxido de titânio na concentração de 1 g.L⁻¹. No entanto, bons resultados também foram obtidos utilizando-se o catalisador na concentração de 0,5 g.L⁻¹.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária, ao SEBRAE, à FINEP, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná e à Universidade Estadual de Maringá pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS

BABURAJ, M.S.; ARAVINDAKUMAR, C.T.; SREEDHANYA, S.; THOMAS, A.P. e ARAVIND, U. K. Treatment of model textile effluents with PAA/CHI and PAA/PEI composite membranes, *Desalin.* v. 288, p. 72-79, 2012.

SARWAN, B.; PARE, B. e ACHARYA, A.D. Heterogeneous photocatalytic degradation of nile blue dye in aqueous BiOCl suspensions, *App. Surf. Sci.* v. 301, p. 99-106, 2014.

BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. e TSIRIDIS, V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* v. 136, p. 85-94, 2006.

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; MORAIS, V. e MADEIRA, L.M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chem. Eng. J.* v. 232, p. 34-41, 2013.

Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. *App. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 341-350.

CHEN X.; WANG W.; XIAO H.; HONG C.; ZHU F.; YAO Y. e XUE Z. Accelerated TiO₂ photocatalytic degradation of Acid Orange 7 under visible light mediated by peroxy monosulfate, *Chem. Eng. J.* v. 193-194, p. 290-295, 2012.

GUPTA V. K.; JAIN R.; MITTAL A.; SALEH T.A.; NAYAK A.; AGARWAL S. E SIKARWAR S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspension, *Mater. Sci. and Eng.: C.* v.32, p. 12-17, 2012.

JAIN R. e SHRIVASTAVA M. Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* v. 152, p. 216-220, 2008.

JUANG R.; LIN S. e HSUEH P. Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions, *J. Hazard. Mater.* v. 182, p. 820-826, 2010.

KUO C. e LIN H. Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 by platinized titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* v. 165, p. 1243-1247, 2009.

MARTO J.; MARCOS P. S.; TRINDADE T. e LABRINCHA J.A. Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles, *J. Hazard. Mater.* v. 163, p. 36-42, 2009.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E. e McLAUGHLIN, J. L. Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *J. Medic. Plant Res.* v. 45, p. 31-34, 1982.

NARAYANA R. L.; MATHESWARAN M.; AZIZA. A. e P. SARAVANAN, Photocatalytic decolourization of basic green dye by pure and Fe, Co doped TiO₂ under daylight illumination, *Desalination.* v. 269, p. 249-253, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. N.* v. 21, p. 69-72, 1998.

RAJAMANICKAM, D. e SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an azo dye Sunset Yellow under UV-A light using TiO₂/CAC composite catalysts. *Spectroc. Ac. Part A: Molec. Biomol. Spect.* v. 128, p. 100-108, 2014.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. d BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *J. Hazard. Mater.* v. 172, p. 1551-1559, 2009.

SATUF M. L.; PIERRESTEGUI M. J.; ROSSINI L.; BRANDI R. J. e ALFANO O. M., Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO₂ suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation, *Catal. Today.* v. 161, p. 121-126, 2011.

ZHENG, Y.; YU, S.; SHUAI, S.; ZHOU, Q.; CHENG, Q.; LIU, M. e GAO, C. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. *Desalin.* v. 314, p. 89-95, 2013.

ZIOLLI, R.L. e JARDIM, W.F., Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos, catalisada por TiO₂. *Quím. N.* v. 21, p. 319-325, 1998.