

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA EM EFLUENTE ORIUNDO DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Maria Marcella Medeiros Melo (*), Elisangela Maria Rodrigues Rocha, Erika Lima Silva, Arthur Marinho Cahino, Elson Santos da Silva

* Universidade Federal da Paraíba – mariamarcellah@hotmail.com

RESUMO

Os efluentes provenientes da indústria têxtil são caracterizados por possuírem elevado potencial poluidor, principalmente no que se refere à cor, carga orgânica e toxicidade. Em razão disso, são desenvolvidos diversos estudos que buscam reduzir os impactos que tais efluentes podem causar, entre eles, a forte coloração resultado dos corantes utilizados no processo produtivo. Entre as alternativas de tratamento, pode-se citar os processos oxidativos avançados (POA), que são caracterizados por ser uma tecnologia capaz de destruir os contaminantes através da ação do radical hidroxila. Dentre eles, está a fotocatalise heterogênea, caracterizada pela presença de semicondutores sólidos, principalmente TiO_2 e ZnO . Esse estudo teve como objetivo aplicar o processo de fotocatalise heterogênea, usando dois diferentes semicondutores (TiO_2 e ZnO) e a radiação solar (UV), disponível em abundância na região Nordeste, para redução de cor de um efluente sintético contendo o corante azul de metileno e um efluente real oriundo de indústrias têxteis. Os testes se desenvolveram em duas etapas. Na primeira, o processo de fotocatalise foi empregado em uma solução sintética contendo o corante azul de metileno e por meio do planejamento fatorial 2^3 , foram avaliadas as melhores condições de pH, concentração do catalisador e tempo de reação. Na segunda etapa, as melhores condições encontradas foram então aplicadas em um efluente real advindo da indústria têxtil. Os resultados ratificaram a eficiência do processo fotocatalítico na redução de cor do azul de metileno (superior a 90% para todas as condições avaliadas). Entretanto, em um efluente de maior complexibilidade como o efluente real, as reduções de cor foram baixas, possivelmente pela recombinação de compostos durante o processo. Além da redução de cor, foram realizados testes de DQO para investigar a redução da matéria orgânica. Os resultados mostraram uma redução de 16,46 % ao se utilizar o processo UV/ TiO_2 , enquanto que o uso de UV/ ZnO foi responsável por um aumento da DQO em cerca de 11,75%, o que pode ser explicado pela recombinação de compostos já existentes durante o processo de fotocatalise. Outros estudos devem ser desenvolvidos a fim de investigar os compostos presentes nesse tipo de efluente e sua interação com os catalisadores e as condições aplicadas.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise Heterogênea; UV Solar; Corante; Efluente Têxtil; Azul de Metileno.

INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais por consumirem elevadas quantidades de água e produtos químicos em seus processos de transformação, que posteriormente são convertidos em efluentes. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. Os efluentes têxteis são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (Cisneros et al., 2002; Nigam et al., 2005).

Entre os corantes, encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs. Quando o mesmo é descartado nos corpos hídricos sem o tratamento adequado, pode causar escurecimento da água, limitando a passagem de radiação solar e diminuindo a atividade fotossintética natural, ocasionando prejuízos a toda biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (Kunzet al., 2002; Silva & Oliveira, 2012).

Devido aos prejuízos que seu descarte pode provocar no meio ambiente e a necessidade de se atender aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental, torna-se necessária a existência de uma gestão eficiente que contemple um tratamento adequado dos efluentes provenientes da indústria têxtil. Desta forma, novas tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se minimizar tais riscos (Kunz et al., 2002; Dallago & Smaniotto, 2005).

O tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido à baixa biodegradabilidade de muitos corantes (Lucas & Peres, 2006). Contudo, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária, pois são capazes de provocar a mineralização dos contaminantes (BRITO, 2014).

O processo de fotocatalise solar heterogênea consiste na utilização da radiação de parte do espectro solar para excitar o semicondutor catalítico e então promover degradação dos poluentes pela geração do radical hidroxila (MALATO et al, 2002). O uso da energia solar é especialmente atraente, pois representa considerável redução de custos relacionados à energia elétrica e, por se tratar de uma fonte de energia limpa.

Dentre os principais semicondutores utilizados no processo de fotocatalise destacam-se o TiO_2 e o ZnO por possuírem baixo custo e baixa toxicidade (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo do trabalho foi aplicar o processo de fotocatalise heterogênea, usando dois diferentes semicondutores (TiO_2 e ZnO) e a radiação solar (UV) na redução de cor de um efluente sintético contendo o corante azul de metileno e um efluente real.

METODOLOGIA

O efluente sintético e o real foram adicionados em erlenmeyers de 250 mL em um volume de 100 mL cada. Os testes foram realizados em uma mesa agitadora da marca Orbital a SL 180/D a 100 rpm e expostas a luz solar no período compreendido entre 11h e 13h em dias ensolarados durante o mês de dezembro de 2015.

Nas duas etapas foram testados dois catalisadores: TiO_2 e ZnO . No final de cada teste, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos em uma centrífuga da marca Centribio com velocidade de rotação de 2.000 rpm a fim de eliminar a influencia da turbidez provocada pelos catalisadores, na leitura da absorbância das amostras utilizando o espectrofotômetro UV-Vis marca Quimis.

• 1ª etapa

A primeira etapa do estudo ocorreu a partir da realização de testes preliminares utilizando o planejamento fatorial 2^3 , com ponto central (em triplicata), na fotodegradação do corante azul de metileno para identificar as melhores condições para aplicação em um efluente de maior complexidade como é o caso do efluente industrial. Todos os testes foram realizados com uma concentração de 20 mg.L^{-1} do corante (Figura 1).



Figura 1: Experimento de Fotocatalise solar heterogênea do azul de metileno (20 mg/L). Fonte: Autor do Trabalho.

As variáveis estudadas foram: pH da amostra, concentração do catalisador e tempo de exposição ao sol. Para o azul de metileno, a variável resposta foi a redução da concentração inicial do corante, verificada por

espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-Vis), no pico máximo de absorção em 664 nm. As condições aplicadas nos experimentos (*Tabela 1*) foram definidas a partir da revisão de literatura.

Tabela 1. Condições aplicadas nos planejamentos - Fonte: Autor do Trabalho.

Condições	-1	0	+1
pH	5	7	9
Concentração do catalisador (mg.L ⁻¹)	100	300	500
Tempo de reação (min.)	60	90	120

A partir da análise dos resultados obtidos na primeira etapa, foram selecionadas as melhores condições para serem aplicadas ao efluente real.

- 2ª etapa

O efluente real utilizado no estudo foi coletado no distrito industrial da cidade de João Pessoa (*Figura 2*). A coleta foi realizada em um córrego que deságua no riacho Mussuré e possui forte coloração devido ao despejo clandestino de efluentes provenientes de indústrias têxteis instaladas na região.



Figura 2: Coleta do efluente industrial. Fonte: Autor do Trabalho

Posteriormente foi realizada a caracterização físico-química do efluente industrial. Os parâmetros investigados foram: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, condutividade, turbidez e temperatura. As análises foram realizadas de acordo com o Manual de Análises Físico-Químicas (Silva & Oliveira, 2001) no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM), do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

Em seguida, aplicou-se os processos de fotocatalise heterogênea com os catalisadores TiO₂ e ZnO no efluente industrial coletado.

Para o efluente real, realizou-se a varredura espectrofotométrica (190 – 1083 nm) usando o espectrômetro Agilent HP 845. A análise qualitativa baseou-se na comparação da absorbância das amostras fototratadas no intervalo escolhido (194 a 212 nm) e a amostra bruta.

RESULTADOS

- 1ª etapa

Os resultados confirmaram que os catalisadores TiO_2 e ZnO aliados à exposição solar são capazes de promover a descoloração do efluente sintético contendo azul de metileno. Nos testes com TiO_2 , a descoloração máxima (99,43%) foi obtida no ponto central, nas condições de $[\text{TiO}_2] = 300 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7 e 90 minutos (Figura 3).



Figura 3: Efluente sintético com azul de metileno fototratado por UV/ TiO_2 (amostras de 1 a 11, da esquerda para direita). Fonte: Autor do Trabalho

De maneira geral, a concentração do catalisador não se mostrou significativa nos resultados, e assim, a menor concentração foi escolhida para ser utilizada no efluente real em virtude do menor custo associado.

No que se refere ao uso do ZnO como catalisador (Figura 4), foram alcançadas reduções de cor acima de 90% para todas as condições testadas, sendo a maior remoção, de 99,5% (amostra 6), encontrada sob as condições de $[\text{ZnO}] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 5 e 120 minutos de exposição ao sol.



Figura 4: Efluente sintético com azul de metileno fototratado por UV/ ZnO (amostras de 1 a 11, da esquerda para direita). Fonte: Autor do Trabalho

Com base no diagrama de Pareto (Figura 5) observou-se que a concentração do catalisador e tempo possuem efeito positivo no resultado, logo, maior concentração e maior tempo de exposição resultam em maiores reduções de cor. Os resultados estão de acordo com os obtidos por Cavalcante et al. (2015), que alcançou em 120 minutos uma menor remoção (66,1%) porem empregando uma quantidade menor de ZnO (100 mg.L^{-1}).

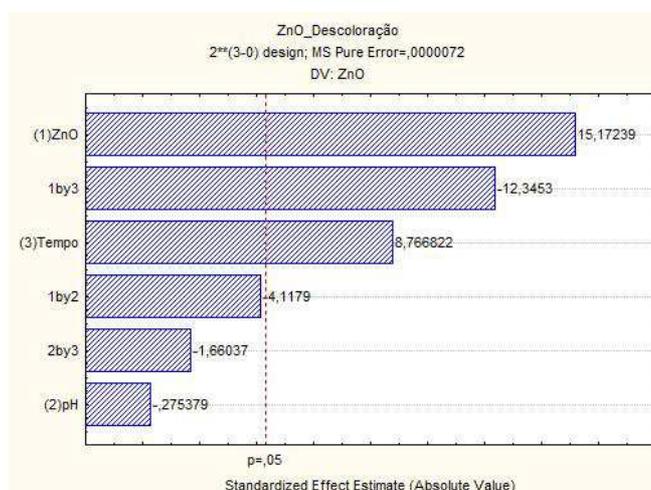


Figura 5: Diagrama de Pareto para descoloração utilizando ZnO . Fonte: Autor do Trabalho

Com base nos resultados obtidos e em algumas considerações (como o menor custo, por exemplo) foram escolhidas as condições de pH, concentração do catalisador e tempo de reação a serem utilizadas no fototratamento do efluente real (Tabela 2).

Tabela 2. Condições de pH, concentração do catalisador e tempo de reação escolhidas para serem aplicadas no fototratamento do efluente real - Fonte: Autor do Trabalho.

Condições	UV/TiO ₂	UV/ZnO
pH	7	9
Concentração do catalisador (mg.L ⁻¹)	100	500
Tempo de reação (min.)	120	120

- 2ª etapa

A análise do efluente real iniciou-se com a caracterização do mesmo (Tabela 3).

Tabela 3. Caracterização do efluente industrial realizada em dezembro de 2015 - Fonte: Autor do Trabalho.

Parâmetros	Valores
pH	7,51
Temperatura (°C)	32
Turbidez (NTU)	21,50
Condutividade (µs.cm-1)	1204,00
DBO (mg.L ⁻¹)	75,80
DQO (mg.L ⁻¹ O ₂)	422,38
DBO/DQO	0,18

A baixa razão de biodegradabilidade (DBO/DQO) observada no efluente coletado é um comportamento típico de efluentes da indústria têxtil, o que faz com que o tratamento biológico, quando aplicado isoladamente, não seja suficiente para promover elevadas taxas de remoção de matéria orgânica, fazendo com que seja necessário um tratamento complementar (CISNEROS, ESPINOZA & LITTER, 2002; KUNZ et al, 2008).

Para o processo de fotocatalise solar utilizando UV/TiO₂, houve uma eficiência de remoção da carga orgânica (DQO) na ordem de 16,46%, enquanto que, usando o processo UV/ZnO, houve um aumento de 11,75% da DQO. O aumento da DQO nos testes com UV/ZnO no efluente real pode ser explicado pela recombinação, durante o processo de fotocatalise, de compostos já existentes.

No que se refere à cor, para ambos os catalisadores empregados, não houve remoção significativa em nenhum dos comprimentos de onda observados (Figura 6), permanecendo a mesma coloração após o fototratamento (Figura 7).

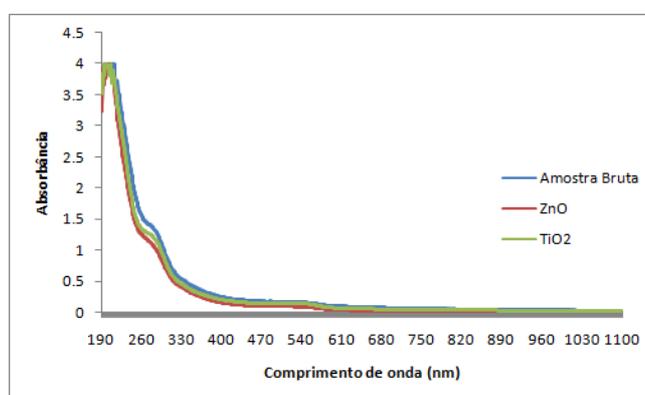


Figura 6: Varredura do efluente real bruto e após o fototratamento com ZnO e TiO₂. Fonte: Autor do Trabalho.

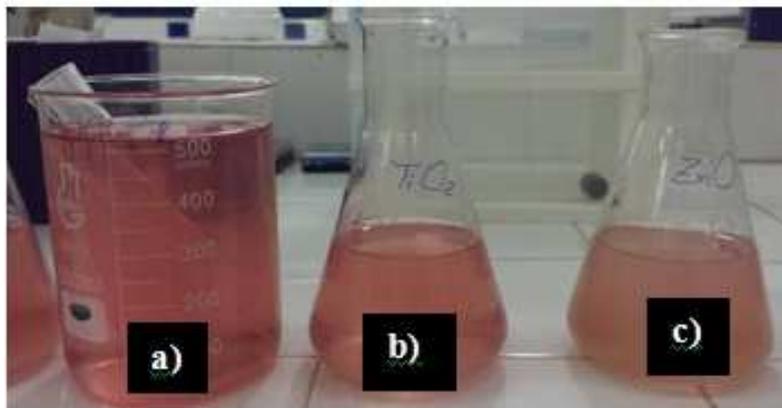


Figura 7: Efluente industrial bruto (a) e fototratado com TiO₂ (b) e ZnO (c) Fonte: Autor do Trabalho

Possivelmente esta situação ocorreu, pois esta faixa corresponde à dos compostos aromáticos presentes nas moléculas dos corantes, onde a remoção ocorre de maneira mais lenta do que na região do UV-vis, uma vez que o radical hidroxila ataca, inicialmente, as ligações N=N presentes nos grupos azo (Wu, 2008).

A cor de um efluente real pode ser resultado da presença de compostos de difícil degradação onde o processo aplicado não foi eficiente. Portanto, é preciso que sejam realizados de novos estudos com outros corantes testes em solução multielementar, de diferentes estruturas moleculares e diferentes classes, para que sejam feitas novas discussões acerca da aplicabilidade dos POA no tratamento de efluentes complexos como os provenientes da indústria têxtil.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização dos experimentos, foi possível verificar a eficácia dos processos de fotocatalise solar heterogênea UV/TiO₂ e UV/ZnO na degradação do corante azul de metileno, geralmente utilizado como corante modelo, independente da concentração do catalisador estudada.

Quando aplicado ao efluente industrial, o processo de fotocatalise não resultou em remoções de cor significativas, o que pode ser explicado pela composição desconhecida e complexa do efluente real, que possivelmente contém diversos corantes de estruturas variadas e compostos inorgânicos.

Mais estudos devem ser realizados de modo a identificar os principais compostos presentes no efluente e sua relação com os catalisadores e as condições aplicadas.

AGRADECIMENTOS

- A toda equipe do Laboratório de Saneamento Ambiental – LABSAM
- Ao Laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA
- Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida
- À Universidade Federal da Paraíba - UFPB

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 219 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
2. CAVALCANTE, L. A.; POCKIFKA, L. A.; AUM, Y. K. P. G.; REBELO, Q. H. F. Avaliação do ZnO Sintetizado pelo Método de Pechini na Degradação do corante Azul de Metileno. In: **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Campinas – SP. 2015. Disponível em:

- <<http://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/461-34085-261968.pdf>>.
Acesso em: 02 jan. 2016.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye on the textile industry. **Chemosphere**, 48, pp. 393-399, 2002.
 - DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v.28, p.433-437, 2005.
 - KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002.
 - LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
 - MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1-5, 2002.
 - SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. de. Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias. Paraíba: Campina Grande, 2001, 266 p.
 - SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.8, p.1-9, 2012.
 - TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.
 - WU, C-H. Effects of sonication on decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/ZnO system. **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 153, p. 1254-1261, 2008.