



## **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO e classificação do resíduo sólido gerado**

**Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro<sup>1,2</sup>, André Luís da Silva Volpe<sup>2</sup>,  
Célia Regina Granhen Tavares<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR (valquiria@utfpr.edu.br)

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá - UEM (celia@deq.uem.br)

### **Resumo**

Dentre as tecnologias estudadas atualmente encontra-se a fotodegradação catalítica, a qual têm ganhado destaque no mundo todo, neste contexto o presente trabalho pretende contribuir para a discussão desse importante assunto, por meio do relato do estudo realizado com o semicondutor ZnO em processo foto-oxidativo, para o tratamento de efluentes de uma lavanderia industrial, em escala semipiloto, bem como a classificação do resíduo gerado pelo processo. Os parâmetros foram otimizados em escala de bancada e aplicados em escala semipiloto.. O pH, cor, turbidez, DQO, DBO e metais foram os parâmetros utilizados para avaliação do processo de tratamento dos efluentes. De forma geral o processo se mostrou satisfatórios quanto à maioria dos parâmetros analisados, não satisfazendo as expectativas apenas no quesito metais. O processo de degradação catalítica de efluentes têxteis, portanto, foi eficiente na remediação de efluentes têxteis, atendendo as legislações ambientais quanto aos parâmetros analisados. O resíduo sólido gerado no processo de tratamento, que é constituído basicamente pelo catalisador pós-uso, foi classificado, de acordo com a NBR 10004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo perigoso, devido à presença de chumbo em sua constituição, necessitando, portanto, de tratamento e disposição em aterro industrial para tal classe.

Palavras-chave: Fotodegradação Catalítica. Efluente Têxtil. Resíduo Sólido.

Área Temática: Águas Residuárias.

### **Abstract**

Among the technologies currently studied is the catalytic photodegradation, which have gained prominence in the world, in this context the present work aims to contribute to the discussion of this important subject, by reporting the study of the semiconductor ZnO process in photo-oxidative for the treatment of effluents from an industrial laundry, semipiloto scale, and the classification of the waste generated by the process. The parameters were optimized bench-scale and scale applied semipiloto. The pH, color, turbidity, COD, BOD and metals were the parameters used to evaluate the process of wastewater treatment. Overall the process has proved satisfactory for the majority of parameters, not just meeting expectations in the category metals. The process of catalytic degradation of textile effluents, therefore, was effective in the remediation of textile effluents, complying with environmental laws for the parameters analyzed. The solid waste generated in the treatment process, which is basically comprised by the catalyst after use was classified, according to NBR 10004, the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT), as hazardous waste due to the presence of lead in their constitution, requiring, therefore, treatment and disposal in landfills for such class.

*Key words: Photodegradation Catalyst. Textile Effluent. Solid Waste.*

*Theme Area: Wastewater*



## 1 Introdução

Durante muito tempo, as indústrias de um modo geral, utilizaram-se dos recursos naturais de forma desenfreada para que as suas necessidades fossem supridas. Contudo, nas últimas décadas a conscientização ambiental vem ganhando espaço fazendo com que as industriais adotem posturas diferentes em relação à preservação ambiental.

Dentro desse contexto, a indústria têxtil aparece em lugar de destaque, visto que para a obtenção de seus produtos utiliza elevada quantidade de água e, como consequência, gera grande quantidade de efluente, o qual devido às suas características deve receber tratamento adequado antes do seu descarte.

A problemática acerca dos efluentes têxteis que são gerados em tinturarias e lavanderias está relacionada à utilização de corantes, principalmente do grupamento azo, e agentes químicos, utilizados como auxiliares de tingimento e produtos de acabamentos, que após cumprirem sua função no processo são eliminados nos banhos de enxágue. Esses efluentes contêm uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, dentre os quais se encontram os tensoativos, amidos, amaciantes, alvejantes, corantes, fibras de tecidos, enzimas, gomas sintéticas e diversos contaminantes.

Atualmente, a maioria das indústrias têxteis utiliza como técnica de tratamento de efluentes, os métodos físico-químicos seguidos de processo biológico, que apesar de apresentarem eficiência na remediação de efluentes, apresentam também alguns inconvenientes. No processo físico-químico ocorre apenas a transferência do contaminante da fase líquida para fase sólida e o no biológico existe o inconveniente do tratamento ocorrer apenas em uma estreita faixa de condições de trabalho, nas quais os microrganismos são capazes de utilizar os poluentes como fonte de matéria orgânica (MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Neste contexto, como resultado da crescente conscientização ambiental, e das tentativas de adequação a legislação ambiental, inúmeros processos de tratamento de efluentes industriais tem sido investigados nas últimas duas décadas, com o intuito de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes, bem como desenvolver tecnologias economicamente viáveis (SALGADO *et al.* 2009).

Dentre as tecnologias pesquisadas, os processos oxidativos avançados surgem como promissores na redução de subprodutos gerados e na remoção de cor dos efluentes (LUCILHA & TAKASHIMA, 2009). Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea tem ganhado grande espaço, devido à possibilidade de degradação/mineralização de compostos orgânicos, em temperatura e pressão ambiente.

O sistema é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{CdS}$ , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do *band gap* do semicondutor, para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob radiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores, capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOILLI & JARDIM, 1998).

De acordo com Teixeira (2004) a fotocatalise heterogênea, apresenta as seguintes vantagens: uma grande variedade de compostos orgânicos pode ser degradada; não há necessidade de receptores de elétrons adicionais (como peróxido de hidrogênio); o fotocatalisador pode ser reutilizado; a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador; os catalisadores semicondutores são geralmente atóxicos, baratos e



de longa vida útil; os catalisadores semicondutores podem ser utilizados satisfatoriamente, tanto na fase gasosa como na fase aquosa. E como desvantagens se pode citar a dificuldade de projetar reatores em que a distribuição de luz seja uniforme em toda a superfície do catalisador; as reações fotocatalíticas geralmente são lentas quando comparadas às reações químicas convencionais, principalmente quando o catalisador é fixo; quando o catalisador está em suspensão sua separação da fase líquida no final do processo implica em custos elevados e consumo de tempo, além disso, há o bloqueio da luz incidente pelas partículas de catalisador e absorção por espécies orgânicas; poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com elevadas taxas de oxidação fotocatalítica, uma vez que consumidores de radicais certamente estarão presentes nesses efluentes; perda da atividade do catalisador ao longo do tempo.

Segundo Kunz *et al.* (2002) a degradação de compostos orgânicos por meio de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, tem sido bastante documentada nas mais diferentes áreas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados dois efluentes gerados em diferentes dias, coletados no tanque de equalização e tratado em um reator semipiloto montado na própria lavanderia industrial, situada na região de Maringá, que tem como principal atividade o beneficiamento e/ou acabamento de artigos de Denim e como atividade secundária o tingimento de peças confeccionadas.

Para dar início aos trabalhos, primeiramente otimizou-se, em escala de bancada, alguns parâmetros fundamentais para a realização do processo na escala semipiloto. Tais parâmetros consistiram em 3 g/L de catalisador, 4 lâmpadas germicidas, totalizando 60W de potência, 4 horas de radiação e pH de trabalho igual a 4,0.

A aplicação em escala semipiloto teve como objetivo principal a remoção de cor do efluente têxtil antes e depois do tratamento, para tanto, no início e no final de cada tratamento foram coletadas amostras dos efluentes e conduzidas ao laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da Universidade Estadual de Maringá-UEM para caracterização com relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), presença de metais e determinação do comprimento de onda de máxima absorvância no espectro visível (fator utilizado para determinação da descoloração do efluente).



Para a determinação do potencial de Hidrogênio (pH), utilizou-se um medidor de pH ou peagâmetro, da marca Digimed, modelo DM20, de acordo com a metodologia especificada no manual do aparelho. A determinação da cor aparente e turbidez foi obtida em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com os comprimentos de ondas e métodos descritos no manual do aparelho. Já para a determinação da DQO e DBO, também utilizado o mesmo espectrofotômetro Hach DR/2010, porém foram utilizadas as metodologias descritas no Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater (DQO) enque para a DBO a descrita por Silva & Oliveira (2001). E a determinação dos metais: Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), ocorreu por meio de espectroscopia de absorção atômica, utilizando o método de chama no Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, modelo AA240FS, segundo metodologia descrita no manual de operações do equipamento. E por fim a determinação do comprimento de onda de máxima absorbância cada um dos efluentes utilizado no trabalho, procedeu-se por meio de varredura espectrofotométrica em espectrofotômetro HACH-LANGE, modelo DR/500. Após a construção do gráfico com os valores obtidos pela varredura, determinou-se o comprimento de onda de máxima absorbância e calculo-se a descoloração do efluente por meio da Equação

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(Abs_i - Abs_f)}{Abs_i} \times 100$$

$Abs_i$

Em que:  $Abs_i$ = Absorbância do efluente antes do tratamento

$Abs_f$ = Absorbância do efluente após o tratamento

O reator foto-oxidativo foi montado nas dependências da lavanderia que forneceu os efluentes para realização deste trabalho. Tal reator consistia de um tanque com capacidade de 320 L, composto por um sistema de eliminação vórtex e um sistema de agitação para manter o catalisador em suspensão. Na parte superior do tanque foi montada uma base com 44 lâmpadas germicidas (15 W cada), que forneciam radiação UV ao sistema para o tratamento de 100 L de efluente.

Nos experimentos realizados foi utilizado como catalisador o óxido de zinco comercial, obtido junto a Betania Química, com área superficial específica – (BET) de 6,36 m<sup>2</sup>/g.

Todo o resíduo sólido gerado durante os experimentos em escala semipiloto foi seco em estufa à 100°C, para o ensaio de lixiviação e à 42°C para o ensaio de solubilização, durante 24 horas. Para obter a classificação procedeu-se o ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 (ABNT), ensaio de solubilização com a NBR 10006/2004 (ABNT) e digestão do resíduo e em seguida a leitura dos metais em espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AA240FS. Após a obtenção dos dados procedeu-se a classificação do resíduo de acordo com a NBR 10.004/2004 da ABNT.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Efluente

O efluente gerado pela indústria têxtil, no geral, varia dependendo das operações realizadas no dia da coleta da amostra, podendo assim, apresentar variação tanto na tonalidade como na carga poluidora. A Tabela 1 mostra as características das amostras de efluentes obtidas.



Tabela 1 – Caracterização dos Efluentes In Natura.

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente I	Efluente II
pH	-	6,6	7,5
Cor	mg Pt-Co/L	572	746
Turbidez	FAU	121	93
Comp. de onda de máx. abs.	nm	655	660
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	236,1	238,0
DBO	mg.L <sup>-1</sup>	37,85	30,06
DQO/DBO	-	6,23	7,91
Chumbo	ppm	0,12	0,17
Cobre	ppm	0,05	0,05
Cromo	ppm	0,05	0,05
Ferro	ppm	0,04	0,16
Níquel	ppm	0,03	0,03
Zinco	ppm	nd	nd

Nota: (nd) não detectado

Os dados de caracterização físico-química dos efluentes coletados, permitiram verificar ambos, no que tange ao pH, apresentaram-se dentro dos limites de descarte estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA, ou seja, entre 5 e 9.

Verificou-se que o parâmetro cor apresentou consideráveis variações entre as duas coletas. Este fato já era esperado, uma vez que a intensidade de cor do efluente têxtil varia de acordo com a concentração de corante utilizada, que por sua vez varia com a composição do artigo processado, da classe de corante e com as tendências de cores para determinada estação do ano.

A Resolução nº 357/2005 do CONAMA, no capítulo IV não estabelece nenhum limite de cor para descarte do efluente, porém o Art. 28 § 2º do mesmo capítulo, estabelece que para os parâmetros não incluídos, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Dessa forma, considerando que na região onde está instalada a lavanderia que forneceu os efluentes, a maior parte dos rios são enquadrados na classe 2, o efluente descartado não deverá conter corantes provenientes de fontes antrópicas, que não sejam removíveis por processos de coagulação sedimentação e filtração convencionais, não deverá apresentar cor verdadeira acima de 75 mg Pt-Co/L. Sendo assim, os efluentes coletados e caracterizados, necessitam de um tratamento que remova a cor de forma eficiente, uma vez que estão muito acima do limite estabelecido.

Esses efluentes também apresentaram elevada turbidez (dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água), proveniente do processo de beneficiamento do jeans, que utiliza a força de atrito entre pedras de argila expandida com o jeans, liberando fibrilas de algodão do tecido e resíduos minerais das pedras. Tal parâmetro foi quantificado devido a possibilidade de interferência no processo foto-oxidativo, em que os feixes de luz serão os responsáveis pela ativação dos sítios do catalisador.

O comprimento de onda de máxima absorvância apresentou pequena variação, enquadrando-se na faixa de luz visível vermelha (625-740 nm), confirmando as informações obtidos no dia da coleta, as quais relatavam maior quantidade de processos de tingimento do que processos de beneficiamento do jeans por força de atrito.

Para a DQO, os efluentes apresentaram valores acima dos limites estabelecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), para descarte de efluente (125 mg.L<sup>-1</sup>), mostrando a existência de compostos químicos que precisam ser tratados para adequação a legislação.

No que diz respeito à DBO, os efluentes apresentaram valores inferiores ao estabelecido pelo IAP (50 mg L<sup>-1</sup>), indicando baixa tratabilidade por sistemas biológicos. Sendo assim, a relação DQO/DBO, confirma a existência de compostos recalcitrantes,



resistentes à oxidação biológica, uma vez que os valores ficaram acima de 5, indicando a oxidação química como um possível processo alternativo para tratamento de tais efluentes.

Quanto aos metais analisados (Ba, Pb, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn), estes apresentaram baixas concentrações no efluente, indicando baixo potencial poluidor e estando dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA para o descarte de efluente.

Na Tabela 2 é apresentado os parâmetros quantificados após o tratamento foto-oxidativo.

Tabela 2 - Resultados obtidos com tratamento dos efluentes têxteis em escala semipiloto

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente I	Efluente II
Cor Inicial	mg Pt-Co.L <sup>-1</sup>	572	746
Cor Final	mg Pt-Co.L <sup>-1</sup>	36	63
Absorbância Inicial	-	0,229	0,256
Absorbância Final	-	0,020	0,013
<b>Descoloração</b>	<b>%</b>	<b>91,3</b>	<b>95,0</b>
DQO Inicial	mg.L <sup>-1</sup>	236,1	240,2
DQO Final	mg.L <sup>-1</sup>	130,4	121,7
<b>Redução de DQO</b>	<b>%</b>	<b>44,8</b>	<b>49,33</b>
Zinco Inicial	ppm	nd	nd
Zinco Final	ppm	32,1	34,7

Esses resultados revelam que os parâmetros otimizados em escala de bancada foram suficientes para a obtenção da reprodutibilidade do processo em escala semipiloto, enquadrando o parâmetro cor, dentro do limite estabelecido na Resolução 357/205 do CONAMA, para descarte no ambiente.

No que tange a DQO, a concentração final do efluente I ficou ligeiramente acima a permitida pelos órgãos ambientais estaduais (125 mg.L<sup>-1</sup>), contudo o processo removeu cerca de 45% da DQO inicial.

Por meio desta caracterização final, constatou-se a solubilização do catalisador, deixando o efluente fora dos padrões permitidos para o descarte, no que tange, a concentração de zinco, apontando para a necessidade de tratamento posterior para remoção desse elemento, afim de adequar-se à legislação ambiental vigente.

### 3.2 Resíduo Sólido

Os resultados obtidos por meio da classificação do resíduo sólido gerado no processo fotocatalítico estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização do resíduo sólido gerado no processo fotocatalítico utilizando ZnO como catalisador

Parâmetro	Extrato Lixiviado	
	Concentração (mg/L)	Lim. Máx. (mg/L) NBR 10004/2004 (Anexo F)
Alumínio	0,08	-
Arsênio	0,82	1,0
Bário	0,49	70,0
Cádmio	0,09	0,5
Chumbo	7,7	1,0
Cobre	0,05	-
Cromo	nd	5,0
Ferro	nd	-
Manganês	1,01	-



Mercúrio	nd	0,1
Prata	nd	5,0
Selênio	nd	1,0
Sódio	20,71	-
Zinco	2532,11	-
Cloreto	nd	-
Fluoreto	nd	150,0
Nitrato	nd	-
Sulfato	29,26	-

Nota: nd-não detectado pelo aparelho

Verificou-se que a concentração de chumbo (Pb) ficou aproximadamente 8 vezes maior do que o limite permitido para o extrato lixiviado. Este resultado leva a classificar o catalisador usado como resíduo Classe I, ou seja, resíduo perigoso que proporciona riscos potenciais ao ambiente e a saúde pública, devendo ser encaminhado para aterro industrial de classe I.

Tal resultado não era esperado, visto que, na caracterização do efluente bruto, o Pb está presente no efluente em baixa quantidade, não excedendo 0,3 mg/L, a qual estaria dentro do limite de extrato lixiviado. Portanto, o resíduo gerado pelo processo não deveria apresentar alta quantidade desse metal.

Diante desse resultado, procedeu-se ao ensaio de digestão, lixiviação e solubilização do ZnO virgem com 99,9% de pureza, com o objetivo de investigar a origem do chumbo lixiviado no extrato. Os resultados obtidos para o extrato digerido, lixiviado e solubilizado estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização do ZnO quanto ao teor de chumbo

Extrato	Unidade	Chumbo	Limite Permitido
Digerido	mg/Kg	488	-
Lixiviado	mg/L	15,6	1,0
Solubilizado	mg/L	0,24	0,01

Os resultados mostraram uma quantidade excessiva de chumbo no extrato lixiviado e solubilizado, acima dos limites estabelecidos na legislação. Desta forma, conclui-se que a origem do chumbo no resíduo era do próprio catalisador.

Em relação à quantidade de resíduo gerado pela fotocatalise na presença de ZnO, análises realizadas após o tratamento do efluente mostraram que em média o processo utilizado com concentração de 3 g/L de catalisador gera 3,6 g/L ou 3,6 kg/m<sup>3</sup> de resíduo seco. Tal resíduo é composto por catalisador, fibrilas de fibras, fragmentos de argila expandida e moléculas de corantes que não foram degradadas e ficaram adsorvidas na superfície do catalisador.

A utilização da foto-oxidação catalítica na presença de óxido de zinco deve ser muito bem estudada e planejada de acordo com as necessidades de obtenção efluente tratado de alta qualidade. A geração de resíduo sólido de Classe I pode ser um fator limitante à implantação do processo em escala industrial uma vez que a disposição destes resíduos em aterro apropriado para resíduos perigosos custa aproximadamente o dobro da disposição do resíduo não-perigoso e não inerte.



## Conclusão

O processo oxidativo avançado utilizando ZnO como catalisador, mostrou-se eficiente na remoção da cor efluentes têxteis reais, indicando o pH 4,0, e concentração de 3 g/L, como condições favoráveis, porém a solubilização do ZnO pode ser um fator limitante;

O resíduo sólido gerado foi classificado como perigoso, de acordo com as NBRs 10.004, 10.005 e 10.006/2004 da ABNT.

Embora o processo de fotocatalise com o ZnO, na concentração otimizada neste trabalho, gere pequena quantidade de resíduos, quando comparado com outros processos, estes resíduos são classificados como perigosos, necessitando de disposição compatível com sua classificação.

## Referências

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 357**, 2005.

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

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante Acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**, V. 32, n. 6., 2009. 1399-1404.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, V. 30, n.1., 2007. 198-205.

SALGADO, B.C.M.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAUJO, R.S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corante índigo e azo via processos Fenton e foto-assistido (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Eng. Sanit. Ambient.**, Vol. 14, n.1. 2009. 1-8.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. **Caderno temático – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Vol.3. Campinas-SP, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, V. 21, n.3., 1998. 319-325.