



Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação da eficiência de remoção de cor do ZnO e do TiO₂

RIBEIRO, Valquíria Ap. dos S.^{1,2}; TAVARES, Célia R. G.²

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná/valquiria@utfpr.edu.br

²Universidade Estadual de Maringá/celia@deq.uem.br

Resumo

A indústria têxtil é um dos segmentos mais importantes no âmbito social e econômico, visto que visa atender as necessidades e preferências humanas, ao mesmo tempo em que, contribui para a geração de empregos e riquezas do país. Contudo, esta indústria gera uma quantidade excessiva de resíduos, dentre eles os efluentes, que podem, quando não tratados adequadamente poluir e impactar o ecossistema. Atualmente, as técnicas empregadas no tratamento de tais efluentes são baseadas em processos biológicos e físico-químicos, entretanto, diante da escassez dos recursos hídricos, existe a necessidade de desenvolvimento e aplicação de tecnologias mais eficientes no tratamento de águas residuais industriais. Neste contexto, os processos oxidativos avançados aplicados ao tratamento de efluentes industriais, se destacam por serem considerados tecnologias limpas, que além de tratar os efluentes com padrão superior aos processos convencionais, minimizam a geração de resíduos sólidos. Desta forma, o presente trabalho apresenta uma comparação entre dois dos mais utilizados catalisadores empregados em processos de foto-oxidação para o tratamento de efluentes de lavanderia de jeans. Os resultados apontaram que quando se analisa apenas a remoção de cor destes efluentes, o catalisador dióxido de titânio apresenta maior eficiência na remoção da cor. Contudo, ao analisar um conjunto de fatores, o óxido de zinco, mostrou-se melhor do que o dióxido de titânio.

Palavras-chave: Fotocatálise, Efluente, Lavanderia de Jeans.

Área Temática: Águas Residuárias.

Photocatalysis applied to wastewater treatment laundry jeans: comparison of the efficiency of color removal of ZnO and TiO₂

Abstract

The textile industry is one of the most important segments in the social and economic, as it aims to meet human needs and preferences, while it contributes to the creation of jobs and wealth in the country. However, this industry generates an excessive amount of waste, including effluents, which may, if not properly treated and pollute the ecosystem impact. Currently, the techniques employed in the treatment of such effluents are based on biological processes and physical-chemical, however, due to the scarcity of water resources, the need exists for the development and application of more efficient technologies in wastewater treatment. In this context, advanced oxidation processes applied to industrial wastewater treatment, are noted for being considered clean technologies, which in addition to treating wastewater is higher than conventional processes, minimize the generation of solid waste. Thus, this paper presents a comparison between two of the most used catalysts employed in photo-oxidation processes for the treatment of effluents laundry jeans. The results showed that when analyzing the color removal only these effluents, the titanium dioxide catalyst is more efficient in removing color. However, when analyzing a set of factors, zinc oxide, was better than titanium dioxide.

Key words: Photocatalysis, effluent, jeans laundry.

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

As lavanderias industriais de jeans é um segmento muito importante dentro da cadeia produtiva têxtil, atuando na área dos efeitos visuais, objetivando alterar as características das peças, de forma a trabalhar a linguagem definida pelos estilistas.

Essas lavanderias surgiram no Brasil na década de 70, transformando o jeans tradicional por meio de lavagens e agregando ao produto características impossíveis de serem obtidas nos processos de tecelagem e malharia.

Inicialmente, as lavanderias de jeans desenvolviam apenas processos de desengomagem, pré-encolhimento e amaciamento, com a única finalidade de tornar o jeans mais confortável. Todavia com o fortalecimento da indústria da moda no setor de “*jeans wear*”, juntamente com as exigências dos consumidores, logo foram criadas novas tendências de cores, texturas e tonalidade, desenvolvendo ao longo do tempo processos cada vez mais complexos, tais como o “*stone wash*”, sobretinto, trabalhos a laser, lixado, puído, “*used*”, recinado, etc.

Gorini (1999) relata que os avanços ocorridos neste setor fazem do jeans um artigo descartável, que perde o seu “brilho” com o lançamento das novas coleções e tendências das novas estações.

Atualmente as lavanderias industriais visam a agregar valor às peças confeccionadas, por meio de processos físicos e químicos, dividindo-se em dois grupos: o de tingimento de roupas e o de lavagem de roupas.

O tingimento de peças confeccionadas visa a colorir as peças de acordo com as características físicas e químicas da fibra, ou seja, de acordo com os grupos químicos que proporcionarão a ligação fibra-corante e da aplicação final do produto.

Já a etapa de lavagem visa a agregar características diferenciadas por meio de interações físicas ou químicas. Essas operações são possíveis devido à classe de corante empregada no processo de tingimento, que tingem o substrato têxtil de forma superficial e com ligações fracas.

Para realização dos processos de beneficiamento e acabamento dos substratos têxteis são utilizados produtos químicos de diferentes formulações, tais como, tensoativos, corantes de diferentes estruturas, enzimas, ácidos, bases, sais etc., os quais, depois de cumprirem a sua função são descartados juntamente com o banho e seguem para a estação de tratamento de efluentes.

Kadolph & Langford (1998) destacam que muitos desses produtos não apresentam grandes impactos negativos ao ambiente devido a sua fácil degradabilidade, contudo existem outros com grande potencial de riscos ao ambiente. Dentre esses, estão os corantes, que devido às características de resistência a luz, a temperatura, a perspiração, a abrasão, a lavagem e a outros fatores, os tornam complexos e de difícil degradação.

A indústria têxtil é uma das que mais contaminam o ambiente, devido ao descarte de resíduos industriais sem o devido tratamento. Tais resíduos são oriundos dos diversos tipos de processos empregados neste segmento industrial, e variam quantitativamente e qualitativamente com as características da matéria-prima empregada. Devido a sua alta produção é um dos segmentos industriais que mais se envolve em problemas ambientais relacionados ao descarte inadequado de efluentes e resíduos sólidos perigosos.

Neste contexto, o presente trabalho visa a otimização dos processos de tratamento para os efluente oriundos de uma lavanderia, tanto para o catalisador óxido de zinco (ZnO) como para o dióxido de titânio (TiO₂), apontando as vantagens e desvantagens destes catalisadores.



2 Desenvolvimento

Os efluentes utilizados neste trabalho foram coletados em uma lavanderia industrial da região de Maringá, que tem como principal atividade o beneficiamento e/ou acabamento de artigos de Denin e como atividade secundária o tingimento de artigos têxteis. Estas coletas se deram no tanque de homogeneização da empresa, sempre no período da tarde.

Os efluentes foram armazenados em galões de 20 litros e colocados sob refrigeração de a 4°C, no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, visando manter as características dos efluentes. O efluente 1 foi utilizados nos ensaios com ZnO e o efluente 2 para os ensaios com o TiO₂.

Os efluentes brutos foram caracterizados quanto aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, DQO e determinação do comprimento de onda de máxima absorbância no espectro visível e metais pesados. Os parâmetros de pH, cor e turbidez seguiram a metodologia descrita no manual do aparelho. Para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) utilizou-se o método descrito no Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1996).

Já para a determinação do comprimento de onda de máxima absorbância, procedeu-se a varredura 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 calculou-se a percentagem de descoloração do efluente por meio da Equação 1.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(Abs_i - Abs_f)}{Abs_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

Abs_i = Absorbância do efluente antes do tratamento

Abs_f = Absorbância do efluente após o tratamento

A determinação do zinco (Zn) do titânio (Ti) solubilizado se deu 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.

A otimização dos processos ocorreram por meio de planejamento experimental completo para o ZnO e fracionado para o TiO₂, envolvendo as seguintes variáveis: concentração do catalisador, volume do efluente a ser tratado, potência das lâmpadas germicidas, pH e tempo reacional.

Os ensaios foto-oxidativos se deram em um reator tipo lama, em escala de bancada, no qual o catalisador é mantido em suspensão durante todo o processo. Este reator foi composto por um béquer de 2000 mL mantido fixo em banho termostaticado, com circulação contínua de água a fim de manter a temperatura da solução constante (25±0,5°C), e agitação magnética. As lâmpadas germicidas, no total de 4, foram instaladas sobre o béquer e todo o sistema foi isolado ambientalmente evitando a dissipação da radiação.

O ensaio de decantação do catalisador ocorreu em Cone de Inhoff, até que não houvesse mais alteração no volume decantado. Em seguida o sobrenadante foi retirado e parte dele foi centrifugado e submetido à varredura para análise da descoloração.

3 Resultados e discussão

No dia da coleta a lavanderia relatou que havia realizado processos de purga, desengomagem, alvejamento, branqueamento, clareamento, estonagem (“stone washed”),



sobretingimento e tingimento com corantes reativos, diretos e sulfurosos, aplicação de resinas e pigmentos, pincelado, used e amaciamento.

Desta forma espera-se ter na composição desses efluentes moléculas de corantes de diferentes classes, cloro, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, metabissulfito de sódio, desengomantes, enzimas ácidas, branqueadores ópticos, umectantes, sequestrantes, igualizantes, dispersantes, redutores, amaciantes, peróxido de hidrogênio e detergentes.

Os resultados obtidos na caracterização dos efluentes brutos empregados no processo de foto-oxidação catalítica encontram-se resumido na Tabela 1 .

Tabela 1 - Caracterização dos Efluentes Brutos

PARÂMETRO	Unidade de medida	Efluente I	Efluente II	Legislação CONAMA/IAP
pH	-	5,7	7,1	5-9
Cor	mg Pt-Co/L	1525	922	75*
Turbidez	FAU	150	136	-
Comp. de onda (máx. abs.)	nm	655	658	-
	-	0,530	0,328	-
DQO	mg.L ⁻¹	388,3	340,2	125
DBO	mg.L ⁻¹	68,5	81,3	50
DQO/DBO	-	5,7	4,18	-

*Para descarte em rios de classe 2.

Para o parâmetro pH a caracterização mostrou na primeira coleta um efluente levemente ácido e para a segunda coleta o pH estava próximo ao neutro. No que tange a legislação ambiental regulamentada pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA, ambos os efluentes estavam aptos ao descarte e próximo ao limite para o reuso, que é de 6 a 7.

Quanto à cor do efluente, verificou-se a ocorrência de grande variação da primeira para a segunda coleta, o que já era esperado, visto ser este, um dos fatores mais problemáticos nas estações de tratamento de efluentes têxteis. Essa variação de cor ao longo dos dias é característico do processamento de artigos de diferentes composições e de diferentes cores utilizadas dentro das estações do ano.

Não existe, ainda, uma legislação que regule o descarte de efluentes contendo carga de cor, contudo na Resolução nº 430/2011 do CONAMA, no capítulo IV, Art. 28 § 2º estabelece que os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Sendo assim, considerando que no Paraná 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.

Desta forma, ambos os efluentes coletados e caracterizados, estão fora do limite de cor, tanto para o descarte, quanto para a reutilização nos processamentos têxteis.

Os efluentes apresentaram ainda, elevada turbidez, o que também já era esperado, devido às características do beneficiamento do jeans, que utiliza no processo de estonagem pedra de argila expandida, a qual esfarela com a ação do atrito peça-pedra.

Já o pico de máxima absorvância ocorrerão próximos um do outro, porém com tamanhos diferentes, o primeiro com 0,530 e o segundo com 0,328.

Quanto a DQO e DBO, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), diz que para o descarte de efluentes a DQO não pode exceder 125 mg.L⁻¹. E para a DBO o IAP estabelece um limite para descarte de efluente em 50 mg.L⁻¹.



A relação DQO/DBO confirmou a existência de compostos recalcitrantes, resistentes à oxidação biológica, uma vez que os valores ficaram acima de 5, indicando os processos químicos como um possível processo para tratamento de tais efluentes.

3.1 Otimização dos Processos

3.1.1 Fotocatálise com Óxido de Zinco (ZnO)

A otimização do processo foto-oxidativo se deu por meio de planejamento experimental e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz do Planejamento Experimental e Resultados Obtidos (ZnO)

Ordem	Potência (W)	Concentração (g ^L)	Tempo (h)	pH	Volume (L)	Descoloração (%)
21	60	2	4	5,0	0,50	43,59
1	30	2	2	5,0	0,50	93,20
15	30	4	4	8,0	0,50	92,45
34 (C)	45	3	3	6,5	0,75	88,68
33 (C)	45	3	3	6,5	0,75	89,62
5	30	2	4	5,0	0,50	82,83
26	60	4	2	5,0	1,00	96,41
22	60	2	4	5,0	1,00	82,64
18	60	2	2	5,0	1,00	48,30
2	30	2	2	5,0	1,00	37,19
14	30	4	4	5,0	1,00	35,37
11	30	4	2	8,0	0,50	90,94
8	30	2	4	8,0	1,00	42,37
25	60	4	2	5,0	0,50	89,94
35 (C)	45	3	3	6,5	0,75	89,66
28	60	4	2	8,0	1,00	80,94
7	30	2	4	8,0	0,50	92,83
32	60	4	4	8,0	1,00	74,34
4	30	2	2	8,0	1,00	85,66
31	60	4	4	8,0	0,50	49,39
9	30	4	2	5,0	0,50	40,56
17	60	2	2	5,0	0,50	68,59
12	30	4	2	8,0	1,00	52,13
13	30	4	4	5,0	0,50	95,66
27	60	4	2	8,0	0,50	47,25
6	30	2	4	5,0	1,00	50,00
10	30	4	2	5,0	1,00	85,36
20	60	2	2	8,0	1,00	29,87
29	60	4	4	5,0	0,50	88,72
23	60	2	4	8,0	0,50	67,07
24	60	2	4	8,0	1,00	57,74
3	30	2	2	8,0	0,50	88,86
19	60	2	2	8,0	0,50	37,80
36 (C)	45	3	3	8,0	0,75	88,87
16	30	4	4	8,0	1,00	60,98
30	60	4	4	5,0	1,00	69,81



Devido ao caráter anfótero do ZnO, o qual apresenta bons resultados tanto em meio ácido como em meio básico, o planejamento fatorial fracionado não mostrou significância nos resultados, desta forma, foi necessário expandir os experimentos para planejamento fatorial completo com 4 pontos centrais, conforme apresentado na Tabela 2.

Os resultados apresentados mostraram percentuais de descoloração bem promissores e as análises estatísticas (Quadro 1), apresentou significância na interação entre o volume e a potência, mostrando que com o aumento da potência ou com a redução do volume tratado, a descoloração tende a aumentar.

Quadro 1 – Análise estatística dos efeitos estimados.

Factor	Effect Estimates; Var.:Descol.; R-sqr=,48901; Adj:,10576 (Ensaio ZnO) 2**(5-0) design; MS Residual=437,7257 DV: Descol.						
	Effect	Std.Err.	t(20)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.
Mean/Interc.	70,3228	3,486983	20,16723	0,000000	63,0491	77,59650	70,32278
(1)Potência	-6,4994	7,397007	-0,87865	0,390026	-21,9293	8,93051	-3,24969
(2)Concentração	8,2319	7,397007	1,11287	0,278964	-7,1980	23,66176	4,11594
(3)Tempo	1,4244	7,397007	0,19256	0,849245	-14,0055	16,85426	0,71219
(4)pH	-4,2219	7,397007	-0,57075	0,574524	-19,6518	11,20801	-2,11094
(5)Volume	-11,9106	7,397007	-1,61020	0,123026	-27,3405	3,51926	-5,95531
1 by 2	11,9181	7,397007	1,61121	0,122804	-3,5118	27,34801	5,95906
1 by 3	2,8506	7,397007	0,38538	0,704027	-12,5793	18,28051	1,42531
1 by 4	-13,7281	7,397007	-1,85590	0,078264	-29,1580	1,70176	-6,86406
1 by 5	17,8731	7,397007	2,41626	0,025364	2,4432	33,30301	8,93656
2 by 3	-3,5256	7,397007	-0,47663	0,638793	-18,9555	11,90426	-1,76281
2 by 4	-2,4544	7,397007	-0,33181	0,743487	-17,8843	12,97551	-1,22719
2 by 5	6,9644	7,397007	0,94151	0,357676	-8,4655	22,39426	3,48219
3 by 4	1,5406	7,397007	0,20828	0,837119	-13,8893	16,97051	0,77031
3 by 5	-6,7506	7,397007	-0,91262	0,372315	-22,1805	8,67926	-3,37531
4 by 5	1,5906	7,397007	0,21504	0,831917	-13,8393	17,02051	0,79531

Diante dos resultados, a escolha da melhor condição se deu com base no ensaio que apresentou a menor quantidade de zinco solubilizado, visto que a presença dos metais no efluente tratado são regulamentos pelos órgãos de proteção ambiental. Sendo assim, a Tabela 3, apresenta os resultados da determinação deste metal.

Tabela 3 – Resultados do Zinco Solubilizado no Efluente Tratado

Ensaio	Potência (W)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Volume (mL)	Descoloração (%)	Zn (m.L ⁻¹)
1	30	2	2	5,0	0,50	93,20	35,85
7	30	2	4	8,0	0,50	92,83	4,91
13	30	4	4	5,0	0,50	95,66	26,94
26	60	4	2	5,0	1,00	96,41	44,48

Sendo assim, a melhor condição, levando em consideração o metal solubilizado foi a condição trabalhada no ensaio 7, a qual apresenta-se dentro do limite regulamentado pelo CONAMA para descarte de efluente (5 mg.L⁻¹).

Quanto ao ensaio de decantação do catalisador, realizado em cone de Imhoff observou-se que o ZnO leva, em média 13 minutos ($\pm 1,4$) para decantar.



3.1.2 Fotocatálise com Dióxido de Titânio (TiO_2)

Com o segundo catalisador testado, o procedimento se deu da mesma forma, porém o planejamento fatorial fracionado foi suficiente para apresentar significância. Sendo assim, os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Matriz do Planejamento Experimental e Resultados Obtidos (TiO_2).

Ensaios	Potência (W)	Conc.(mgL ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Volume (mL)	Descoloração (%)
6	30	0,5	2	2,5	500	65,85
17	60	0,5	2	2,5	1000	56,08
15	30	2,5	2	2,5	500	97,77
12	60	2,5	2	2,5	1000	96,34
4	30	0,5	4	2,5	500	85,06
3	60	0,5	4	2,5	1000	42,37
13	30	2,5	4	2,5	500	98,17
18	60	2,5	4	2,5	1000	98,01
11	30	0,5	2	7,5	500	3,35
14	60	0,5	2	7,5	1000	27,04
2	30	2,5	2	7,5	500	39,93
10	60	2,5	2	7,5	1000	59,45
20	30	0,5	4	7,5	500	20,84
7	60	0,5	4	7,5	1000	1,83
19	30	2,5	4	7,5	500	47,64
1	60	2,5	4	7,5	1000	46,64
8	45	1,5	3	5	750	41,46
5	45	1,5	3	5	750	26,52
9	45	1,5	3	5	750	35,97
16	45	1,5	3	5	750	56,07

Para este catalisador, observou-se que as melhores condições de remoção de cor, acontece em pH ácido, sendo que, as análises estatísticas apontam como fatores significativos a concentração de TiO_2 e o pH, conforme apresentado na Quadro 2.

Quadro 2 – Análise estatísticas dos efeitos estimados para o TiO_2 .

Factor	Effect Estimates; Var.:Resposta; R-sqr=,61289; Adj:,50966 (Ti 5 factors at two levels; MS Residual=454,3921 DV: Resposta					
	Effect	Std.Err.	t(15)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	54,0069	4,79808	11,25594	0,000000	43,7800	64,2337
(1)Potência	-8,7609	10,74640	-0,81524	0,427691	-31,6663	14,1445
(2)Conc	30,2866	10,74640	2,81830	0,012971	7,3812	53,1920
(3)Tempo	4,2484	10,74640	0,39533	0,698164	-18,6570	27,1538
(4)pH	-39,1870	10,98948	-3,56587	0,002816	-62,6106	-15,7635

Assim como para o primeiro catalisador, procedeu-se também, a leitura do metal solubilizado, conforme apresentado na Tabela 5.



Tabela 5 – Resultados do Titânio Solubilizado no Efluente

Ensaio	Potência (W)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Volume (mL)	Descoloração (%)	Ti (m.L ⁻¹)
12	60	2,5	2	2,5	1000	96,34	41,675
13	30	2,5	4	2,5	500	98,17	42,673
15	30	2,5	2	2,5	500	97,77	34,186
18	60	2,5	4	2,5	1000	98,01	35,744

Observa-se que nos quatro ensaios a quantidade de titânio solubilizado foi alta, contudo a resolução 430/2011 do CONAMA, não apresenta limite para este metal. Desta forma, para este trabalho optou-se trabalhar com os parâmetros do ensaio 15.

Para o ensaio de decantação observou-se que, mesmo depois de 24 horas do início do ensaio, o titânio ainda estava dissolvido no meio, o que pode ser um fator limitante quando do seu emprego em escala industrial.

Conclusão

Quando se considera apenas o percentual de remoção de cor, o catalisador dióxido de titânio apresenta-se como mais eficiente, chegando próximo a remoção total da coloração. Contudo o óxido de zinco também apresenta remoção de cor elevada, acima de 90 %, deixando o efluente apto ao descarte, no que tange ao requisito coloração.

Porém quando se analisa outros fatores envolvidos, tal como a solubilização do metal presente no catalisador e o seu tempo de decantação, o óxido de zinco mostra-se mais vantajoso, visto que pode ser separado do meio, apenas pela ação da gravidade.

Desta forma, este trabalho aponta o óxido de zinco como o catalisador mais indicado no tratamento de efluentes oriundos de lavanderia industrial de jeans.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária, CAPES e CNPq pelo continuo apoio à pesquisa

Referências

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. Washington, D.C., 1996.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes - Resolução 430/2011**. Ministério do Meio Ambiente, 2011.

GORINI, A.P.F. **Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: Reestruturação e Perspectivas**. Rio de Janeiro: Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES, 1999, 315-317.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais – Resolução CEMA 70/2009**. Curitiba, 2009.

KADOLPH, S. J., A. L. LANGFORD. **Textiles**. 8ª Edition. Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall, 1998.