



## APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE COMO PÓS TRATAMENTO PARA REDUÇÃO DE TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL AVALIADO POR BIOENSAIOS UTILIZANDO *Artemia salina*

### ADRIANO VINÍCIUS SCALCO

scalco.adriano@gmail.com

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá  
Av. Colombo, 5.790. Jd. Universitário – Maringá – Paraná – Brasil.

### KAREN RAIANE PICCOLI

karenpiccoli@gmail.com

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá  
Av. Colombo, 5.790. Jd. Universitário – Maringá – Paraná – Brasil.

### NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO

nrcfmachado@uem.br

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá  
Av. Colombo, 5.790. Jd. Universitário – Maringá – Paraná – Brasil.

**Resumo:** Sabe-se que o efluente de indústria têxtil é de difícil tratamento por meios tradicionais, pois além de possuir uma alta demanda química de oxigênio, é fortemente colorido e com alta toxicidade. Em função destas dificuldades, os processos de oxidação avançada (POAs), em particular a fotocatalise heterogênea, mostram-se métodos promissores para a remoção de poluentes orgânicos de efluentes têxteis. Neste trabalho aplicou-se a fotocatalise heterogênea no tratamento de efluente têxtil como uma etapa complementar ao tratamento tradicional. Para a fotocatalise, utilizou-se radiação artificial UV, potência de 250 W, durante 5h. Os catalisadores utilizados foram ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estes suportados em zeólita NaY comercial por impregnação úmida e precipitação respectivamente. A degradação fotocatalítica foi acompanhada por teste de toxicidade utilizando *Artemia salina*. O catalisador mais eficiente foi Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com a CL<sub>50</sub> > 200 mg/L, juntamente com 10% de ZnO/NaY e 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaY, porém o espaçamento entre as curvas do teste com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é maior, o que induz à elevação da CL<sub>50</sub>, indicando maior eficiência na eliminação da toxicidade do efluente industrial de indústria têxtil.

**Palavras-chave:** Fotocatalise, Toxicidade, Tratamento de Efluente, Efluente Têxtil.

## APPLICATION OF PHOTOCATALYSIS LIKE SECONDARY TREATMENT TO REDUCE TOXICITY OF THE TEXTILE EFFLUENT USING BIOASSAYS WITH *Artemia salina*

**Abstract:** It is known that the textile industry wastewater is difficult to treat using traditional methods, since as well as possessing a high chemical oxygen demand, is strongly colored and has a high toxicity. Due to these difficulties, advanced oxidation processes (AOPs), in particular, heterogeneous



*photocatalysis, shows as promising methods for the removal of organic pollutants from textile effluents. In this work heterogeneous photocatalysis was applied to the treatment of textile effluent as a complementary step of the traditional treatment. For photocatalysis, was used artificial UV radiation, with a 250 W power for 5 h. The catalysts used were ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and these were supported on commercial zeolite NaY by wet impregnation and precipitation respectively. The photocatalytic degradation was followed by a toxicity test using Artemia Salina. The most efficient catalyst was Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with LC50 > 200 mg/L, along with 10% of ZnO/NaY and 10% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaY, however the spacing between the test curves with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is higher, which leads to elevated LC50, indicating greater efficiency in the elimination of textile industry industrial effluent toxicity.*

**Keywords:** photocatalysis, toxicity, effluent treatment, textile effluent

## 1. INTRODUÇÃO

O Setor Têxtil e de Confecção Brasileiro tem destaque no cenário mundial, não apenas por seu profissionalismo, criatividade e tecnologia, mas também pelas dimensões de seu parque têxtil (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção). Além disso, as indústrias têxteis são caracterizadas pela grande geração de efluentes, pois para tratar 1 kg de fibra de algodão necessita-se de 80 a 100 L de água (KRITIKOS et al., 2007), os quais apresentam grande carga tóxica que, quando não tratados corretamente, podem causar muitos problemas ambientais.

Os principais problemas ambientais da indústria têxtil e de tingimento, estão relacionados com a utilização de azo-corantes. Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível (400 a 760 nm). São compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, em condições de processos pré-estabelecidos (ZOLLINGER, 1991).

A grande maioria das indústrias têxteis utilizam técnicas baseadas em métodos físico-químicos seguidos de processo biológico para tratar seus efluentes. Estes métodos, porém, tem como desvantagem a necessidade de requerer outros métodos subsequentes para tratar os resíduos gerados, ou ainda, se mostrarem ineficientes para a completa remoção de cor e degradação de compostos tóxicos (LEDAKOWICZ et al., 2000; GUARATINI & ZANONI, 2000). A fotocatalise heterogênea, dentre outras técnicas, é estudada atualmente como um tratamento complementar por ser capaz de mineralizar materiais que não são eliminados pelos processos tradicionais (FERNANDES-MACHADO, 2005) sendo assim capaz de reduzir a toxicidade.

As vantagens dos POAs estão no fato destes serem processos realizados à temperatura ambiente que utilizam energia luminosa para produzir intermediários altamente reativos e de elevado potencial de oxidação ou redução, que então atacam e destroem os compostos contaminantes. Os POAs envolvem a geração de quantidades significativas de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), um forte agente oxidativo ativo, que promove total mineralização dos compostos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais minerais (ALINSAFI et al., 2007; CUZZOLA et al., 2002). Devido à sua alta reatividade ( $E_0 = 2,8 \text{ eV}$ ), os radicais hidroxilas podem agir com uma variedade de classes de compostos promovendo sua mineralização (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

O objetivo do trabalho foi o estudo da atividade e cinética dos catalisadores na fotodegradação para redução da toxicidade do efluente têxtil após seu tratamento tradicional baseado em métodos físico-químicos como coagulação, floculação e flotação com ensaios biológicos utilizando *Artemia salina*.



## 2. METODOLOGIA

Os catalisadores utilizados foram preparados e sintetizados antes da fotocatalise. Quanto ao efluente, foi filtrado antes do teste fotocatalítico e das avaliações de toxicidade.

### 2.1. Preparo dos catalisadores

No preparo dos catalisadores com óxido de zinco foi utilizado ZnO comercial suportado na zeólita NaY por deposição do óxido disperso na zeólita na proporção de 10%. Foi utilizado rotaevaporador para secagem lenta sobre o suporte em seguida colocado em estufa à 70°C por 12 h para remoção final da umidade. ZnO comercial também foi utilizado puro, mássico, nos testes fotocatalíticos.

Já os catalisadores com pentóxido de nióbio mássico e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportado em NaY, também na proporção de 10%, foram preparados por precipitação do sal de Oxiniobato de Amônia com NaOH até o pH de 10, então mistura foi posta em descanso por 24 h sendo filtrada, lavada com água deionizada e em seguida seca em estufa a 105°C por 12h.

Os catalisadores foram pelletizados, calcinados a 500°C/5 h, granulados e selecionado entre 0,85 e 1,00 mm.

### 2.2. Preparo do efluente

O efluente, coletado no final do tratamento físico-químico de uma lavanderia, é conduzido à filtração rápida com papel filtro em funil de buchner e kitassato para remoção de pequenos flocos formados por fibras de jeans que não se sedimentou e após os testes fotocatalíticos, as amostras foram filtradas em membranas de 0,22 µm para remoção do catalisador.

### 2.3. Testes fotocatalíticos

O reator fotocatalítico utilizado neste experimento era composto de agitador magnético tipo placa, quatro recipientes com capacidade de 0,6 L cada para armazenar 0,5 L do efluente, lâmpada de 250 W, sem bulbo para garantir irradiação na região UV, e um sistema de refrigeração que mantinha a temperatura da solução em torno dos 25°C.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com 500 mg/L de concentração de catalisador. Inicialmente a solução ficou em contato com o catalisador no escuro sob agitação por 1 h, para uma possível adsorção dos contaminantes no catalisador, seguida de 5 h de irradiação para atividade fotocatalítica. As amostras foram retiradas a cada hora e levadas a um refrigerador até que fossem realizadas as devidas avaliações.

### 2.4. Teste de toxicidade

Para verificar a redução da toxicidade do efluente, após os testes fotocatalíticos, foi utilizada a metodologia que aplica *A. salina*, um bioindicador (RODRIGUES et al., 2004; NUNES et al., 2006), que possibilita a determinação da concentração letal para 50% da população (CL<sub>50</sub>) (MOREIRA, 2002). Quanto maior a concentração letal, menor a toxicidade.

A solução para eclosão dos cistos de *A. salina* foi preparada com a solubilização de 40 g de sal marinho em 2 L de água tratada, esta foi aerada por 24 h, então foram colocados os cistos para eclosão. Após 48 h, foram coletadas e contadas 10 larvas de *A. salina* para cada tubo de ensaio, contendo volumes da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60 µL), para uma curva controle da toxicidade, e volumes da solução salina das mostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2 mL) para a curva de CL<sub>50</sub>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução da toxicidade do efluente foi avaliada com aplicação dos náuplios de *A. salina* na amostra do efluente tratado com o sistema tradicional (físico-químico) e nas amostras do efluente submetido a testes de fotocatalise com os catalisadores descritos anteriormente. O resultado da análise é expresso em função da  $CL_{50}$  a partir do gráfico de Reed-Muench (MOREIRA, 2002) sendo que, quanto maior a concentração da  $CL_{50}$ , menos tóxico é o efluente (RODRIGUES et al., 2004).

O teste de toxicidade foi realizado em amostras do efluente após os diversos experimentos. Além dos catalisadores preparados, ZnO, 10%ZnO/NaY, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaY, foram realizados experimentos sem catalisador (fotólise) e com o TiO<sub>2</sub> P-25 da Evonik.

O teste feito com dicromato de potássio (referência tóxica, ou seja controle) apresentou uma  $CL_{50}$  igual a 1,45 do Log da concentração como pode ser visto da Figura 1, que corresponde a uma concentração de 29,51 mg/L, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Concentração letal média ( $CL_{50}$ ) obtida em cada amostra, antes e depois da fotodegradação.

Amostras	Concentração letal ( $CL_{50}$ ) (mg/L)
Dicromato de potássio	29,51
Efluente tratado (ET)	158,48
ET após fotocatalise com ZnO	147,91
ET após fotocatalise com 10%ZnO/NaY	> 200*
ET após fotocatalise com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	> 200*
ET após fotocatalise com 10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	> 200*
ET após fotocatalise com TiO <sub>2</sub> P-25	> 200*
ET após fotólise	186,21

\* Não tóxica

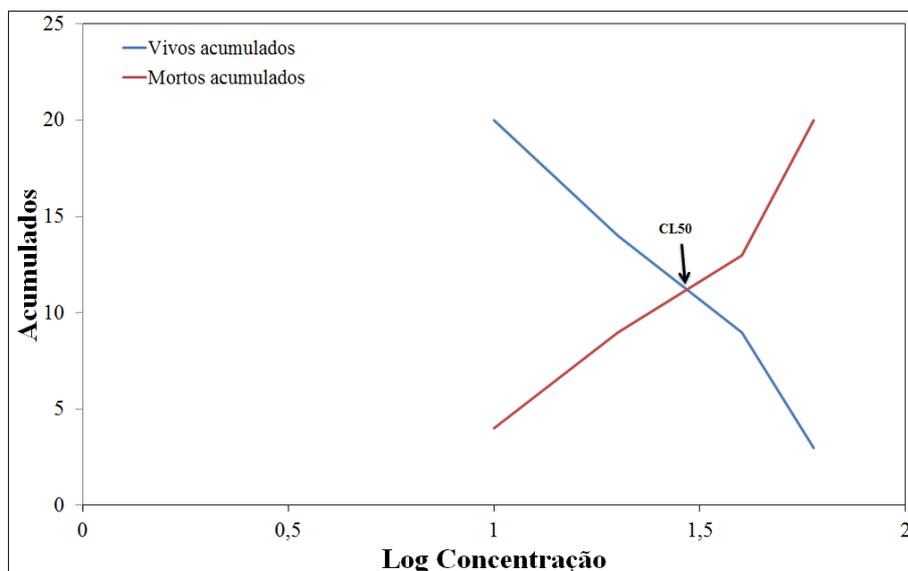


Figura 1. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do dicromato de potássio.

O efluente têxtil coletado no final do tratamento físico-químico apresentou uma  $CL_{50}$  de 158,48 mg/L. Como pode ser visto na Figura 2, o ponto de cruzamento das duas curvas está marcado em 2,2 do Log da concentração.

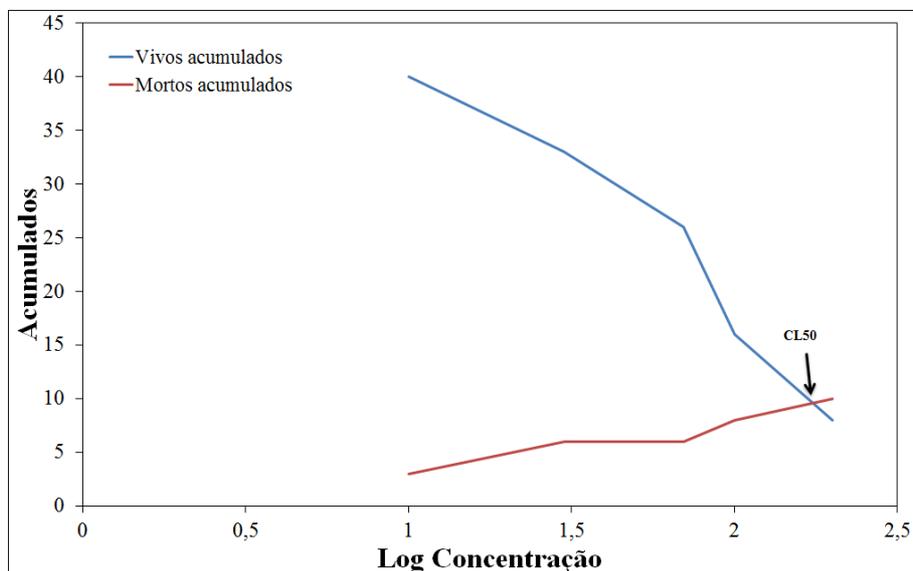


Figura 2. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado por processo físico-químico.

Na Figura 3 é possível ver que o ponto de encontro das duas curvas estão em 2,17 do Log da concentração, o que determina um  $CL_{50}$  de 147,91 mg/L. Portanto o teste fotocatalítico com ZnO comercial mostra uma redução da  $CL_{50}$  quando comparada com o efluente sem tratamento fotocatalítico, sendo assim, esta amostra apresenta uma toxicidade mais elevada após o teste fotocatalítico, mostrando que os intermediários gerados são mais tóxicos que os compostos que constituem o efluente.

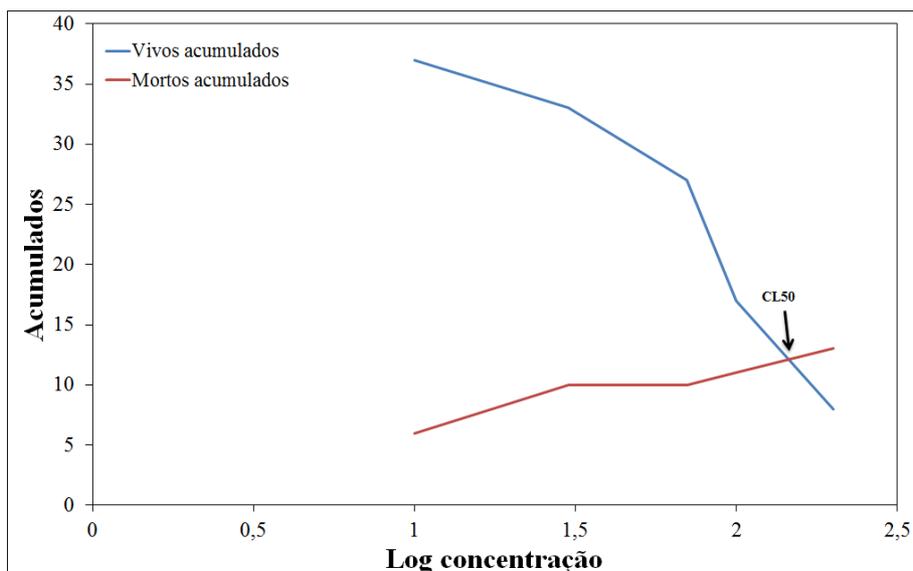


Figura 3. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotocatalise com ZnO comercial.

O teste fotocatalítico com 10%ZnO/NaY não tem a  $CL_{50}$  apontada na Figura 4, portanto o Log da concentração é maior que 2,3. Sendo assim, o resultado da toxicidade é maior que 200 mg/L. Esse resultado indica um efluente não tóxico após a fotodegradação.

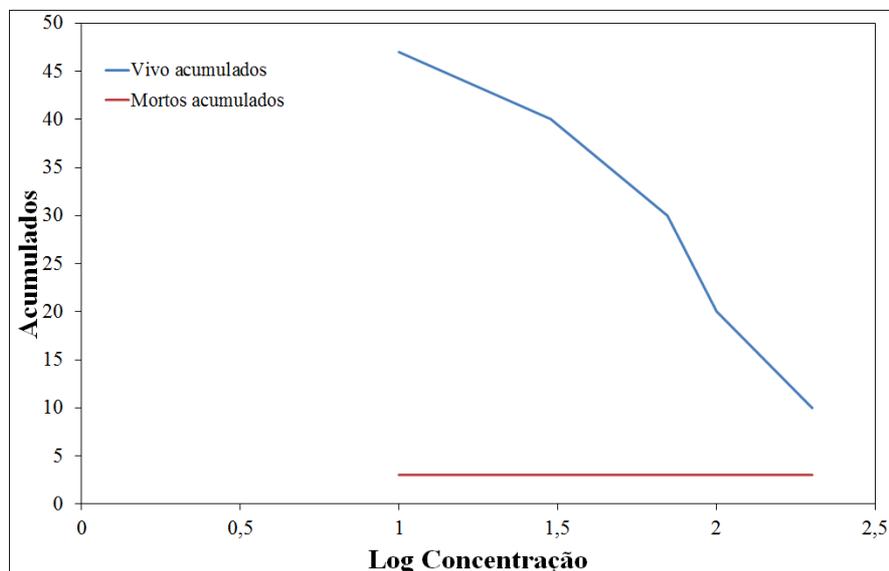


Figura 4. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotocatalise com 10%ZnO/NaY.

Na Figura 5, é possível ver também que não há um cruzamento das curvas, portanto não apresenta uma  $CL_{50}$  ( $> 200$  mg/L) dentro das concentrações avaliadas, assim como na Figura 4. Porém o espaço entre as curvas da Figura 5, teste fotocatalítico com  $Nb_2O_5$ , apresenta maior espaçamento que entre as curvas da Figura 4, portanto uma maior facilidade em eliminar a toxicidade do efluente.

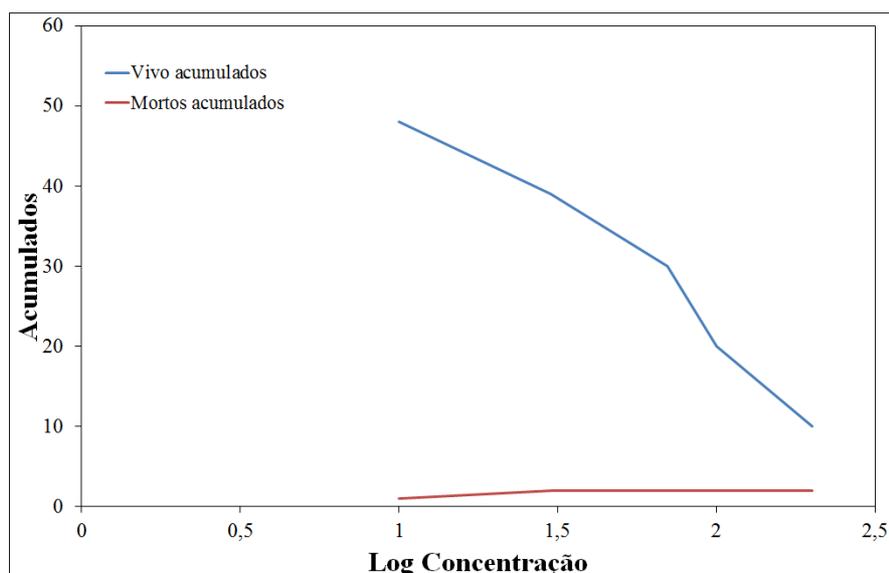


Figura 5. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotocatalise com  $Nb_2O_5$ .

Na Figura 6, pode-se observar que não há cruzamento entre as curvas ( $CL_{50} > 200$  mg/L) para o teste feito com 10% $Nb_2O_5/NaY$ . Porém é possível ver que a toxicidade é maior que nos dois testes apresentados anteriormente (10% $ZnO/NaY$  e  $Nb_2O_5$  puro).

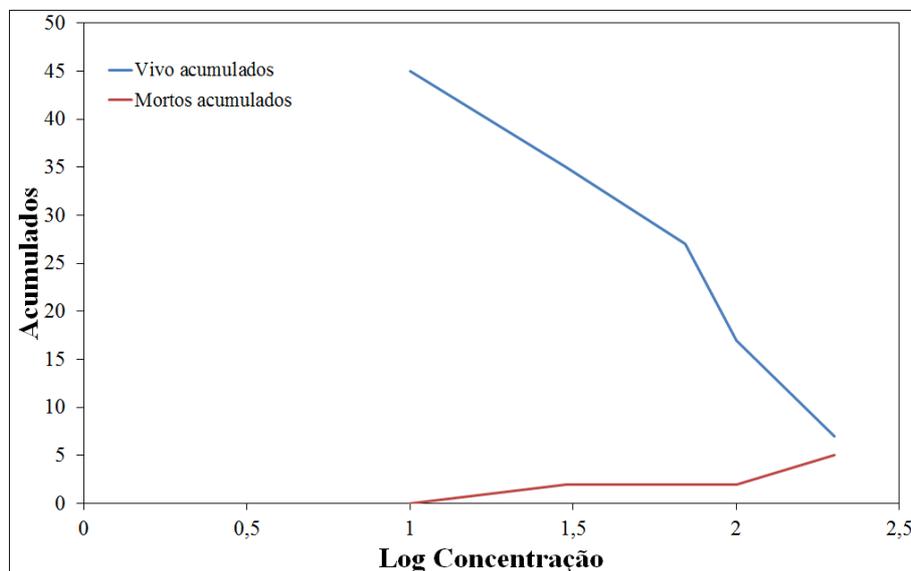


Figura 6. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotocatalise com 10%  $Nb_2O_5/NaY$ .

A Figura 7 apresenta as curvas do teste fotocatalítico com o catalisador comercial P25, cujo teste também oculta a  $CL_{50}$ , portanto a toxicidade é maior que 200 mg/L. O teste apresentado na Figura 6 mesmo sem a  $CL_{50}$  apresentada é mais tóxico que o teste da Figura 7, considerando o intervalo entre as duas curvas.

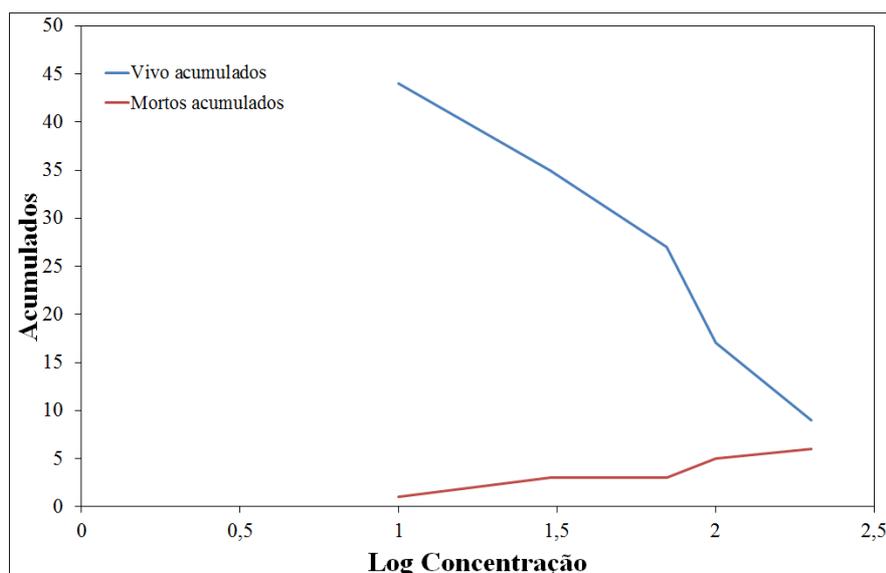


Figura 7. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotocatalise com  $TiO_2$  P-25.

O teste com o efluente submetido à fotólise também apresenta um pequeno aumento da  $CL_{50}$ . Com isso é possível ver a atividade de degradação utilizando somente a lâmpada sem o bulbo. O cruzamento das curvas se encontra em 2,27 no Log da concentração, o que representa 186,21 mg/L.

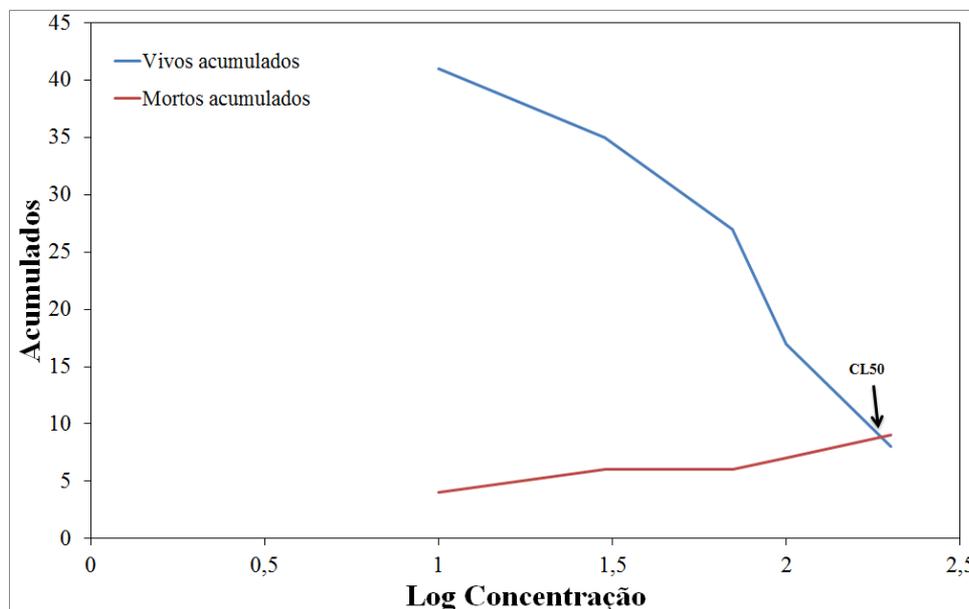


Figura 8. Gráfico da quantidade de *Artemia salina* de mortos e vivos acumulados em função do Log da concentração do efluente tratado após a fotólise.

Os testes apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7, apresentam uma concentração letal maior que 200 mg/L (a maior concentração utilizada nos ensaios de toxicidade com *A. salina*). Porém o teste fotocatalítico com  $Nb_2O_5$  (Figura 5) apresenta maior redução da toxicidade, visto que as curvas de mortos e vivos acumulados estão mais distantes.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sintetização e preparação dos catalisadores resultaram em três fotocatalisadores com atividade fotocatalítica comprovada, nas proporções de 10%ZnO/NaY,  $Nb_2O_5$  e 10% $Nb_2O_5$ /NaY. Estes apresentaram uma forte atividade na redução da toxicidade do efluente que foi tratado anteriormente em estação operada por processos físico-químicos. O fotocatalisador  $Nb_2O_5$ , obteve o melhor desempenho, gerando um efluente sem toxicidade, sendo um catalisador promissor para aplicação em processos fotocatalíticos para pós-tratamento de efluentes de indústria têxtil.

#### Agradecimentos

#### REFERÊNCIAS

ALINSAFI, A.; EVENOU, F.; ABDULKARIM, E. M.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NEJMEDDINE, A. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 2007, 74: 439-445.

Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: [www.abit.org.br](http://www.abit.org.br). Acesso em: 18 abril 2015.



CUZZOLA, A., BERNINI, M., SALVADORI, P., A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzenesulphonic acids by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36: 213-237.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C., SANTANA, V.S., Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 595–601.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 2000, 23(1): 71-78.

KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic degradation of reactive Black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Research*. 41 (10), pp. 2236-2246, 2007.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*, 2000, 89: 175-184.

MOREIRA, R. F. P. M. Avaliação da toxicidade de efluentes industriais utilizando bioensaios com *Artemia salina*, *Procedimentos de Análise do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos*, UFSC, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, 1998, 21(1): 69-72.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; STAPPEN, G. V. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing (Review). *Environmental Pollution* 144, pp. 453-462, 2006.

RODRIGUES, A. G.; CAETANO, G. G. I.; BORGES, M. B.; SANTOS, C. A.; CARDOSO, G. S. Toxicidade por *Microcystis* em Goiás: estudos dos efeitos tóxicos em camundongos e *Artemias salinas*. *Revista da Universidade Católica de Goiás* 31 (9), pp.1595-1606, 2004.

ZOLLINGER, H. R. *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley -VCH: Weinheim, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, 1991.