



**Reutilização de resíduos sólidos têxteis como suporte para
fotocatalisadores para o tratamento efluentes contendo corantes**

Jaqueline Elisabete Campelo Savoia

Mestranda, UTFPR, Brazil.
savoia.jaqueline@gmail.com

Rubiane Ganascim Marques

Professora Doutora, UTFPR, Brazil.
rubianegm@gmail.com

Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro

Professora Doutora, UTFPR, Brazil.
valquiria@utfpr.edu.br

RESUMO

Os processos industriais têxteis geram grandes volumes de resíduos durante todo o processo produtivo, desses, grande quantidade dos resíduos sólidos não são reaproveitados e/ou reciclados sendo descartados de forma irregular. Além dos resíduos sólidos, também são gerados os efluentes provenientes das etapas do beneficiamento/acabamento têxtil, os quais apresentam difícil degradação devido a presença de contaminantes complexos e recalcitrantes. Esses efluentes possuem contaminantes como os corantes, e auxiliares de tingimento que têm difícil degradação quando tratados por métodos convencionais; uma alternativa para solucionar os problemas é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs). A fotocatalise heterogênea, é um POA que utiliza radiação ultravioleta na presença de um catalisador para gerar radicais hidroxila capazes de degradar compostos, incluindo os corantes têxteis. A fotocatalise é um método promissor para ser aplicado industrialmente, porém, um fator impeditivo é a recuperação do catalisador em meio líquido. Faz-se necessário buscar diferentes tipos de suporte para a imobilização desses catalisadores. Considerando a quantidade de resíduos sólidos gerados nas indústrias têxteis, propõe-se o uso de retalhos de tecido como suporte, trazendo benefícios na reutilização e facilitando o processo fotocatalítico. O presente trabalho apresenta a imobilização de catalisadores (TiO_2 / CeO_2), em retalhos de tecidos sintéticos utilizando um soprador industrial, aplicado à fotocatalise heterogênea, na promoção de uma solução eficiente e sustentável para a remoção de corantes. Foram avaliados os efeitos da impregnação em diferentes retalhos de tecido, variando o pH, e obtendo resultados positivos para a fotocatalise do corante comercial azul royal TIAFIX MER em 60% de remoção de cor, viabilizando o uso do catalisador imobilizado sem a necessidade dos processos de separação.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados. Fotocatalise. Imobilização. Tecido.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a UNIDO - United Nations Industrial Development Organization, o Brasil é considerado o 5º maior mercado têxtil do mundo, com uma produção que chega a 13 bilhões de dólares (ABIT, 2019). As indústrias têxteis de confecção e vestuário possuem alta geração de resíduos; em 2020, foram responsáveis pela geração de 4,45 milhões de toneladas de resíduos sólidos no Brasil (ABRELPE, 2020). O alto custo e a falta de gestão dos resíduos sólidos são fatores que limitam as indústrias têxteis a realizarem os processos corretos de descarte ou reciclagem. A ausência de gerenciamento de resíduos têxteis traz consequências ambientais, sociais e econômicas para a sociedade (RODRIGUES e HENKES, 2018).

O setor têxtil é responsável por uma grande parcela dos resíduos gerados no Brasil, devido ao ciclo produtivo curto, e as rápidas mudanças da moda, resulta um grande volume de resíduos sólidos, principalmente retalhos de tecido que são pouco reutilizados (SCHIMITT et al, 2019). A Lei Federal 12305, de agosto de 2010, visa gerenciar os resíduos sólidos e promover a destinação correta desses materiais. No entanto, apesar do avanço na legislação desde 2010, ainda não foram registradas iniciativas e programas efetivos para o encerramento da prática inadequada de descarte. Atualmente, aproximadamente 40% dos resíduos são destinados a aterros sanitários ou lixões (ABRELPE, 2020). A fim de reduzir os impactos ambientais, diversos estudos têm proposto a reutilização desses resíduos visando promover a valorização e o aumento da sustentabilidade na indústria (AMARAL, 2018).

As indústrias têxteis utilizam de corantes, que são complexos e de difícil degradação. No Brasil, o consumo de corantes atinge mais de 20 mil toneladas por ano. (KUNZ *et al.*, 2002). Faz-se necessário o desenvolvimento de novos processos e tecnologias capazes de reduzir os

danos causados ao meio ambiente, os processos oxidativos avançados são uma alternativa viável quando os processos convencionais não são suficientes. Um exemplo é a fotocatalise heterogênea, utilizada desde 1976, consiste em expor um catalisador ao resíduo e a radiação ultravioleta. A fotocatalise permite converter as estruturas complexas dos corantes, em compostos que possam ser biodegradados (GÁLVEZ, RODRÍGUEZ, e GASCA, 2001).

Porém como apontado, a fotocatalise apresenta alguns obstáculos como o custo do processo, a recuperação do catalisador, e a viabilidade de ampliação em escala industrial. Para superar alguns desses desafios, estudos envolvem o suporte de catalisadores, sendo proposto alternativas, como a utilização de TiO_2 com dopantes (COHA *et al.*, 2021). O dióxido de titânio é o catalisador mais utilizado para a fotocatalise devido às suas propriedades de semicondutor, aos níveis de energia não serem constantes e também por sua baixa toxicidade (SURI *et al.*, 1993). PAVASUPREE e colaboradores realizaram a síntese de catalisadores mistos de TiO_2 e CeO_2 utilizando o método sol-gel, e comprovaram a capacidade de absorção era maior na proporção 50% TiO_2 -50% CeO_2 aumentando a capacidade de degradação do catalisador em até 3 vezes (PAVASUPREE *et al.*, 2005).

O suporte de catalisadores para tratamento de efluentes promove melhora na capacidade de dispersão, estabilidade, além de facilitar a separação e reutilização do catalisador, minimizando os custos do processo fotocatalítico (ALI *et al.*, 2017). Nesse sentido a utilização de retalhos de poliéster é promissora, por ser um resíduo sólido, sem valor agregado, encontrado em grandes quantidades nas indústrias têxteis, muito utilizado pela sua alta resistência e elasticidade, é inerte e não poroso, possui propriedades específicas como a alta área superficial, baixa densidade e permeabilidade, o que permite o suporte catalítico para o meio filtrante de maneira eficiente e de menor degradação (DU *et al.*, 2020). O tecido de poliéster foi utilizado por Miashita e colaboradores para confeccionar argamassa para construção civil (Miashita *et al.*, 2020). Costa propõem a utilização de fibras têxteis para a síntese de carvão ativado, que aplicado aos processos de adsorção resulta na remoção de corantes até em 75% (Costa, 2020).

A imobilização de catalisadores tem sido estudada para diversos materiais, como vidro, plasma, cerâmica, buscando por um material estável de superfície porosa, inerte, e de baixo custo. Abid e pesquisadores, utilizaram processo de sol-gel não hidrolítico e tratamento hidrotérmico para sintetizar TiO_2 em retalhos têxteis de algodão, onde verificaram que ocorre a cristalização do dióxido de Titânio em temperaturas inferior a 350 °C, e com a adição de dopante metal foi solucionada, e pode ser aplicada na degradação por fotocatalise do corante Remazol Blue R. (Abid, *et al.*, 2016).

2 OBJETIVO

Desenvolver um fotocatalisador suportado em resíduo têxtil, encontrando uma alternativa pra seu reuso. Verificar a eficiência do material sintetizado para o tratamento de efluente sintético contendo corante.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese do catalisador

Para o presente estudo, foram sintetizados catalisadores de Ce/TiO₂ na proporção de 0,5% do dopante em dióxido de titânio. As soluções foram feitas com os sais precursores de nitrato de amônio cérico.

A solução precursora foi adicionada ao TiO₂ (Evonix) e com o auxílio de ultrassom sonicada por 10 minutos, em seguida a suspensão foi levado á estufa a 75°C por 12 horas para secar, e calcinada utilizando a mufla a 450°C por 4 horas.

3.2 Preparo do suporte

Para a realização do suporte, os tecidos, foram obtidos nas indústrias têxteis da cidade de Apucarana, a composição contém poliéster (preto) e também tecido de garrafa PET (branco).

Para garantir a ligação entre o tecido e o catalisador foi utilizado um soprador industrial de dois estágios, o primeiro a 450°C por 10 minutos e o segundo estágio atingindo a temperatura de 900°C por 2 minutos, em seguida deixou-se o tecido descansar por uma hora para estabilizar a temperatura.

Os tecidos foram redimensionados em 10cm x 6cm de acordo com o tamanho do reator e armazenados.

3.3 Teste fotocatalítico

Para verificar a fotoatividade dos cateteres sintetizados na degradação dos corantes reativos, foi utilizada uma solução de 0,01 mgL⁻¹ de corante azul de metileno. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator de bancada, do tipo batelada fotorreator com 4 lâmpadas ultravioleta, totalizando 60 W, e 15 pontos de agitação magnética, instalado no laboratório do Grupo de Estudos em Tecnologias Ambientais (GETECA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campos de Apucarana.

Foram utilizados béqueres com volume de 250 mL, os testes foram realizados em triplicata para o suporte em tecido de poliéster branco e também para o suporte em tecido preto. O tempo total de reação foi de 120 minutos, retirando amostras de 10 mL de 10 20 30 50 60 minutos, respeitando a capacidade de retirar até 20% da amostra, para garantir que tenham as mesmas condições de reação durante o processo fotocatalítico.

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS, por meio de remoção de cor, a curva padrão para o corante azul de metileno determina o espectro de absorbância, para a faixa de comprimento de onda de 230-740 nanômetros. para cada uma das amostras, em triplicata, e determinou o comprimento de onda de máxima absorção para calcular a degradação do corante reativo.

3.4 Ajuste de pH zero

Para o ajuste de pH preparou-se uma solução de NaCl 0,1 molar, adicionou 0,05 g do retalho e ajustou o pH inicial da solução na presença do suporte de tecido contendo catalisador impregnado cujo pH inicial = 3,93. Foi corrigido os pHs para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 com auxílio de

solução de HCl e NaOH 0,01 e 0,1 molar.

Anotou-se todos os pHs referente a cada amostra e colocado no escuro em agitação por 24 horas. Posterior mediu-se os pH finais das soluções para a determinação do pH zero.

3.5 Teste degradação utilizando efluente industrial

Utilizando o corante comercial azul royal TIAFIX MER 100% da Aupicor Química, da classe de corantes reativos, preparou-se uma solução de 0,01 gL⁻¹. O catalisador suportado em tecido preto obteve resultados aparentemente melhores para os testes utilizando o azul de metileno, devido a isso, realizou-se o teste comercial apenas para o tecido preto. Pesou-se as massas iniciais 3,9848 gramas e de 3,227 gramas, do tecido impregnado já considerando o tamanho do reator para béqueres de 250 mL.

Foram colocados no reator do tipo batelada as amostras em duplicata, mantidas no escuro em agitação para realizar o teste de adsorção, o pH inicial medido em 6,13.

Realizou-se o teste de fotocatalise para a solução contendo corante comercial a 0,01 molar utilizando o reator em batelada em agitação na presença de luz ultravioleta medindo a absorbância no tempo 0 e no tempo 120 minutos.

Realizou-se o teste fotocatalítico na presença do catalisador impregnado utilizando os pHs de 5, 6 e 10.

As amostras foram lidas em espectrofotometro UV-Vis para a faixa de comprimento de onda de 230-740 nanômetros.

4. RESULTADOS

Inicialmente, foi realizado um teste de adsorção utilizando uma amostra de tecido (preto e branco) sem catalisador para observar o comportamento do tecido em relação ao corante. Observou-se que os resultados espectrométricos permaneceram constantes em 0,82 nm para os tempos de 0 a 60 minutos, o tecido branco apresentou-se levemente azulado e o tecido preto não apresentou mudança de cor.

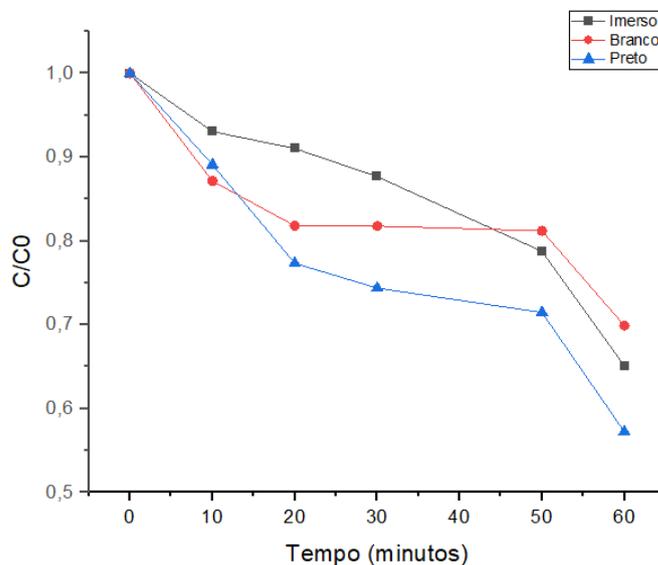
4.1 Teste utilizando azul de metileno

O teste fotocatalítico foi realizado no corante utilizando o suporte Ce/TiO₂ sobre o tecido preto em triplicata, a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS, a fotocatalise atingiu percentual de remoção de 52,7% para 60 minutos de reação. Não houve desprendimento aparente do catalisador, não havendo necessidade de filtração.

Para o teste fotocatalítico realizado com o catalisador Ce/TiO₂ suportado no tecido branco, verificou-se pelas leituras que havia turbidez nas amostras, confirmando um desprendimento do catalisador na solução. Foi constatado que a atividade fotocatalítica atingiu 30,8% com 60 minutos de reação.

Os testes foram comparados com o resultado obtido do catalisador Ce/TiO₂ imerso em solução de azul de metileno, nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos anteriores, os dados estão exemplificados na figura 1.

Figura 1 - Fotodegradação do azul de metileno



Fonte: autoria própria.

De acordo com os resultados observados, o suporte para o tecido preto apresentou melhores resultados para a degradação do corante reativo, do que o tecido branco, pelas propriedades da luz ultravioleta tem-se a radiação eletromagnética nos comprimentos de onda de 200 a 400 nm, a coloração preta absorve totalmente a luz e calor favorecendo o formação de radical, enquanto a cor branca tem propriedades de reflexão da luz. Devido às condições do reator, que não deve operado com capacidade inferior a 10%, não foi viável continuar o tempo de reação.

O catalisador de dióxido de titânio e cério apresentou atividade fotocatalítica onde foi observada a degradação do corante em todos os testes. A impregnação dos catalisadores no tecido facilitou o processo fotocatalítico, devido ao fato de não ser necessário os processos de filtração e centrifugação. No entanto, no tecido branco, apesar de obter resultados positivos para fotocatalise, o catalisador se desprende, causando turbidez.

A Figura 2 apresenta os tecidos utilizados nos testes fotocatalíticos, e ao final do teste constatou-se que o tecido branco mudou de cor, ficando levemente azulado. A figura 3 apresenta o efluente de azul de metileno após 60 minutos de reação.

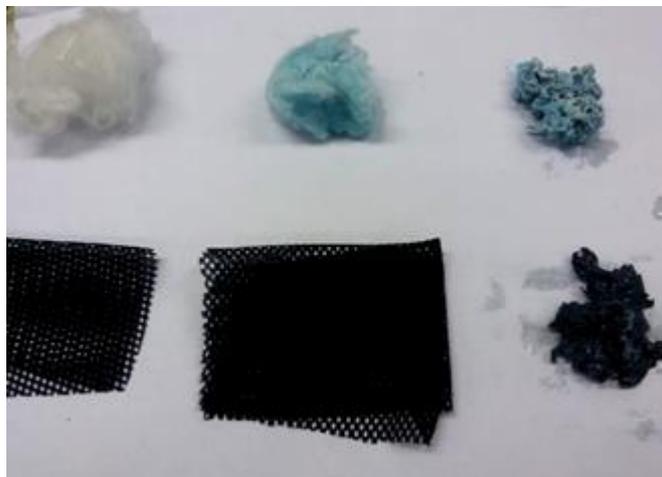


Figura 3 - Amostras corante azul de metileno para 60 minutos

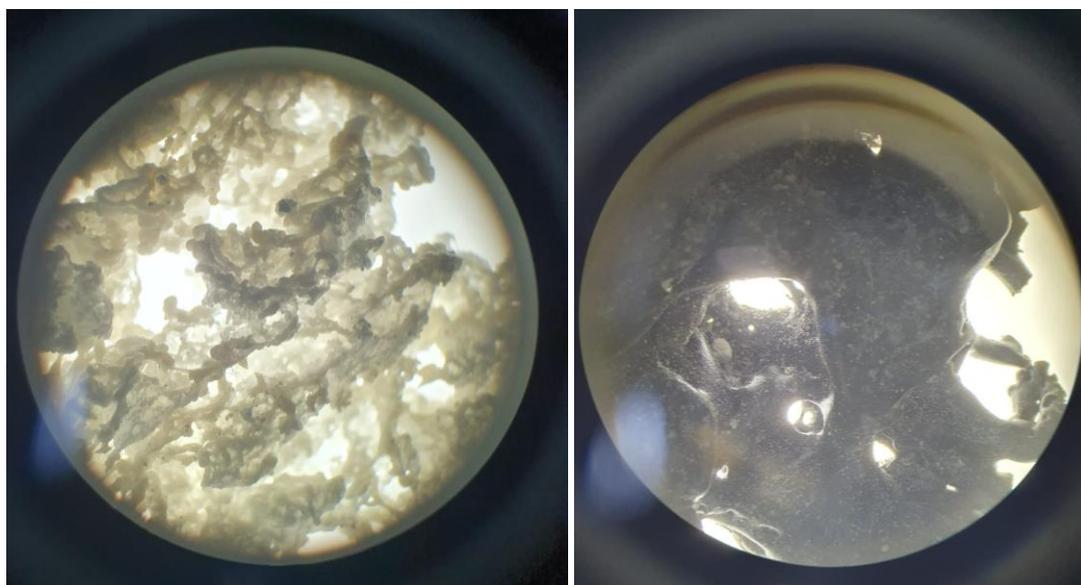


Fonte: autoria própria.

Observa-se pela figura 3, da direita para a esquerda, a amostra do tecido branco, a amostra inicial da solução corante sem o tratamento, e a amostra do tecido preto após 60 min de fotocatalise. Conforme analisado por espectrofotometria a amostra do tecido branco resultou visivelmente mais turva que a amostra inicial, a amostra em que se utilizou do tratamento fotocatalítico com o catalisador suportado usando tecido preto é visivelmente a mais clara em relação as outras e não demonstra turbidez. Obtendo-se então a confirmação de que o suporte do catalisador realizado no tecido preto foi o de maior eficiência na remoção do corante.

A figura 4 apresenta a fotografia dos tecidos branco e preto utilizando o microscópio, é possível verificar a deposição do catalisador nas fibras dos tecidos.

Figura 4 - Imagem microscopia do tecido impregnado branco e do tecido preto respectivamente.



Fonte: autoria própria.

Devido aos bons resultados fotocatalíticos para o tecido preto, decidiu-se seguir com o mesmo para o teste utilizando corante comercial.

4.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH é um parâmetro capaz de modificar as propriedades de carga do catalisador e do corante, por esse motivo é importante verificar o pcz do efluente. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos de pH inicial e pH final para o teste de carga nula.

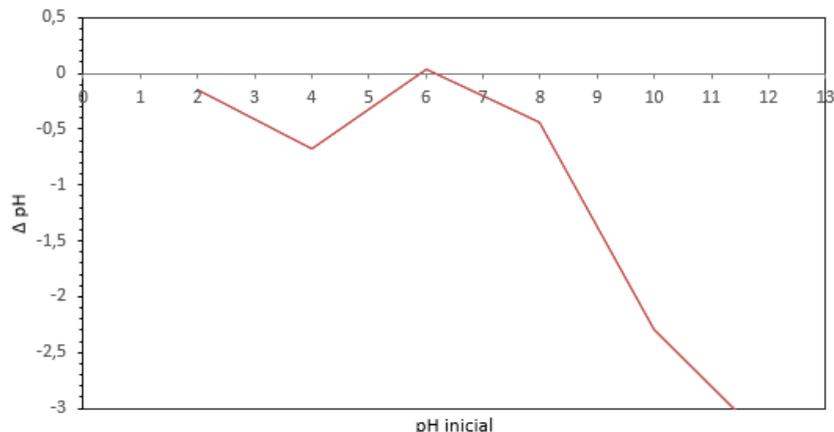
Tabela 1: Resultados do teste pH_{pcz}

pH inicial	pH final
2	1,85
4	3,33
6	6,03
8	7,56
10	7,7
12	8,69

Fonte: Elaborado pelos autores.

O PCZ corresponde ao ponto que o pH se mantém constante após o equilíbrio, a figura 5 mostra a curva de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

Figura 5 – Ponto de carga zero (PCZ)



Fonte: autoria própria.

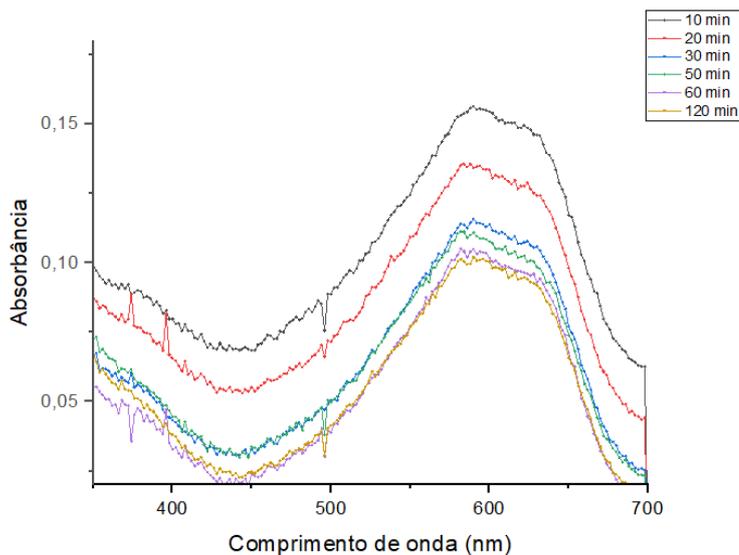
Na figura 5 pode-se perceber o valor do ponto de carga nula foi próximo do pH 6.

4.3 Teste utilizando efluente comercial

Novamente iniciou-se com o teste de adsorção utilizando uma amostra de tecido para observar o comportamento do tecido em relação ao corante. Observou-se que os resultados espectrométricos permaneceram constantes em 0,23 nm para os tempos de 0 a 120 minutos.

A Figura 6 representa o espectro de absorção do corante conforme os tempos de irradiação ultravioleta na presença do catalisador suportado, conforme o tempo aumenta a porcentagem de remoção do corante.

Figura 6 – Efeito do tempo de irradiação do corante na presença do catalisador.

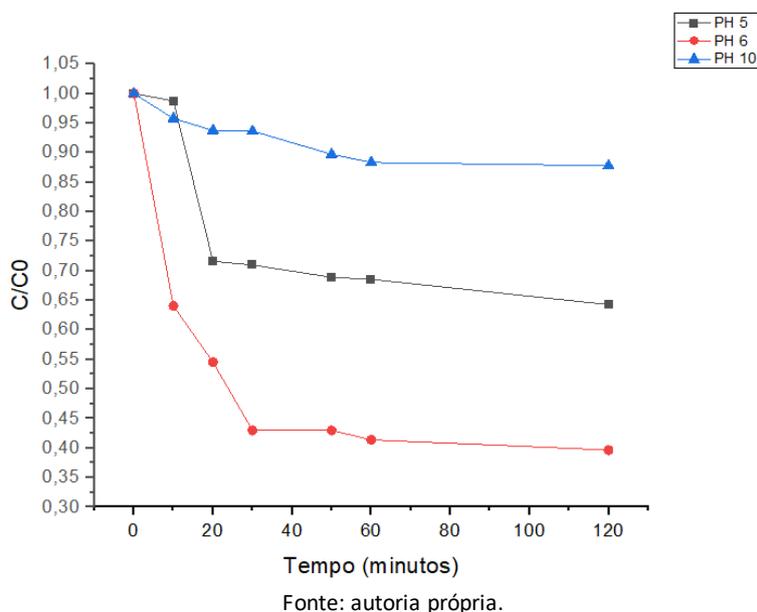


Fonte: autoria própria.

Realizou-se o teste com efluente comercial para o suporte com o catalisador Ce/TiO₂ no

tecido preto, foi determinado o pH em 6 conforme o ponto de carga zero, e também e variou o pH para 5 e 10, verificou-se pelas leituras a atividade fotocatalitica conforme a figura 7.

Figura 7- Fotodegradação efluente comercial



As amostras foram lidas em duplicatas, e para o pH 6 atingiu um índice de remoção de 60,1% para o pH 5, ligeiramente mais ácido atingiu a porcentagem de remoção de 35,7% e para o PH 10 em meio básico a remoção obtida foi de 12,2%.

Confirmando a capacidade fotocatalítica para o efluente comercial.

5 CONCLUSÕES

A imobilização dos catalisadores em retalhos de tecidos de poliéster, possibilitou o seu uso em processo fotocatalítico para remoção de cor. Obteve-se resultados positivos para a degradação do corante reativo, e possibilidade de recuperação do catalisador. As etapas de separação entre efluente e catalisador não se fizeram necessárias, facilitando tanto no tempo operacional quanto no custo operacional desejado. O suporte em retalhos de tecidos têxteis alcançam resultados ainda melhores com tempos de reação mais longos, possibilitando o processo de fotocatalise para o tratamento de efluentes têxteis.

REFERENCIAL

ABID, M.; BOUATTOUR, S.; CONCEIÇÃO, D. S.; FERRARIA, A. M.; FERREIRA, L. F. V.; REGO, A. M. B.; VILAR, M. R.; BOUFI, S., Hybrid cotton-anatase prepared under mild conditions with high photocatalytic activity under sunlight. **RSC Advances**, 6, 957-969 (2016).

AMARAL, M. C. et al. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: case study and considerations concerning the circular economy. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 25, n. 3, p. 431-443, set. 2018.

ALI, F., KHAN, S.B., KAMAL, T., ALAMRY, K.A., ASIRI, A.M., SOBAHI, T.R.A. **Chitosan coated cotton cloth supported zero-valent nanoparticles**: Simple but economically viable, efficient and easily retrievable catalysts. *Sci Rep* 7, 16957 (2017).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - ABIT. **O Setor Têxtil e de Confecção e os Desafios da Sustentabilidade**. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020**. São Paulo, p. 1-51, 2020.

COHA, M., FARINELLI G., TIRAFERRI A., MINELLA M., VIONE D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, **Chemical Engineering Journal**. Elsevier B.V., 414, pp. 2021.

COSTA, J. G. B.. **Carvão Ativado a Partir de Resíduo Têxtil**: Síntese, Caracterização e Aplicação na Remoção de Corante Reativo em Efluente Sintético. Rio Grande do Norte, 2020.

DU, J., ZHANG B., Li J., LAI B., Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review, *Chinese Chemical Letters*. **Chinese Chemical Society**, 31, pp. 2575–2582. 2020 doi: 10.1016/j.ccllet.2020.07.050

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ S. M.; GASCA C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: **Cyted Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea**, 2001.

KUNZ, Airton et al. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p.78-82, jun. 2002.

MIASHITA, A.S.; JABUR, A.S.; RIBEIRO V.S.; TESSARI R.K.; Avaliação da capacidade de substituição parcial de agregados graúdos por resíduos têxteis no concreto. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, São Paulo, v.12, n.1, p.240-250, Abr, 2020.

PAVASPREE Y.; SUZUKI, S.; PIVSA-ART, S.; YOSHIKAVA S.; Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-CeO₂ nanopowders respond to visible wavelength, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 128–134.

RODRIGUES, L. S.; HENKES, J. A. Gerenciamento de Resíduos Sólidos em uma Indústria Têxtil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 7, n. 1, p.700-745, 19 fev. 2018.

SCHMITT, F.; SILVA, D. M. da; BOHER, R. E. G.; SOUZA, E. L. de; BISOGNIN, R. P.; GUERRA, D. Gerenciamento de Resíduos Sólidos em uma Empresa de Confecção de Vestuário no Município de Três Passos/RS. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 21, n. 2, p. 1–13, 2019.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental. Research**, v.65, 1993.