



Águas Residuais de Tingimentos Têxteis por Processo Convencional e Após Tratamento e Reutilização: avaliação de parâmetros físico-químicos e de toxicidade

Camila Gomes Melo¹

Sueli Ivone Borrely²

Jorge Marcos Rosa³

Maria da Conceição Costa Pereira⁴

Reaproveitamento, Reutilização e Tratamento de Resíduos (líquidos)

Resumo

A indústria têxtil é destaque mundial, tanto por sua importância econômica, quanto pelas questões ambientais relacionadas à sua cadeia produtiva. As águas residuais provenientes de tingimentos com corantes reativos, possuem características complexas que comprometem os corpos d'água receptores e, conseqüentemente, a sobrevivência dos organismos aquáticos. Neste contexto, o estudo contemplou a realização de cinco tingimentos consecutivos, usando efluente tratado em cada etapa. Todos os tratamentos fotoquímicos obtiveram Decaimento Absorciométrico (D_A) acima de 90%, permitindo que o efluente fosse reaproveitado em novos tingimentos desde o primeiro até o último efluente tratado. No processo proposto, a taxa de Carbono Orgânico Total (COT) obtida após cinco tingimentos consecutivos com o efluente tratado foi de 34 mg L^{-1} , em comparação aos 435 mg L^{-1} do efluente obtido após cinco processos convencionais. A Salinidade do efluente final obtida pelo processo proposto foi de $2,34 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl, comparada a concentração de 25 g L^{-1} apresentada no efluente pelo processo convencional. O consumo médio de água para um tingimento de algodão de um quilograma, pelo processo proposto, foi de aproximadamente 24 litros, em comparação aos 70 litros consumidos pelo processo convencional. No entanto, o efluente tratado apresentou valores de toxicidade $< 6,25\%$ (CE50, com intervalo de confiança de 95%) contra $10,25\%$ do efluente bruto (sem tratamento). A concentração mediana, que causou a imobilidade dos organismos expostos, indicou a maior sensibilidade do microcrustáceo *Daphnia similis* ao efluente tratado.

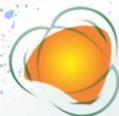
Palavras-chave: fotocatalise; efluente têxtil; corante reativo; toxicidade; reúso de água.

¹Aluna do Curso de doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia das Radiações, camila.gomes.melo@hotmail.com.

²Dr^a, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia das Radiações, sborrely@ipen.br.

³Prof. Dr., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia das Radiações, jotarosa@hotmail.com.

⁴Dr^a, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Tecnologia das Radiações, macoper@ipen.br.



INTRODUÇÃO

O corante reativo é o principal tipo de corante empregado no tingimento da fibra de algodão, no Brasil e no mundo (Rosa et al., 2021; Mahapatra, 2016). Ele contém um grupo reativo que forma uma ligação covalente com o polímero da fibra, que ocorre entre as moléculas de corante e o terminal – grupo OH (hidroxil) de fibras celulósicas ou entre as moléculas de corante e o grupo terminal –NH₂ (amino) de fibras de poliamida ou lã.

Os efluentes de processos têxteis são, frequentemente, caracterizados por um alto teor de corantes orgânicos dissolvidos, resultando em elevados valores de Demandas Químicas e Biológicas de Oxigênio (DQO e DBO) nos sistemas aquáticos receptores. Além disso, tingimentos com corante reativo geram efluentes considerados um grande problema ambiental nos países em desenvolvimento (Tkaczyk et al., 2020; Yusuf, 2018; Lykidou et al., 2017).

Métodos de tratamento têm sido estudados por pesquisadores de vários países, incluindo inúmeros tipos de tratamentos por fotocatalise. Como exemplo, Ben Younes et al. (2016) investigaram a capacidade do fungo *Trametes trogii* de descolorir corantes azo e triarilmetano na ausência de mediadores redox, e estudaram vários parâmetros físico-químicos para atingir a máxima descoloração do corante. Dias et al. (2016), avaliaram o uso de um catalisador à base de resíduo para Foto-Fenton heterogêneo de corante *Reactive Black 5* (RB 5), preparando o catalisador por deposição de vapor químico de etanol sobre um resíduo de lama vermelha. Semeraro et al. (2015), investigaram as interações entre dois corantes têxteis industriais em solução aquosa e uma série de diferentes ciclodextrinas comerciais à 25 °C, por medidas espectrofotométricas e eletroquímicas, para estudar a eficiência na remoção de cor de águas residuais têxteis reais, recuperar e reutilizar a água limpa e os corantes em outros processos industriais, que é o mesmo objetivo deste estudo.

Nanocompósitos de óxido de grafeno (OG) e dióxido de titânio (TiO₂) foram empregados por Kumaran et al. (2020), como catalisadores em fotocatalise para tratar águas residuais têxteis. Na área da radiação ionizante, Melo (2022) verificou a redução de cor e

Realização



Apoio





de toxicidade do efluente têxtil contendo o CI *Reactive Blue 21* após a aplicação de feixe de elétrons, por meio de um acelerador do tipo Dynamitron. A melhor remoção de cor por radiação foi de 70% e de redução de toxicidade foi de 63%, analisada com *Daphnia similis*, ambos com 7,5 kGy. Todos os fatores citados anteriormente, como consumo de água, tratamento de resíduos, fibra de algodão, corantes reativos e seus efluentes, foram decisivos para o desenvolvimento deste estudo.

Nesse sentido, o objetivo foi avaliar os parâmetros de cor, carbono orgânico total, salinidade, toxicidade aguda e consumo médio de água de tingimentos comparativos, realizados com efluente tratado por fotocatalise e efluente obtido por processo convencional de tingimento.

METODOLOGIA

Nos processos de alvejamento, foram utilizados metassilicato de sódio 98%, detergente não iônico, dispersante não iônico e enzima catalase; o peróxido de hidrogênio 50% foi utilizado nos processos de alvejamento e fotocatalise homogênea; o ácido sulfúrico 98% foi usado para correção de pH; oxalato de potássio e titânio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado para detectar resíduos de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) após processos de alvejamento e fotocatalise.

Nos processos de tingimento, foram utilizados tecidos 100% algodão, com gramatura de 180 g m^{-2} , 26 fios 20/1 Ne por cm na trama e 24 fios 30/1 Ne por cm na urdidura. Os corantes empregados foram o C.I. *Reactive Yellow 145*; C. I. *Reactive Red 239*, grupo azocromóforo, grupo reativo heterobifuncional do tipo VS + MCT, $1136,32 \text{ g mol}^{-1}$ e número de registro CAS 89157-03-9 (RR 239) e, C.I. *Reactive Black 5*, grupo cromóforo Azo, grupo reativo homobifuncional tipo VS + VS, $991,82 \text{ g mol}^{-1}$ e número de registro CAS 12225-25-1/17095-24-8 (RB 5); cloreto de sódio 98%, carbonato de sódio 98% e hidróxido de sódio 98%.

O processo de alvejamento foi executado em jigger (Jigger Mathis), em amostras de 100 g de tecido, numa relação de banho 1:10. O quantitativo de insumos utilizados foi

Realização



Apoio





de 1,0 g L⁻¹ de detergente; 1,0 g L⁻¹ de dispersante e 0,5 g L⁻¹ de metassilicato de sódio (Na₂SiO₃). O substrato foi tratado por 30 min à 95 °C. Em seguida, o banho foi resfriado a 55 °C e o pH foi ajustado para 6,5. Após 5 min à 55 °C, foi adicionado 0,5 g L⁻¹ de enzima catalase, mantendo a temperatura durante 15 min para remover o residual de H₂O₂. A solução de oxalato de potássio e titânio 0,1 mol L⁻¹ (C₄K₂O₉Ti) foi utilizada para detectar qualquer possível resíduo de H₂O₂.

Foram selecionadas cinco cores para o tingimento, com base no Pantone® do Livro SENAI Mix Design Primavera/Verão 2016/2017. As receitas de tingimento foram obtidas pelo software Match Wizard® (Datacolor 650 SF Plus) e estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Cores selecionadas do Pantone®

Cor	Pantone®
Black	-
Cosmic	194027
Mystic	193323
Refugy	191543
Safari	180312

A distância euclidiana entre as cores obtidas com água de abastecimento versus as cores obtidas com efluente tratado foi calculada pela Equação 1.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Onde:

- ΔE = Diferença total de cor entre as amostras;
- ΔL = Diferença de luminosidade (mais claro e escuro), entre a amostra e o padrão;
- Δa = Diferença de cor no eixo vermelho-verde, entre a amostra e o padrão;
- Δb = Diferença de cor no eixo amarelo-azul, entre a amostra e o padrão.

Realização

Apoio



A quantidade de sal (NaCl), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH) utilizados em todos os tingimentos foram obtidos de acordo com as recomendações do fabricante. A única exceção foi a quantidade de NaCl utilizada em tingimentos realizados com água reciclada; nestes casos, a quantidade recomendada de NaCl foi subtraída da quantidade já presente, e determinada por condutividade (Digimed DM-32). Esses valores foram obtidos pela correlação entre a condutividade específica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e as concentrações conhecidas de NaCl. O gráfico da correlação e a equação estão representados na Figura 1.

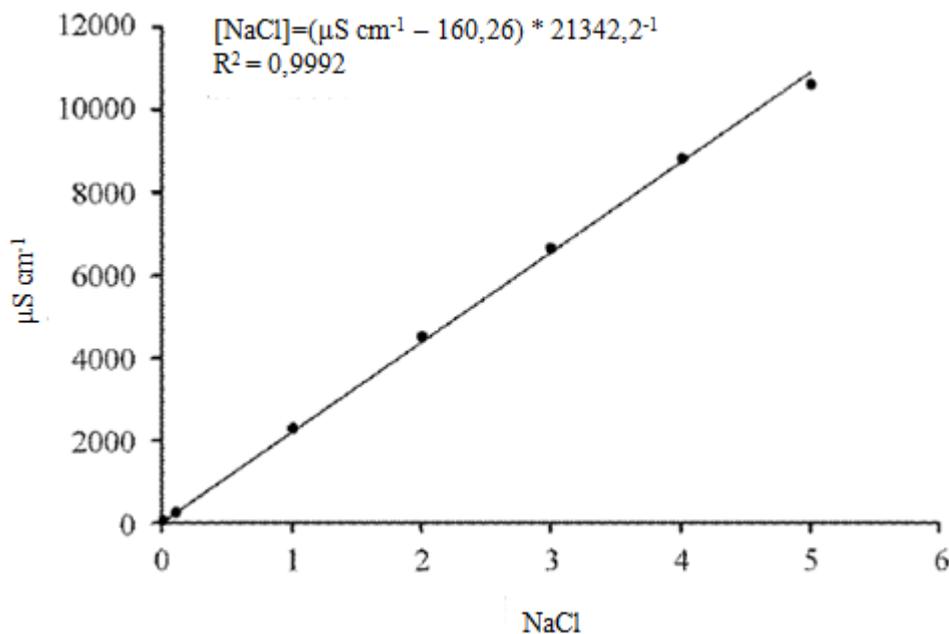


Figura 1: Correlação entre a condutividade e o Cloreto de Sódio (NaCl)

As receitas estão descritas na Tabela 2, incluindo as concentrações de corantes e auxiliares utilizados em todos os tingimentos.

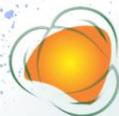


Tabela 2: Quantitativo de insumos químicos de tingimento

Cor	Amarelo Reativo 145	Vermelho Reativo 239	Preto Reativo 5	Base Preto Reativo 5	NaCl	Na ₂ CO ₃	NaOH 50°Bé
					g L ⁻¹		
%							
Black	-	-	-	7,000	70,000	7,000	2,000
Cosmic	0,205	0,366	3,000	-	60,000	7,000	1,500
Mystic	0,284	1,040	1,420	-	50,000	6,000	1,500
Refugy	0,700	1,440	0,300	-	50,000	6,000	1,500
Safari	0,950	0,800	0,680	-	50,000	6,000	1,500

Todos os tingimentos foram executados em processo “*All in*” proposto por Salem (2010). Os banhos de cada etapa foram coletados, o pH foi ajustado para 7,0 (H₂SO₄), e o efluente final foi armazenado para posterior tratamento fotoquímico.

Os processos de fotocatalise foram realizados em um reator batelada com capacidade de 10 L, utilizando 3 lâmpadas Phillips TL 8 W com irradiação tipo UV-C em 253,7 nm, operando com 50 V, 2 A, e atuação independente, configurando a variação de potência para 8 W, 16 W ou 24 W. A circulação do banho foi fornecida por uma bomba de 6 W, com capacidade de circulação igual a 150 L h⁻¹. Com base nos resultados apresentados por Rosa et al. (2015), o primeiro efluente foi diluído na proporção de 1:4 de água e efluente. A água do efluente seguinte foi substituída pelo efluente previamente tratado.

O tempo foi mantido até que um mínimo de 85% de decaimento absorciométrico (D_A) fosse alcançado, conforme calculado pela Equação 2.

$$D_A = \left[\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- D_A: Decaimento absorciométrico (%);
- A₀: Absorbância inicial (efluente bruto);
- A_f: Absorbância final (efluente tratado).

Realização

Apoio



Para analisar a redução de cor, foram coletadas alíquotas de 12 mL em intervalos de 15 min, e acondicionadas em cubetas de acrílico com 1,0 cm de caminho óptico. A absorbância (Abs) das alíquotas foi avaliada por espectrofotometria visível (Konica-Minolta CM 3600d).

Quanto à reutilização de efluentes tratados, o primeiro tratamento do efluente de tingimento foi diluído na proporção de 1:4 com água. O segundo tratamento do efluente de tingimento foi diluído na proporção de 1:4 com o primeiro efluente tratado em vez de água; este processo continuou com o terceiro tingimento e assim sucessivamente, até completar 5 tingimentos.

O carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo método 5310-D/14878, após o tratamento fotoquímico do 5º tingimento (processo proposto) e no efluente não tratado após o 5º tingimento (processo convencional).

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados com o microcrustáceo *Daphnia similis*, conforme procedimento descrito pela norma ABNT NBR 12713/ 2016. Os resultados, expressos em CE50, indicam a concentração mediana do efluente que causou efeito tóxico aos microrganismos expostos à amostra após um período de 48 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de Decaimento Absorciométrico obtidos estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de Decaimento Absorciométrico

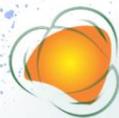
Nº	Cor	Abs ₀	Abs _f	D _A	Tempo (min)	λ _{máx} (nm)
1	Black	2,3468	0,0003	99,99	240	600
2	Cosmic	0,7943	0,0048	99,40	240	560
3	Mystic	0,5650	0,0013	99,77	240	540
4	Refugy	0,4669	0,0078	98,33	240	540
5	Safari	0,3394	0,0057	98,32	240	550

Realização



Apoio





Os tratamentos por fotocatalise apresentaram valores de D_A superior a 90%, todos indicando reações de primeira ordem. Os resultados permitiram a reutilização contínua nos tingimentos das 5 cores selecionadas.

Pardiwala et al. (2017), obtiveram 99% de remoção de cor do corante *Reactive Blue* 21 em solução, a partir da aplicação de tratamento fotocatalítico. Os efluentes de tingimento têxtil produzidos com os corantes *Reactive Blue* 19 e *Reactive Blue* 21 por Rodrigues et al. (2020) foram submetidos a tratamento fotocatalítico com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e luz UV. Eles obtiveram resultados semelhantes ao do estudo, com degradação máxima dos corantes acima de 90%.

Os valores de ΔE^* que foram usados como comparação entre tingimentos de cores executados com efluente tratado versus tingimentos de cores executados com água estão descritos em Tabela 4.

Tabela 4: Valores de ΔE^*

Cor	Água			Efluente tratado			ΔE^*
	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	
Black	23,81	-2,14	-12,04	24,21	-2,29	-12,17	0,45
Cosmic	30,75	6,35	-10,72	30,68	6,31	-10,82	0,13
Mystic	36,83	15,94	1,02	37,95	15,81	1,09	1,13
Refugy	32,82	2,53	3,36	32,09	3,20	3,36	0,99
Safari	49,07	14,34	18,96	48,19	15,00	18,95	1,10

O valor de ΔE^* ficou abaixo de 1,5 para todas as cores desenvolvidas, que é o limite aceito no mercado brasileiro. Em seu estudo, Melo (2022) realizou comparativos após tingimentos realizados com o corante *Reactive Blue* 21, e destacou a importância de comparativos para a obtenção de diferenças de cor aceitáveis no mercado têxtil.

A Tabela 5 mostra os valores de carbono orgânico total obtidos após 5 tingimentos com água e com o efluente tratado.

Realização



Apoio



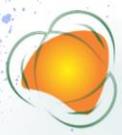


Tabela 5: Valores de carbono orgânico total

Carbono Orgânico Total	mg L⁻¹	% Redução
Processo proposto (*)	34	92,89
Processo convencional (**)	435	

(*) = depois do último tratamento (**) = efluente de 5 tingimentos

A quantidade de COT após o tratamento com o 5º tingimento foi de 34 mg L⁻¹, em comparação a concentração de 435 g L⁻¹ obtida após 5 tingimentos executados sem tratamento. O tratamento promoveu 93% de redução de COT. A redução de contaminantes orgânicos provenientes de efluentes têxteis, foi estudada por Garcia, Rosa e Borrelly (2020) com o emprego da radiação ionizante por feixe de elétrons. Eles obtiveram a redução máxima de 47,81% de COT, com a dose de 15 kGy.

A quantidade de NaCl presente após o último tratamento foi de 2,34 g L⁻¹, em comparação a concentração de 25,0 g L⁻¹ após quinze tingimentos executados pelo processo convencional, o que representa uma diminuição de aproximadamente 95%. Essa diferença se deve principalmente a quantidade que já estava presente no efluente tratado para aplicação do tingimento seguinte, que foi subtraído da quantidade de NaCl recomendado pelo fornecedor da receita original.

Os ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* resultaram em valores de CE50_{48h} de 10,15% para o efluente após 5 tingimentos, contra < 6,25% para o efluente tratado. O efluente tratado apresentou quase o dobro da toxicidade da amostra obtida pelo método convencional de tingimento, ou seja, o efluente tratado se mostrou mais tóxico ao organismo-teste.

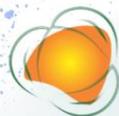
Melo (2022), realizou a análise da toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*, antes e após o tratamento por radiação ionizante com feixe de elétrons do efluente de tingimento têxtil, contendo o corante *Reactive Blue 21*. O tratamento foi capaz de reduzir a toxicidade do efluente para o organismo-teste em torno de 63%. Em outro estudo, Methneni et al. (2021) verificaram a possibilidade de indução de toxicidade de efluentes têxteis contendo corantes do tipo azo.

Realização



Apoio





CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste estudo, foi verificado que o tratamento e o processo propostos podem ser aplicados com a finalidade de reaproveitar o efluente tratado, não apenas para tingimentos de novas cores, mas também em outros processos como alvejamento e lavagem. No entanto, o efluente tratado apresentou maior toxicidade, aumentando a mortalidade/ imobilidade do microcrustáceo *Daphnia similis*. Os resultados sugerem uma avaliação com mais de uma classe de organismo-teste.

O consumo médio de água para tingir um quilo de tecido de algodão foi de 24 litros, após cinco tingimentos alcançados pelo processo proposto usando as cores e corantes estudados. Este valor é menor que os 70 litros consumidos pelos mesmos tingimentos, por processo convencional.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pelo auxílio financeiro concedido e, assim como a Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf, por fornecer os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera) Aquatic**. Rio de Janeiro: ABNT NBR 12713, 2016.

BEN YOUNES, S.; CHERIF, I.; DHOUIB, A.; SAYADI, S. Trametes trogii: A Biologic Powerful Tool for Dyes Decolorization and Detoxification. **Catalysis Letters**, v. 146, p. 204-211, 2016.

Realização



Apoio





DIAS, F.F., OLIVEIRA, A.A.S., ARCANJO, A.P., MOURA, F.C.C., PACHECO, J.G.A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p; 136-142, 2016.

GARCIA, V. S. G.; ROSA, J. M.; BORRELY, S. I. Toxicity and color reduction of a textile effluent containing reactive red 239 dye by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 172, p. 108765, 2020.

ISO 105-E01. Textiles - Tests for colour fastness. Part E01: Colour fastness to water, 2013.

KUMARAN, V.; SUDHAGAR, P.; KONGA, A. K.; PONNIAH, G. Photocatalytic Degradation of Synthetic Organic Reactive Dye Wastewater Using GO-TiO₂ Nanocomposite. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, n. 2, p. 1683-1690, 2020.

LYKIDOU, S.; KARANIKAS, E.; NIKOLAIDIS, N.; TSATSARONI, E. Synthesis, characterization and ultrafiltration of reactive dyes. Application by exhaustion and/or ink-jet printing—II. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 6, p. 694–707, 2017.

MAHAPATRA, N. N. **Textile Dyes**. 1^a ed. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2016.

MELO, C. G. **Otimização do tingimento de algodão com o corante Reactive Blue 21 e tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, 2022.

METHNENI, N.; MORALES-GONZÁLEZ, J. A.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. BEN; FERNANDEZ-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 1–9, 2021.

PARDIWALA, J. M.; PATEL, F. J.; PATEL, S. S. Photocatalytic degradation of RB21 dye by TiO₂ and ZnO under natural sunlight, Microwave irradiation and UV-reactor. **International journal of Advance Reseach in Engineering and Technology**, v. 8, n. 1, p. 8–16, 2017.

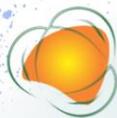
RODRIGUES, J.; HATAMI, T.; ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; MEI, L. H. I. Photocatalytic degradation using ZnO for the treatment of RB 19 and RB 21 dyes in industrial effluents and mathematical modeling of the process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 294-305, 2020.

ROSA, J. M. et al. Reactive Blue 21 Exhaustion Degree Investigated Using the Surface Response Methodology as an Auxiliary Tool in Cotton Dyeing. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 4, p. 520–530, 2021.

ROSA, J.M.; FILETI, A.M.F.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v.

Realização

Apoio



90, p. 60-65, 2015.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. 5. ed. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SEMERARO, P., RIZZI, V., FINI, P., MATERA, S., COSMA, P., FRANCO, E., GARCÍA, R., FERRÁNDIZ, M., NÚÑEZ, E., GABALDÓN, J.A., FORTEA, I., PÉREZ, E., FERRÁNDIZ, M. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. **Dyes and Pigments**, v. 119, p. 84-94, 2015.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

YUSUF, M. **Handbook of Textile Effluent Remediation**. Singapore: Pan Stanford, 2018.

Realização



INSTITUTO FEDERAL
Sul de Minas Gerais
Campus Muzambinho



INSTITUTO FEDERAL
Sul de Minas Gerais

Apoio

