



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**FOTODECOMPOSIÇÃO E REMOÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL
USANDO FOTOCATALISE COM POLIPIRROL**

CLAUDINEI SOUSA LIMA

**GOIÂNIA-GO
2015**

CLAUDINEI SOUSA LIMA

**FOTODECOMPOSIÇÃO E REMOÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL
USANDO FOTOCATALISE COM POLIPIRROL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas.

Área de Concentração: Bioquímica e Genética

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Flávia Fernandes

GOIÂNIA-GO

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Sousa Lima, Claudinei
FOTODECOMPOSIÇÃO E REMOÇÃO DA COR DE EFLUENTE
TEXTIL USANDO FOTOCATALISE COM POLIPIRROL [manuscrito] /
Claudinei Sousa Lima. - 2015.
XII, 56 f.

Orientador: Profa. Kátia Flávia Fernandes.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Ciências Biológicas (ICB) , Programa de Pós-Graduação em Biologia,
Goiânia, 2015.

Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Efluente têxtil. 2. Descoloração. 3. Toxicidade. 4. Irradiação solar. 5.
Fotocatálise. I. Fernandes, Kátia Flávia, orient. II. Título.

CLAUDINEI SOUSA LIMA

**FOTODECOMPOSIÇÃO E REMOÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL
USANDO FOTOCATALISE COM POLIPIRROL**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr. Armando Garcia Rodríguez
Universidade Federal de Goiás

Prof. Dr. Alexander Augusto da Silveira
Universidade Federal de Goiás

Prof. Dra. Aline Mendonça Pascoal
Instituto Federal de Goiás

Prof. Dr. Wesley de Almeida Brito
Universidade Estadual de Goiás

Profa. Dra. Kátia Flávia Fernandes
Universidade Federal de Goiás

Aprovada em: ____/____/____

Dedicatória

A minha mulher Sílvia e meus filhos Ana Clara e Caio César, por me darem força, amor, compreensão e incentivo.

Aos meus Pais Eunice e Benjamim que sempre acreditaram que eu seria capaz.

Agradecimentos

A minha orientadora, professora e amiga, Profa. Dra. Kátia Fernandes. A esta devo a confiança em minha capacidade como pesquisador, além da paciência e tranquilidade para me orientar e me ajudar na realização desse trabalho.

Ao Prof. Armando que me ajudou na realização de alguns experimentos durante esse trabalho e que me alegrava de manhã quando eu chegava ao laboratório.

As amigas Karla Batista e Carol Medeiros que me ajudaram em muitos momentos durante a realização desse trabalho.

A todos os colegas do LQP esse grupo especial que se transforma quase numa família tanto é afinidade dos que vão para esse espaço onde a ciência é tratada de uma maneira que eu nunca vi em outros locais, com seriedade mais também de uma forma divertida e ao mesmo tempo com uma vontade incontrolável de resolvermos problemas.

Aos meus colegas de morfofuncional da UniEvangélica, que me ajudaram de uma forma ou outra na realização desse trabalho, além de me estimularem durante todo tempo.

Ao doutor João Batista Carrijo por ter me flexibilizado o horário pra que eu pudesse fazer este curso, além de estar sempre disposto a oferecer uma palavra de estímulo.

Aos meus pais que estiveram sempre ao meu lado me estimulando e dando exemplos de seriedade, honestidade e de perseverança e que me ensinaram que na vida só cresce aquele que corre atrás dos seus ideais, pensando não só no presente mais também buscando e planejando o futuro.

A meus filhos que me deram a força necessária para continuar buscando meus ideais. E compreenderam os fins de semanas trabalhando em vez de ir passear com eles.

A minha mulher Sílvia, que além de ser minha companheira de todos os dias, tem sempre uma palavra de apoio e estímulo para quando as coisas não estão tão bem como gostaríamos, obrigado por estar sempre me apoiando a procurar meu crescimento pessoal e profissional.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Biologia, aos técnicos e demais profissionais do Instituto de Ciências Biológicas.

À Fundação de Apoio a Pesquisa de Goiás (FAPEG) pela bolsa de estudos de Doutorado.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| Lista de Abreviaturas e Siglas | VIII |
| Lista e Figuras | IX |
| Lista de Tabelas | X |
| Resumo | XI |
| Abstract | XII |
| 1 Introdução | 01 |
| 1.1 Água | 01 |
| 1.2 Os efluentes | 04 |
| 1.3 Efluentes industriais | 07 |
| 1.4 Tratamentos convencionais dos efluentes têxteis | 09 |
| 1.4 Fotocatálise heterogênea | 11 |
| 1.5 Polímeros condutores | 15 |
| 2 Objetivos | 19 |
| 2.1 Objetivos Geral | 19 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 19 |
| 3 Metodologia | 20 |
| 3.1 Efluente industrial | 20 |
| 3.2 Efluente artificial | 20 |
| 3.3 Síntese do polipirrol | 25 |
| 3.4 Tratamento do efluente bruto por fotocatálise heterogênea | 25 |
| 3.5 Análise de absorvância na faixa UV/VIS do espectro de luz | 26 |
| 3.6 Determinação da cor do efluente | 26 |
| 3.7 Demanda Química de Oxigênio | 27 |
| 3.8 Análise de Carbono Orgânico Total | 27 |
| 3.9 Testes de adsorção | 28 |
| 3.10 Reuso do polipirrol | 28 |
| 3.11 Ensaio biológicos | 29 |
| 3.12 Magnetização do polipirrol | 29 |
| 3.13 Comparação entre a eficiência do Ppi e Ppim na fotocatálise heterogênea | 30 |
| 3.14 Tratamento do efluente artificial por fotocatálise heterogênea | 30 |
| 3.15 Tratamento do efluente artificial por fotocatálise heterogênea com polipirrol magnetizado utilizando luz solar como fonte de energia | 31 |

| | |
|---|----|
| 3.16 Tratamento de grandes volumes de efluente artificial com a luz solar | 32 |
| 3.17 Análise dos resultados | 32 |
| Resultados publicados artigo | 33 |
| 4 Resultados e discussão | 43 |
| 4.1 Comparação entre a eficiência do Ppi e Ppi _m na fotocatalise heterogênea | 43 |
| 4.2 Tratamento fotocatalítico do efluente artificial | 43 |
| 4.3 Eficiência na redução da absorvância no UV/VIS | 46 |
| 4.4 Tratamento de efluente artificial em grandes volumes com luz solar | 48 |
| 5 Conclusões | 50 |
| 6 Referências Bibliográficas | 51 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV – Ultravioleta

UV/VIS – Ultravioleta – visível

Ppi – Polipirrol

Ppi_m – Polipirrol magnetizado

ONU – Organização das Nações Unidas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

PAC – Poliacetileno

EB – Efluente bruto

EA – Efluente artificial

ETI – Efluente tratado pela indústria

ET – Efluente tratado por fotocatalise

UC – Unidade de cor

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

COT – Carbono orgânico total

PC – Ponto central

ppm – partes por milhão

TiO₂ – Óxido de titânio

WO₃ – Trióxido de tungstênio

SrTiO₃ – Titanato de estrôncio

CdSe – Seleneto de cadmio

CdTe – Telureto de cadmio

ZnO – Óxido de zinco

CdS – Sulfeto de cadmio

ZnS – Sulfeto de zinco

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor | 12 |
| Figura 2 – Equações das reações ocorrendo na superfície do TiO_2 | 13 |
| Figura 3 – Estrutura quinoide do polipirrol | 16 |
| Figura 4 – Estrutura química dos corantes utilizados na produção do corante artificial | 24 |
| Figura 5 – Superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do EA | 45 |
| Figura 6 – Contribuição de variável na eficiência da remoção de cor | 45 |
| Figura 7 – Espectro UV/VIS artificiais antes e depois de tratados | 47 |
| Figura 8 – Espectro UV/VIS artificiais antes e depois de tratados | 47 |
| Figura 9 – Espectro UV/VIS artificiais antes e depois de tratados | 48 |
| Figura 10 – Efeito da fotocatalise com luz solar sobre grandes volumes | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tab. 1 – Matriz de planejamento fatorial para efluente bruto | 26 |
| Tab. 2 – Matriz de planejamento fatorial para efluente artificial | 31 |
| Tab. 3 – Redução de cor e a mineralização do efluente artificial por fotocatalise com polipirrol magnetizado | 44 |

RESUMO

Uma amostra real de efluente têxtil foi descorada com sucesso através de um tratamento fotocatalítico simples, rápido e eficiente usando polipirrol como catalisador. Nas condições operacionais otimizadas, o tratamento fotocatalítico resultou em 95,8% de diminuição nas unidades de cor e 91,2% fotodecomposição. A fotocatalise reduziu os valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 1111,04 mg.L⁻¹ para 71,43 mg.L⁻¹, evidenciando redução de 93,6% da matéria orgânica a ser descartada nos corpos receptores. O Carbono Orgânico Total (COT) também foi reduzido de forma eficiente 156,75 - 51,74 ppm . A eficiência do processo fotocatalítico foi mantida durante o uso repetido, quando os ciclos de fotocatalise foram seguidos por redopagem do polipirrol com uma solução de HCl 0,1 mol.l⁻¹. A mesma eficiência de fotodecomposição foi conseguida utilizando irradiação solar durante 30 minutos, com valores de fotodecomposição até 98%. Os testes de toxicidade usando *Artemia salina*, resultaram em 96,7% de sobrevivência, o que indica que os produtos gerados na fotodecomposição não são tóxicos. Testes feitos com o um efluente artificial mostraram a mesma eficiência na remoção da cor do efluente indicando que o processo pode ser adequado a tratar efluentes artificiais que permitiriam realização de experimentos sem a interferência de variações da cor do efluente em função cor predominante produzida no dia da coleta.

Palavras-Chave: Efluente têxtil, descoloração, toxicidade, irradiação solar, fotocatalise

ABSTRACT

A real sample of textile wastewater was successfully decolorized through a simple, fast and efficient photocatalytic treatment using polypyrrole as catalyst. In the optimized operational conditions, the photocatalytic treatment resulted in 95.8% decrease in the units of color and 91.2% photodecomposition. Photocatalysis reduced the COD values from 1111.04 mg L⁻¹ to 71.43 mg L⁻¹, evidencing 93.6% reduction in the organic matter to be discharged. TOC was also efficiently reduced from 156.75 to 51.74. The efficiency of the photocatalytic process was maintained during repeated use when cycles of photocatalysis were followed by redoping of polypyrrole with 0.1 mol L⁻¹ HCl solution. The same photodecomposition efficiency was achieved using sunlight irradiation for 30 min, with values of photodecomposition up to 98%. Tests of toxicity using *Artemia* saline resulted in 96.7% survival, indicating that the products generated in the photodecomposition are non-toxic. Tests made with an artificial effluent showed the same efficiency in wastewater color removal indicating that the process may be suitable for treating effluents with different colors with same efficiency. In this way, photocatalytic treatment may be applied on photodecomposition of textile effluent, independent of the predominant color present in the effluent.

Keywords: (Textile effluent, decolorization, toxicity, solar irradiation, photocatalysis)

1 – Introdução:

1.1 – Água

Desde a formação do planeta Terra a água tem sido um recurso natural diretamente associado a sua origem. Foi com a participação desse elemento primordial que surgiram as primeiras formas de vida. Desde então, a água tem sido caracterizada como recurso natural renovável, sendo um elemento vital para a existência e manutenção de todas as formas de vida. De certa forma todos os setores da sociedade utilizam a água com as mais diferentes finalidades, o que acaba reforçando a dinâmica de sua funcionalidade (Muniz, 2013).

Os seres vivos são tão dependentes da água que podemos afirmar, sem sombra de dúvida, que sem a água não existiria vida em nosso planeta, uma vez que sem essa molécula não existiriam a respiração, reprodução, fotossíntese, quimiossíntese, “habitats” e nichos ecológicos para a maioria das espécies existentes (Bernacchi e Loocke, 2015).

A relação do ser humano com a água passa além da ordem existencial, sendo utilizada não apenas para atender as necessidades fisiológicas da humanidade, como também para prover sua alimentação e bem estar social, no caso do uso na agricultura, na indústria e no lazer (Oliveira, 2011).

Na biosfera a água está presente nas formas líquida (salgada e doce), sólida (doce) e de vapor (doce). A forma líquida constitui 97,72% da água encontrada na biosfera, sendo que destes, apenas 0,72% doce. Do percentual de água doce, somente 0,014% referem-se à água superficial, aos quais se acrescentam 2,25% de água doce no estado sólido (gelo e calotas polares), e 0,03% no estado gasoso como pode ser observado no quadro 1 (Bittencourt, 2014).

Assim, embora vivamos em um planeta que tem 75% da sua superfície coberta por água, sofreremos com a escassez, pois apenas 0,014% de toda a água do mundo estão disponíveis para consumo.

Quadro 1 – Distribuição da água para o consumo humano

| Porcentagem de água | Tipo de água | Disponibilidade para o consumo humano |
|----------------------------|---------------------------|---|
| 97 | Salgada | Não potável |
| 2,25 | Doce na forma de geleiras | Não disponível para uso imediato |
| 0,51 | Doce subterrânea | Parte dessa na forma de vapor e não disponível, |
| 0,014 | Doce | Disponível para o consumo nos rios e lagos, mas grande parte já se encontra poluída |
| 0,03 | Doce | Água existente na atmosfera |

Fonte: Bittencourt, 2014

O quadro se agrava a cada ano com o crescimento populacional. A necessidade de água doce procede basicamente de quatro tipos principais de atividades: a agropecuária, a produção de energia, os usos industriais e o consumo humano (Lu et al. 2015).

As atividades relacionadas à agropecuária fazem uso intensivo de água. A agricultura e a pecuária respondem por 70% da quantidade total de água consumida no mundo e este número deve aumentar em mais de 70% até 2050, com o crescimento da demanda por produtos agropecuários e alimentos. Um dos grandes desafios é que a maior parte desse aumento de uso da água para irrigação de lavouras vai acontecer em áreas em que já existe certa escassez de recursos hídricos. Assim, a gestão responsável da água para fins agrícolas constitui fator estratégico para a segurança, no futuro, dos recursos hídricos do planeta (Waldman, 2003).

Considerando o uso de água para a produção de energia, pode-se dizer que quase todas as fontes de energia e eletricidade requerem água em seus processos de produção, incluindo-se as etapas de extração de matérias-primas, a refrigeração de processos térmicos, os sistemas de lavagem, os cultivos para biocombustíveis, as turbinas de geração de energia hidroelétrica. As fontes de energia que não utilizam água são a energia solar e eólica, sendo que as duas respondem por um

percentual muito pequeno do total da energia produzida no mundo (Vieira et al. 2015). O quadro agrava-se ao verificar-se que o consumo mundial de energia deve aumentar cerca de 50% até 2035, devido ao crescimento da população e ao desenvolvimento da atividade econômica (Gleick, 1994).

No que diz respeito ao consumo humano, a fonte principal de demanda são os núcleos urbanos, que requerem água potável e utilizam a água para saneamento e drenagem. Calcula-se que a população urbana mundial deve aumentar de 3,4 bilhões para 6,3 bilhões de pessoas até 2050, cifras que compreendem o crescimento da população e o saldo líquido migratório do campo para a cidade. Atualmente, o número de núcleos urbanos sem fornecimento de água já é considerável, e estima-se que o número de habitantes de cidades sem abastecimento de água de qualidade nem saneamento tenha crescido cerca de 20% desde que foram estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) os Objetivos de Desenvolvimento do Novo Milênio (Lu et al., 2015). Quase um bilhão de pessoas não têm acesso a fontes tratadas de água potável, e o número de pessoas que não têm acesso à água corrente nas cidades é maior hoje do que ao final dos anos 1990.

Outro agravante para o quadro de demanda urbana por água é o fato de que estes centros abrigam as unidades industriais. É possível afirmar que a água é um elemento essencial em muitos processos industriais e quanto mais intensa for essa atividade econômica, maior será a demanda por água (Turnel e Crispin, 2014). Como consequência, a crescente expansão demográfica e industrial nas últimas décadas comprometeu em grande parte as águas dos rios, lagos e reservatórios. Neste cenário, pode-se prever que a disponibilidade de água em todos os continentes tende a diminuir cada vez mais (Carvalho, 2014). De fato, segundo o Relatório da ONU - WWWR4 (2013), os países Egito, África do Sul, Síria, Jordânia, Israel, Líbano, Haiti, Turquia, Paquistão, Iraque e Índia já estão com seus recursos hídricos em níveis críticos.

Neste sentido, é preciso rever nosso consumo de água e adotar medidas para preservar os recursos hídricos, assim como controlar o crescimento populacional, uma vez que não é possível aumentar a quantidade de água no planeta (Carvalho, 2014).

O Brasil possui aproximadamente 12% das reservas de água doce do planeta e apresenta avanços significativos na gestão de suas águas (Wolf, Duarte e

Mingote, 2014). Assim, numa avaliação global com relação aos recursos hídricos, o Brasil apresenta uma situação confortável. A disponibilidade hídrica per capita para o país indica uma situação satisfatória, quando comparada aos valores dos demais países informados pela Organização das Nações Unidas (WWWR4, 2013). Entretanto, apesar desse aparente conforto, existe uma distribuição espacial desigual dos recursos hídricos no território brasileiro. Cerca de 80% de sua disponibilidade hídrica estão concentrados na região hidrográfica Amazônica, onde se encontra o menor contingente populacional e valores reduzidos de demandas de consumo.

Outro ponto que merece atenção é o fato de que nos últimos anos (2012, 2013 e 2014) houve uma tendência de queda dos índices de precipitação pluviométrica e algumas regiões do país foram fortemente afetadas pela seca, chegando a comprometer o consumo da população e a produção de energia elétrica. Com base nesses fatores a necessidade da economia de nossos recursos hídricos mostra-se cada vez mais premente (Borba e Bayer, 2015).

1.2 – Os efluentes

Os efluentes são geralmente despejos na forma líquida provenientes de estabelecimentos industriais (efluente industrial) ou resultantes das atividades humanas (efluente doméstico) que são lançados no meio ambiente (Archela, 2003).

Grandes volumes de efluentes são gerados todos os dias pelas várias atividades comerciais e industriais, bem como pela população em geral. Boa parte desses efluentes não é tratada, seja em função de uma legislação mais frouxa no local onde são gerados, seja porque a atividade em si não possibilita algum tipo de tratamento (Medeiros et al, 2014). Por outro lado, visando minimizar a carga poluidora dos efluentes e com isso diminuir o impacto dessas atividades sobre o meio ambiente, alguns lugares apresentam legislações mais restritivas o que obriga pelo menos algum tipo de tratamento para estes resíduos (Ferreira, 2008).

De maneira geral, se não são tomadas as devidas medidas preventivas, as atividades industriais podem trazer uma série de problemas ambientais e sérios

riscos à saúde do ser humano, principalmente no que diz respeito aos resíduos líquidos gerados nos diversos processos industriais.

Nesse sentido, o controle governamental sobre a poluição ambiental na água e efluentes industriais, no que se refere à manutenção da potabilidade, a possibilidade de reuso e outros é cada vez mais rígido e monitorado. No Brasil temos leis federais, estaduais e municipais que regulamentam o descarte e tratamento dos efluentes industriais (de Almeida Bogarim, et al., 2014), e dentre as leis vigentes hoje podemos destacar:

A resolução do conselho nacional do meio ambiente (Conama 06) de 1988 que disciplina que no processo de licenciamento ambiental de atividades industriais, os resíduos gerados ou existentes deverão ser objeto de controle específico (Brasil, 1988).

A resolução Conama 20 de 1986 que trata da classificação das águas e estabelece limites para emissão de efluentes (Brasil, 1986).

Por fim, o artigo 225 da Constituição Federal de 1988 estabelece que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.

Para mantermos de maneira equilibrada todo o ecossistema de um corpo aquático receptor temos que levar em consideração todo o meio biótico presente, tanto na parte aquática como nas suas redondezas (Archela, 2003). De modo geral, nesses ambientes os peixes maiores alimentam-se de peixes menores e esses se alimentam de insetos, pequenos vegetais e plâncton, e todos obtêm o oxigênio necessário às suas funções vitais da fração do oxigênio dissolvido nas águas. Os insetos por sua vez, alimentam-se de microrganismos, que também são consumidores do oxigênio dissolvido na água (Costa e Olivi, 2008).

Ao mesmo tempo resíduos vegetais tais como folhas e galhos de árvores, os resíduos animais e excrementos em decomposição são dissolvidos no meio aquoso e tornam-se matéria orgânica, por sua vez serve de alimento aos microrganismos. O oxigênio dissolvido na água, consumido pelos organismos, é repostado principalmente pela aeração natural e pela produção fotossintética de vegetais aquáticos e fito plâncton (Archela et al., 2003).

A matéria orgânica depositada nos leitos dos corpos receptores é importante no processo de reciclagem de matéria, servindo de fonte de alimentação a microrganismos e animais inferiores. O suprimento de matéria orgânica acontece de maneira natural, pelos descartes do próprio meio ambiente, num processo de reciclagem natural da matéria orgânica (Harwood, 2014).

Os efluentes domésticos assim como alguns tipos de resíduos industriais, são constituídos predominantemente de compostos orgânicos, que podem alimentar tanto peixes como outros organismos do ecossistema aquático como insetos e microrganismos. No entanto, o descarte de efluentes dos centros urbanos num corpo aquático passa a constituir-se em fator de desequilíbrio nesse ecossistema em função da enorme quantidade de matéria orgânica descartada (Archela et al., 2003).

O excesso de matéria orgânica em um corpo receptor tem como consequência a proliferação rápida dos microrganismos, criando um desequilíbrio entre estes e a população dos demais organismos vivos, como por exemplo, os peixes. A grande proliferação de microrganismo acaba acarretando um aumento do consumo do oxigênio dissolvido, e a reposição desse oxigênio, que acontece através dos processos de aeração natural e fotossíntese, torna-se insuficiente para suprir as necessidades dos animais e plantas. Com isso pode-se dizer que quanto mais efluentes forem lançados em um corpo receptor, maior será a quantidade de matéria orgânica, maior será a proliferação de bactérias, maior será a atividade total de respiração e maior a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (Banu, et al., 2008).

Outro fator impactante sobre a queda do oxigênio dissolvido está relacionado ao aumento da turbidez provocada pelo descarte de efluentes, principalmente os coloridos, nos corpos receptores. O aumento da turbidez da água componente do corpo aquático receptor leva a uma diminuição da penetração da luz na água, o que conseqüentemente diminui a fotossíntese dos organismos fotossintetizantes presentes neste corpo receptor. Com isso observa-se uma considerável diminuição na concentração do oxigênio dissolvido nessa água (Lucilha e Takashima, 2009).

Outro fator importante relacionado à diminuição do oxigênio dissolvido é a diminuição do volume de água dos corpos aquáticos durante os períodos de estiagem, que levam a uma importante diminuição da movimentação da água o que interfere na aeração natural provocada pelo movimento da água (Sperling, 2009).

Quando a redução na concentração de oxigênio atinge nível incompatível com as necessidades fisiológicas dos peixes e demais organismos que ali habitam, estes

morrem e por isso frequentemente encontramos rios que recebem grandes quantidades de efluente tendo seu ecossistema praticamente composto por microrganismos (Hespanhol, 2002). Além disso, muitas vezes os efluentes principalmente os industriais podem conter substâncias extremamente tóxicas para os seres vivos, levando a morte dos peixes e demais organismos de uma maneira mais rápida (Braga e Lopes, 2015).

Aliando o fato do grande aumento da produção de efluentes, tanto domésticos como industriais, com a cada vez menor disponibilidade de reservas naturais de água, o tratamento dos efluentes domésticos e industriais vem cada vez mais alcançando papel de destaque entre as estratégias relacionadas à preservação das reservas de água. Além disso, com um tratamento eficiente, o lançamento do efluente nos corpos receptores causaria um mínimo impacto ao seu ecossistema. Assim, a ideia do “aporte zero” para a indústria tem sido buscada com intensidade, com a expectativa de que com os avanços das tecnologias de tratamento de efluentes, poderíamos coletar a água uma vez e reutilizá-la indefinidamente apenas com pequenos aportes, sem lançar efluentes nos corpos aquáticos (Coskun, 2014; Duarte, 2014).

1.3 – Efluentes Industriais

Os efluentes industriais, principalmente em função da grande diversidade dos processos industriais existentes, são extremamente diferentes entre si, e proveem de qualquer utilização da água para fins não domésticos dentro da indústria. Devido à alta complexidade e diversidade destes efluentes não existe uma metodologia padrão de tratamento para todos os efluentes industriais (Archela et al., 2003).

De acordo com Archela et al. (2003), podemos classificar os efluentes industriais em dois grandes grupos:

a) Resíduos industriais orgânicos – são efluentes constituídos principalmente por compostos de proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, ureia, surfactantes, fenóis, pesticidas, corantes, óleos minerais e outros derivados de petróleo, etc.

b) Resíduos industriais inorgânicos – são constituídos por materiais sólidos como areia, fibras e substâncias químicas pertencentes ao grupo dos metais pesados (Archela et al., 2003).

A indústria têxtil é um importante pilar da economia em muitos países, tanto para o mercado interno como para o mercado externo. Ela é também uma das indústrias de maior consumo de água no mundo, e conseqüentemente, um importante produtor de efluentes. Aproximadamente 300 litros de efluente são gerados por quilograma de tecido produzido (Soares et al, 2014).

Dentre os corantes empregados pela indústria têxtil no tingimento e acabamento de tecidos, os corantes azoicos destacam-se pela frequência de sua utilização. Sob o ponto de vista químico estes corantes carregam em sua estrutura o grupo químico $R-N=N-R'$, em que $N=N$ refere-se ao grupo azo e R e R' podem ser tanto um grupo arila como um grupo alquila.

Eles têm sido reportados como tóxicos, mutagênicos e potencialmente cancerígenos (Gumus e Akbal, 2011). Além disso, esses compostos são resistentes à degradação química ou biológica e representam importante entrave para o sucesso das metodologias tradicionalmente empregadas no tratamento dos efluentes têxteis, que mesmo depois de tratados ainda apresentam significativa quantidade destas moléculas em sua composição, comprometendo a qualidade da água dos corpos receptores (Freire e Freitas 2010).

Adicionalmente, a presença dos corantes azoicos no efluente têxtil confere a ele alta turbidez, comprometendo de maneira significativa a vida aquática em geral. Devido à complexidade das moléculas orgânicas dos corantes normalmente presentes no efluente têxtil ele apresenta baixa biodegradabilidade (Rajeshwara, et al., 2008).

1.4 – Tratamentos convencionais dos efluentes têxteis

Dentre os tratamentos convencionais dos efluentes têxteis podemos destacar as técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, que são técnicas que apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, no que diz

respeito à remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes.

Outros processos importantes são os que envolvem adsorção em carvão ativado, que apresentam uma maior eficiência na remoção da cor. Contudo, devido às características físico-químicas do carvão ativado, que tem sua superfície carregada positivamente, não consegue adsorver moléculas de corantes que tenham caráter positivo em sua estrutura, pois acontece repulsão de cargas (Kunz et al., 2002).

Esses processos além das desvantagens aqui assinaladas são processos que não promovem a destruição das moléculas do efluente, mas apenas promovem uma transferência de fase dessas moléculas, que deixam a fase líquida do efluente e passam a constituir um resíduo sólido. Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução, sendo a incineração o tratamento mais comumente dado a este material (Soares et al., 2014).

Em função destes entraves, a utilização de processos que levem realmente a degradação dos poluentes presentes nos efluentes merece maior destaque. Nesse caso os processos biológicos merecem um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implantação de sistemas que operem em grande escala. Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados (Khataee, et al. 2014).

Um grande desafio para a indústria têxtil tem sido exatamente o tratamento dos seus efluentes, que normalmente envolvem a associação de processos químicos e biológicos. A associação dos processos de tratamento está fundamentada na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados.

O tratamento por coagulação química tem por concepção básica a transformação das impurezas em flocos que então se encontram em estado coloidal ou na forma de suspensões. Estas partículas vão paulatinamente se associando, transformando-as em partículas maiores, até que eventualmente precipitam, constituindo o chamado lodo químico, sendo possível removê-las em decantadores. Esse processo apresenta custo elevado e gera grande quantidade de lodo químico, que depois necessita ter um destino adequado, gerando um novo problema ambiental (Mou et al, 1991).

O tratamento biológico de efluentes pelo processo de lodos ativados consiste na formação de flocos (lodos ativados) pelo desenvolvimento de microrganismos que se alimentam da carga orgânica presente no efluente a ser tratado, em uma lagoa aerada (tanque de aeração) (Sperling, 2009). Neste tanque, o processo de aeração tem por finalidade fornecer o oxigênio necessário aos microrganismos e ao mesmo tempo evitar que flocos bacterianos se depositem no fundo do tanque, garantindo assim que permaneçam em mistura homogênea com o efluente. Esta mistura é denominada "licor" e pode ser aerada por um sistema de aeração mecânica, pelo uso de ar comprimido, ou ainda pela introdução de oxigênio puro (Sperling, 2009). Esse processo infelizmente apresenta um grande inconveniente que é ser susceptível à composição do efluente, além de produzir um grande volume de lodo, que após remoção das lagoas de tratamento tem como destino final a incineração (Nogueira et al., 1998).

Com a junção dos dois métodos de tratamento, o sistema apresenta pouca eficiência, permitindo a remoção de aproximadamente 60% da carga de corantes. Infelizmente, o acúmulo de lodo torna-se um grande problema, pois é difícil dar um destino adequado, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento desse lodo (Sirianuntapiboon e Srisornsak, 2007). Além disto, estes processos apresentam alto custo de instalação e operação, demandando ainda grandes áreas físicas para a instalação da estação de tratamento (Oliveira e Leão, 2009).

Muitos efluentes apresentam boa resolutividade com esse tipo de tratamento. No entanto, para aqueles efluentes que apresentam moléculas mais complexas esse tratamento não é tão eficiente. Outro fator a se levar em conta é que esse tipo de tratamento exige uma grande área para sua implantação, o que muitas vezes impossibilita que a indústria consiga realizá-lo. Adicionalmente, as moléculas do efluente não são totalmente mineralizadas e acabam sendo incorporadas às células dos microrganismos constituintes do lodo. Assim, este tratamento ao final constitui-se em uma transferência de fase parcial, em que parte das moléculas do efluente é incorporada ao lodo, que se acumula em grandes quantidades, passando a constituir-se problema ambiental (Nesic, 2013).

Diante do crescimento do parque industrial têxtil, do aumento da capacidade de produção das indústrias já existentes e da necessidade de tornar o tratamento dos efluentes da indústria têxtil mais eficiente, para preservar o meio ambiente

atendendo a legislação que cada vez é mais restritiva, faz-se necessário o estudo de alternativas de tratamento que possam trazer maiores benefícios para todos os envolvidos no processo. Dentre os benefícios podemos destacar a menor poluição dos corpos receptores, preservando assim a fauna e flora relacionadas, e a menor retirada de água para ser usada na produção, já que existe a possibilidade de reuso da água após um tratamento eficiente (Hespanhol, 2002).

Dentre as metodologias emergentes para o tratamento do efluente têxtil, a fotocatalise heterogênea vem surgindo como uma alternativa importante, visando tornar o processo mais eficiente e simultaneamente reduzir os custos (Rajeshwara, 2008). A vantagem dessa metodologia está na mineralização efetiva da matéria orgânica do efluente, a não produção de lodo, no menor tempo de residência devido à rapidez do processo fotocatalítico, a possibilidade em alguns casos como fonte de energia a luz solar. A consequência óbvia é a redução na área necessária para implantação das lagoas de tratamento e uma substancial redução de custo da estação de tratamento (Nesic, 2013).

1.5 – Fotocatálise heterogênea

Em 1972, Fusishima e Honda obtiveram a produção de oxigênio e hidrogênio através da oxidação da água em uma suspensão de dióxido de titânio (TiO_2) irradiada com luz ultravioleta (UV). Este evento marcou o início de nova era para a fotocatalise heterogênea.

A possibilidade da aplicação de fotocatalise para a descontaminação de águas residuais foi demonstrada pela primeira vez por Pruden e Ollis (1983), que obtiveram total oxidação de clorofórmio através da irradiação de uma suspensão deste composto com TiO_2 por luz UV. Desde então, fotocatalise heterogênea tem atraído grande interesse de pesquisadores no mundo todo devido a potencial aplicação deste método à destruição de poluentes (Shivaraju, et al, 2010).

Esse processo caracteriza-se pela iluminação de um óxido semicondutor com luz UV de baixa energia para produzir elétrons fotoexcitados (e^-), os quais migram para a banda de condução, gerando buracos (h^+) na banda de valência como ilustra a figura 1. Como consequência esses buracos na banda de valência passam a

apresentar potenciais muito positivos, que variam de 2,0 a 3,5V dependendo do tipo de semiconductor e do pH do meio. Tal potencial é suficiente para gerar radicais hidroxil (.OH) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor. Esses radicais, por sua vez, funcionaram como agentes oxidantes das moléculas orgânicas presentes no meio reacional. Por outro lado, os elétrons deslocados para a banda de condução vão funcionar como agentes redutores ao serem transferidos para as moléculas de oxigênio presentes no meio, gerando radicais $O_2^{\cdot-}$. (Nogueira et. al, 1998).

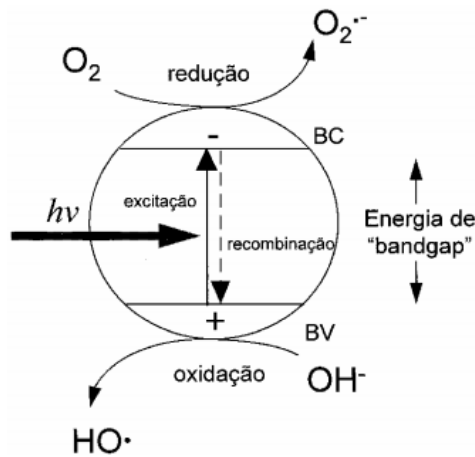


Figura 1 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Abaixo na figura 2 estão descritas as possíveis reações ocorrendo na superfície do TiO_2 , em um processo fotocatalítico (Nogueira, et al. 1998):

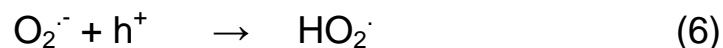
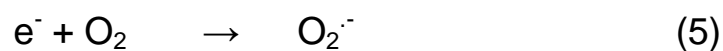
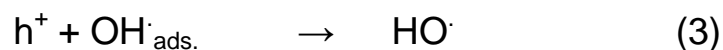
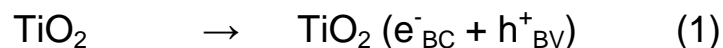


Figura 2 – Equações das reações ocorrendo na superfície do TiO_2 em um processo fotocatalítico

Dentre os maiores atrativos da fotocatalise heterogênea está o fato de que, dependendo do semicondutor utilizado, a fonte de energia para a ativação do semicondutor para o processo fotocatalítico é a luz solar. Vários trabalhos têm sido realizados usando TiO_2 para a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de luz UV (Gayaa e Abdullah, 2008). A possibilidade do uso da luz solar se dá devido seu “bandgap”(energia mínima necessária para um elétron mudar da banda de valência para a banda de condução) do TiO_2 que é de 3,2eV. Uma das limitações do TiO_2 para a fotocatalise heterogênea é o fato de ele absorver radiações apenas até 385nm, o que consiste em apenas 3% do espectro da luz solar com isso muita energia acaba sendo desperdiçada, um fotocatalisador que absorvesse radiações em uma maior região do espectro de luz aproveitaria melhor a energia e o rendimento seria melhor (Rajeshwara et al, 2008).

Muitos compostos orgânicos tóxicos são passíveis de serem degradados pelo processo de fotocatalise heterogênea. Esse processo em sua maior parte leva a mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons dos heteroátomos presentes no material. Dentre os compostos possíveis de serem degradados podemos destacar: alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (Shivaraju, et al., 2010)

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz. Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres (Nogueira, 1997).

A fotocatalise heterogênea vem sendo estudada também para outras aplicações além da descoloração e fotodecomposição. Algumas já estão em fase de desenvolvimento por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas, tais como:

- a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação, são capazes de degradar substâncias causadoras de mau odor;
- b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos;
- c) vidros e espelhos antiembassantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO_2 quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas, evitando assim o embassamento;
- d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise (Nogueira, 1997).

O TiO_2 desponta entre os óxidos semicondutores como o mais utilizado em função de sua natureza não-tóxica, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em larga faixa de pH e possibilidade de ativação por luz solar. No entanto outros semicondutores também podem ser utilizados como, por exemplo: Trióxido de Tungstênio (WO_3), Titanato de Estrôncio (SrTiO_3), Seleneto de Cadmio (CdSe), Telureto de Cadmio (CdTe), Óxido de Zinco (ZnO), Sulfeto de Cadmio (CdS) e Sulfeto de Zinco (ZnS). No entanto, esses semicondutores apresentam alguns inconvenientes ao uso industrial, dentre eles a baixa fotoatividade, baixa fotoestabilidade e toxicidade (Linsebigler, 1995).

Estudos que levem ao uso de novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, maior estabilidade e baixa toxicidade são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise, principalmente para utilização da luz solar como fonte energia (Rajeshwara et al, 2008).

1.6 – Polímeros condutores

Em 1977, Shirakava e seus colaboradores observaram que o poliacetileno (PAC) quando tratado com agentes oxidantes tinha sua condutividade aumentada em sete ordens de grandeza, podendo alcançar $5 \cdot 10^2 \text{S cm}^{-1}$.

Desde então vários polímeros orgânicos tem sido sintetizados com características de condutividade, a partir de uma variedade de moléculas orgânicas, tais como compostos heterocíclicos, hidrocarbonetos cíclicos benzenóides e não benzenóides, tendo como características básicas comuns aos monômeros à aromaticidade, baixo potencial de óxido-redução e capacidade de sofrerem reação de substituição eletrofílica preservando seu caráter aromático (Matoso, 1996).

O grande interesse no estudo desta classe de materiais reside no fato deles apresentarem características adequadas para um grande número de aplicações tecnológicas, dentre as quais se destaca: preparação de discos de alta densidade para armazenamento de informação, baterias plásticas, capacitores redox, mostradores eletro-ópticos, protetores para foto-anodos em células solares, sensores para gases, capa protetora para cabos elétricos, tintas condutivas, fibras ópticas com aproveitamento em computadores ópticos, agentes para dissipação eletrostática, componentes para aeronaves onde seja requerido baixo peso, força mecânica e moderada condutividade, blindagem eletromagnética, suportes para construção de biossensores, catalizadores, etc (Li et al., 2011).

Dentre os polímeros condutores o polipirrol tem se destacado como um dos polímeros condutores mais estudados principalmente em função de sua excelente condutividade e estabilidade ambiental (Gennies e Syed, 1984; Lei e Martin, 1995), demonstrando ser adequado a um grande número de aplicações tecnológicas podendo-se destacar a fotocatalise heterogênea e a imobilização de enzimas (Fernandes et al, 2003; Dimitrijevic, et al., 2013).

Esse polímero em 1979, no Diaz e colaboradores obtiveram um grande êxito que contribuiu para o avanço na pesquisa de polímeros condutores, quando eles obtiveram um filme de polipirrol eletropolimerizado com condutividade da ordem de 1.10^2S cm^{-1} , estável ao ambiente. Depois da publicação deste trabalho, o polipirrol tornou-se um dos condutores mais estudados no mundo (Meyer, et al. 1985).

A síntese do polipirrol por métodos eletroquímicos tem sido mais largamente utilizada na sua preparação, em comparação com a síntese química, que tem sido pouco investigada em seus detalhes, embora seja mais conveniente e econômica (Chao e March, 1988).

A polimerização oxidativa do pirrol em meio aquoso ácido tem sido obtida pela ação de diversos oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio, permanganato de sódio, cloreto férrico e perclorato férrico (Chao e March, 1988; Biswas e Roy, 1994;

Mermilliod e Tanguy, 1987). O produto obtido por essa síntese, um pó negro insolúvel em água, contém quantidades variadas de oxigênio em sua estrutura, que se reflete no seu grau de condutividade (Peres, 1989).

Sistemas heterocíclicos como o polipirrol (Ppi) possuem uma única estrutura geométrica aromática. Apesar de uma estrutura de ressonância com geometria quinoide poder ser escrita, esta estrutura é de maior energia no entanto quando se forma o polímero a estrutura quinoide permite a ressonância na estrutura polimérica como pode ser observado na estrutura do polipirrol mostrada na figura 3. No processo de oxido-redução da cadeia polimérica, esta sofre um relaxamento geométrico em torno da carga, adquirindo estrutura quinoide (Kang et al, 1994).

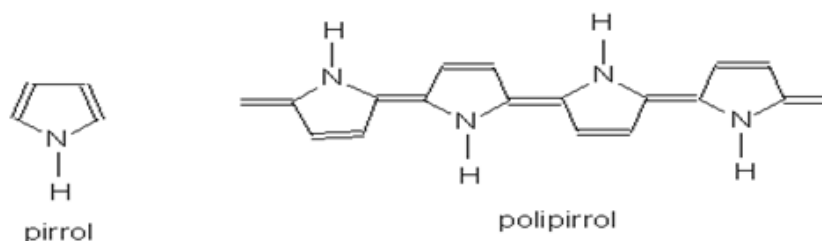


Figura 3 – Estrutura quinoide do polipirrol

Estudos teóricos sobre a estrutura de bandas do polipirrol, em função do nível de dopagem, têm sido feitos, sendo que todos levam aos mesmos resultados. No estado neutro o “gap” de energia, é de 3,2 eV. Quando um elétron é retirado da cadeia polimérica ocorre a formação de um cátion radical denominado polaron, e a estrutura geométrica quinoide estende-se por quatro anéis pirrólicos. Os níveis polaron situam-se aproximadamente 0,5 eV distantes das bandas de valência e condução. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia, a formação do bipolaron é energeticamente favorecida, estendendo-se por quatro anéis pirrólicos. O relaxamento geométrico é mais acentuado, ou seja, o caráter quinoide da estrutura aumenta, de tal forma que os estados bipolaron estão a 0,75eV das bandas de valência e condução (Greene e Stret, 1984).

A completa elucidação dos mecanismos de condução ainda é um dos desafios no campo de polímeros condutores. Defeitos de vários tipos, tais como ligações cruzadas entre as cadeias terminais e diminuição da planaridade da cadeia, bem como o papel exercido pelo contra íon no processo de condução e a uniformidade da dopagem limitam a compreensão exata da origem da condutividade em polímeros orgânicos (Peres, 1989)

Atualmente o polipirrol tem sido alvo das mais variadas aplicações como produção de baterias, eletrodos poliméricos, estabilização à corrosão, transistores, dispositivos eletrônicos, tecidos de camuflagem, biosensores, blindagem eletromagnética, agentes para dissipação eletrostática, foto-anodos em células solares, sensores para gases (Liu, et al., 2015).

Recentemente, o polipirrol com sua excelente condutividade elétrica e termoestabilidade, em comparação com outros polímeros condutores, tem sido funcionalizado e usado como sensor para colesterol e glicose no sangue, para identificação de grupo sanguíneo, identificação de anticorpos e detecção de vapores de solventes orgânicos (Dimitrijevic, et al., 2013). Ele também tem sido testado para ser usado para tratamento de problemas neurais, para liberação controlada de drogas e biomoléculas, até para aplicação em músculos artificiais (Mejia, et al. 2015). Em adição a biocompatibilidade e citocompatibilidade do Ppi foi muito bem demonstrada usando fibroblastos e células nervosas (Zang, et al. 2007). Além disso, o Ppi foi utilizado como suporte para adesão de diferentes tipos de células in vitro (Zuñiga-Aguilar, 2014). Ainda no campo neurológico, o Ppi foi aplicado em um trabalho para regeneração do nervo isquiático de ratos onde promoveu neuroproteção e contribuiu para recuperação da função motora e sensitiva em ratos (Bendrea et al., 2011). Os implantes de Ppi não mostram resposta inflamatória significativa após quatro semanas de implantação (Mejia, et al. 2015).

Recentemente estudos foram feitos no sentido de se produzirem compósitos de polipirrol/TiO₂ com a finalidade de ampliar aproveitamento da irradiação da luz solar sobre o TiO₂, já que o mesmo de forma isolada aproveita apenas algo em torno de 5% da luz solar. No compósito formado pela polimerização de pirrol com TiO₂, observou-se uma significativa melhora na eficiência do TiO₂ em processos fotoacatalíticos para degradação dos compostos orgânicos testados (Dimitrijevic, et al., et al. 2013).

Neste trabalho, testamos a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea utilizando o polipirrol quimicamente sintetizado como fotocatalisador. Testamos ainda a magnetização do polipirrol para facilitar a separação do polímero do efluente tratado usando um campo magnético, e assim possibilitando a reutilização do polipirrol magnetizado em novos tratamentos.

2 – Objetivos

2.1 – Geral:

Esse trabalho de pesquisa teve como objetivo a avaliação da eficiência da fotocatalise heterogênea, usando polipirrol como fotocatalizador, na remoção da cor dos efluentes têxteis.

2.2 – Específicos:

- Avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea:
 - Na redução da cor,
 - Na remoção de compostos químicos por varredura em UV-Vis,
 - Na redução da demanda química de oxigênio (DQO),
 - Na redução de carbono orgânico total (COT)

- Verificar se o processo de fotocatalise se adequava também para utilização da luz solar no lugar de luz UV artificial.

3 - Metodologia

3.1 – Efluente industrial (EI)

As coletas foram feitas conforme metodologia descrita por Braile (1979), na estação de tratamento do efluente produzido pelo setor de tingimento de uma indústria têxtil na cidade de Anápolis-Go, a partir do material obtido na saída para o tanque de equalização, antes de serem realizados quaisquer tipos de tratamento do efluente. Para estas coletas foram utilizadas bambonas de polietileno previamente lavadas com água destilada. A bambona foi lavada por três vezes com o efluente para retirar quaisquer resquícios de água do seu interior só então o efluente foi coletado.

Foram coletadas também amostras do efluente tratado pela indústria, seguindo procedimento idêntico ao descrito acima. Este efluente foi coletado na saída do tanque de decantação secundário, imediatamente antes do descarte definitivo.

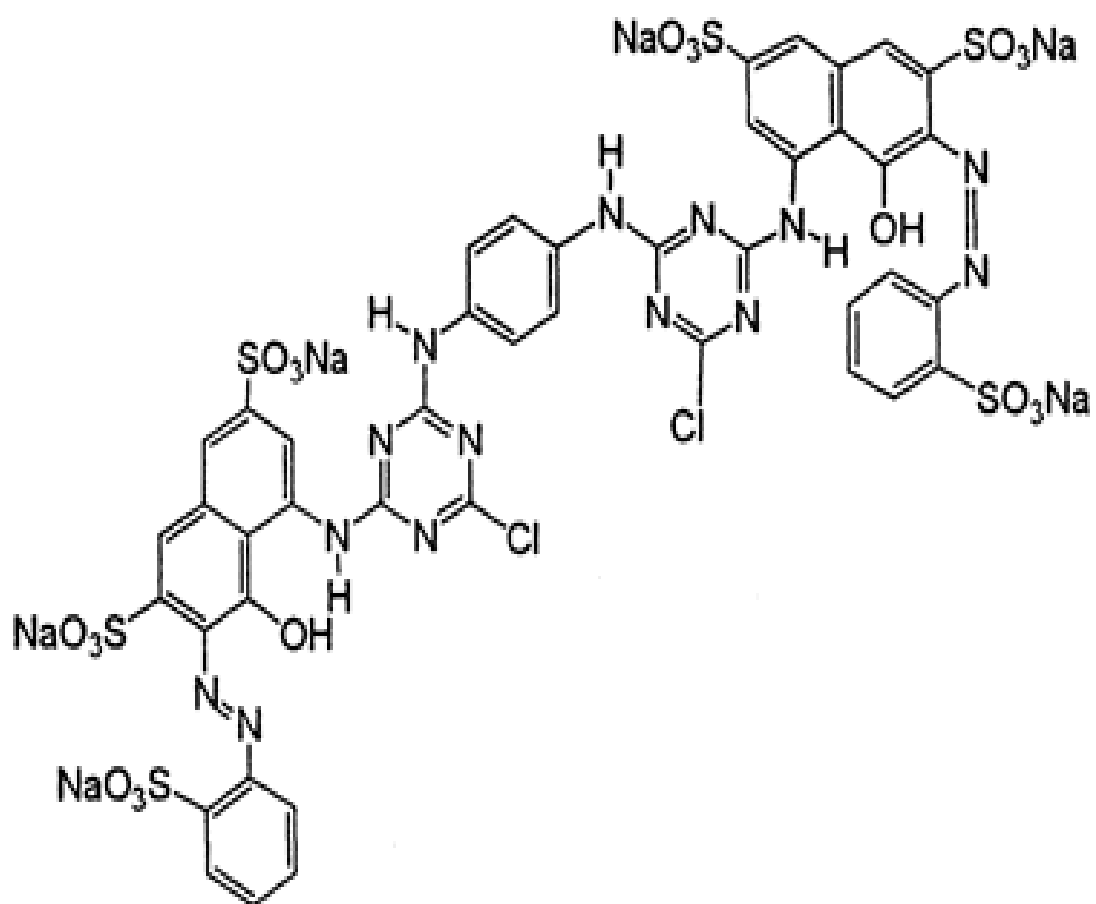
As amostras do efluente foram filtradas a vácuo em funil de Buckner e armazenadas em geladeira a 4°C, em frascos de polietileno envoltos em papel alumínio, por um período de no máximo 5 dias, enquanto se realizavam os tratamentos e as análises. O efluente não tratado foi denominado efluente industrial (Efluente industrial). As amostras do efluente tratado pela indústria foram

armazenadas da mesma maneira e denominadas de efluente tratado pela indústria (ETI).

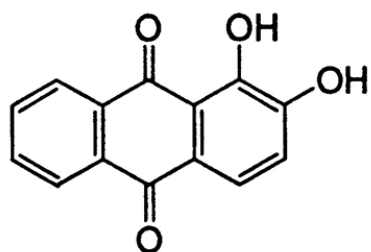
3.2 – Efluente artificial (EA)

A composição química dos efluentes têxteis varia grandemente em função das cores dos corantes utilizados em cada processo. Assim, com a finalidade de testar a eficiência do tratamento fotocatalítico na remoção da cor foi preparado um efluente artificial contendo oito dos principais corantes usados na indústria têxtil, sendo eles Blue 4, Blue 160, Blue 171, Orange 4, Orange 86, Red 11, Red 120 e Yellow 84 (Figura 4).

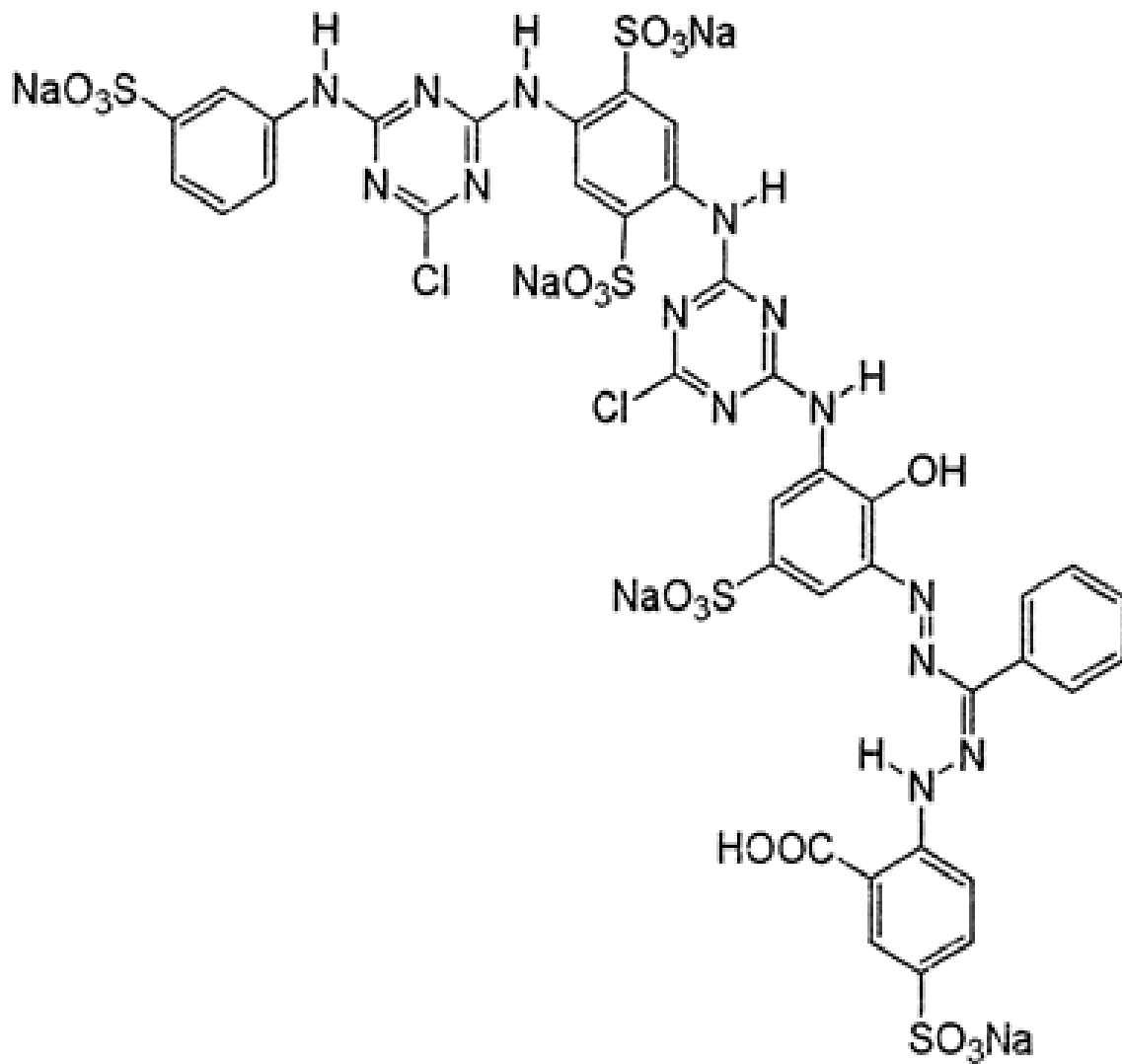
A solução de efluente artificial (EA) foi preparada pela adição de 100 ou 200 mg de cada corante para 1 L de água destilada (Khan e Husain, 2007). O efluente artificial (EA) foi armazenado nas mesmas condições utilizadas para as amostras dos efluentes industriais.



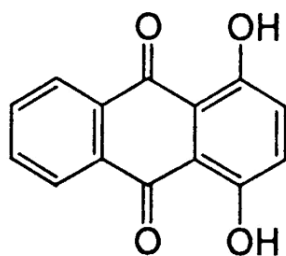
Corante – Red 120



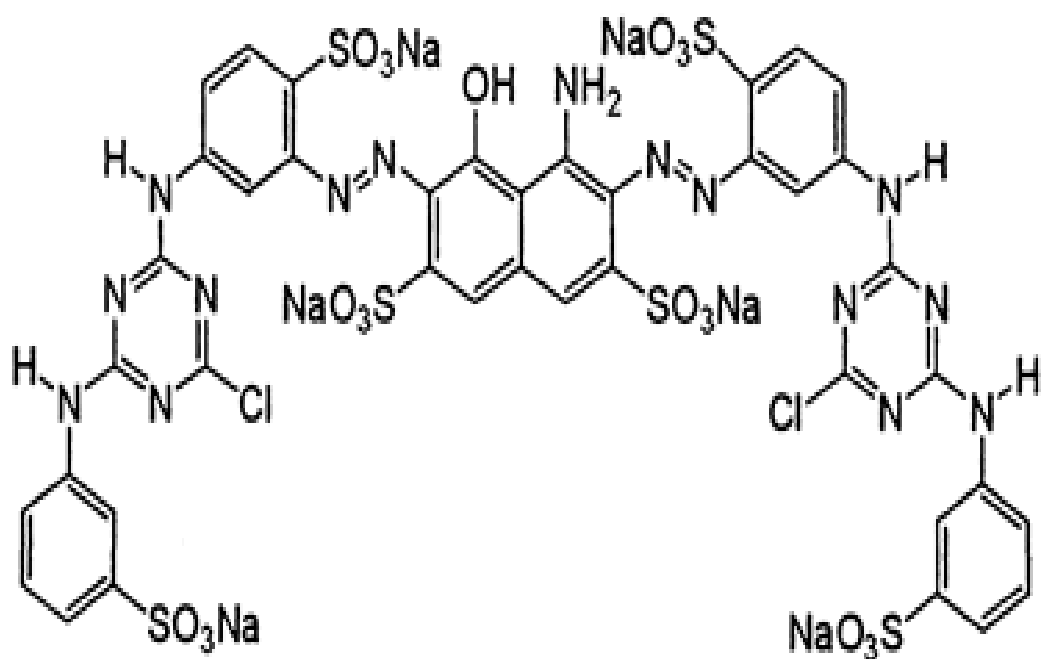
Corante – Red 11



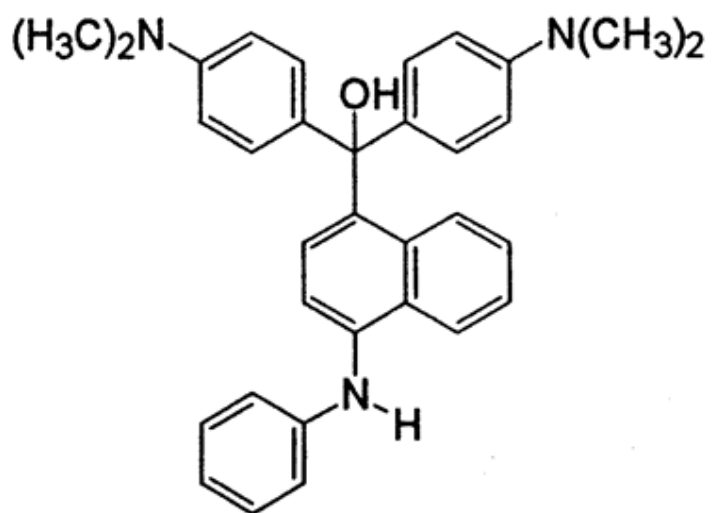
Corante – Blue 160



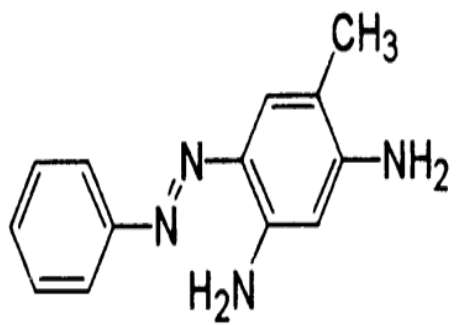
Corante – Orange 86



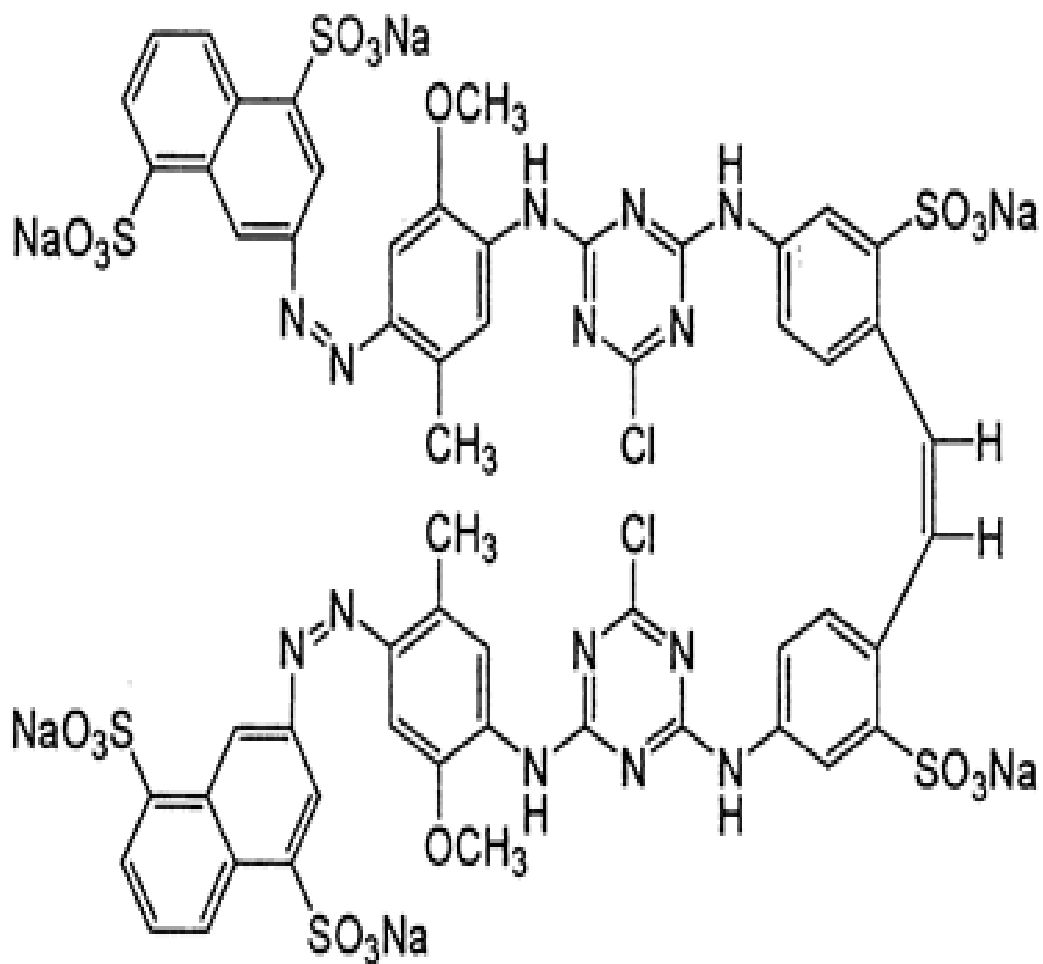
Corante – Blue 171



Corante – Blue 4



Corante – Orange 4



Corante - Yellow 84

Figura 4 – Estruturas químicas dos corantes utilizados na produção do corante artificial.

3.3 – Síntese do polipirrol (Ppi)

O polipirrol foi sintetizado segundo metodologia descrita por Chao e March (1988), usando-se cloreto férrico como agente oxidante. A síntese foi realizada pela lenta adição de 1 mL de solução de pirrol 98% (p/p) a 150 mL de solução de cloreto de férrico, obedecendo-se uma razão molar de 1:2, sob leve agitação, por uma 1h, a temperatura ambiente. Após esse tempo, a suspensão foi deixada em repouso por duas horas. O precipitado formado (Ppi) foi lavado com solução de ácido clorídrico 1 mmol L⁻¹ até ausência de cloreto férrico nas águas de lavagem, que foi confirmada pela ausência de turvação após a adição de sulfocianeto de amônio 0,1 mol L⁻¹ ao filtrado (Vogel, 1981). Por fim, o precipitado foi lavado com acetona e seco em dessecador até obtenção de massa constante, e em seguida armazenada em frascos de polietileno hermeticamente fechados até sua utilização.

3.4 – Tratamento do efluente industrial por fotocatalise heterogênea

Alíquotas de 25 mL do EI foram colocadas em béquer contendo quantidades de Ppi variando entre 2,5 a 5,0 mg mL⁻¹, de modo a se obter uma coluna de líquido de 1 cm de altura. Essas misturas foram irradiadas com luz UV usando uma lâmpada de mercúrio Osram de 300W (108kJm⁻² s⁻¹ $\lambda > 254\text{nm}$) sem o bulbo de vidro a uma distância de 12 cm, com ou sem saturação do meio de reação com oxigênio, por tempos que variaram entre 1 e 2 horas, seguindo matriz de planejamento experimental multifatorial (Tabela 1), conforme descrito por Barros Neto et al. (1998).

Tabela 1 – Matriz de planejamento fatorial para o efluente industrial

| Experimento | Polipirrol | Tempo | O ₂ |
|-------------|-------------------------|---------|----------------|
| ET1 | 2,5 mg mL ⁻¹ | 60 min | Não saturado |
| ET2 | 5,0 mg mL ⁻¹ | 60 min | Não saturado |
| ET3 | 2,5 mg mL ⁻¹ | 120 min | Não saturado |
| ET4 | 5,0 mg mL ⁻¹ | 120 min | Não saturado |
| ET5 | 2,5 mg mL ⁻¹ | 60 min | Saturado |
| ET6 | 5,0 mg mL ⁻¹ | 60 min | Saturado |
| ET7 | 2,5 mg mL ⁻¹ | 120 min | Saturado |
| ET8 | 5,0 mg mL ⁻¹ | 120 min | Saturado |

Obs: Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

3.5 – Análise de absorvância na faixa ultravioleta/visível (UV/VIS) do espectro de luz

Após o tratamento fotocatalítico tanto do efluente artificial como do efluente industrial, os efluentes tratados depois separados dos polímeros foram submetidos a leituras de absorvância na região UV/Vis do espectro de luz, na faixa de comprimento de onda compreendida entre 190 a 700nm (Li et al., 2011). Os gráficos gerados por essas varreduras tiveram suas áreas comparadas ao gráfico obtido da varredura do efluente industrial seguindo metodologia descrita por Vasconcelos et. al., (1991).

3.6 – Determinação da cor do efluente

A determinação da cor do efluente foi avaliada de acordo com método padrão de determinação da cor pela escala platina/cobalto (CPPA) para efluentes, conforme descrito por Livernoche et. al. (1983). As amostras a serem analisadas tiveram seu pH ajustados para 7,6 com NaOH ou HCl dependendo da necessidade, tomando-se cuidado para que o volume adicionado à amostra não ultrapasse 3% do volume total. Em seguida, as amostras foram filtradas para remoção de partículas em suspensão, e então foi determinada a absorvância a 465 nm do líquido filtrado

contra água deionizada. As absorvâncias foram transformadas em unidades de cor de acordo com a equação abaixo:

$$UC = 500 \cdot A_2/A_1 \text{ onde:}$$

A_1 = absorvância de uma solução padrão de platina-cobalto de 500 UC ($A_{465} = 0,132$)

A_2 = absorvância da amostra a 465nm

3.7 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi analisada segundo metodologia descrita pelo método no. 5220 da *American Public Health Association* (APHA, 2005), pelo método de refluxo aberto. Em um teste típico, a 20 mL de amostra foram adicionados 0,4 g de sulfato de mercúrio, 10 mL de solução padrão de dicromato de potássio $0,0417 \text{ mol L}^{-1}$ e 30 mL de solução ácida de sulfato de prata $17,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Esta mistura foi colocada em refluxo por 2 horas e após resfriamento, titulada por solução padrão de sulfato ferroso amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, usando ferroína como indicador.

3.8 – Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT foram feitas de acordo com a metodologia descrita pelo método no. 5310 da *American Public Health Association* (APHA, 2005), usando um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu (TOC 5000). Em um teste padrão, um volume de $100\mu\text{L}$ de amostra foram injetados no forno do Analisador de COT, e o carbono nas formas orgânicas e inorgânica foram transformados em CO_2 , que foi arrastado para fora do forno pelo fluxo de ar, sendo introduzido na cela de análise de CO_2 por infravermelho não dispersivo. O sinal do analisador gerou um pico cuja área foi calculada pelo processador de dados e comparada com curva padrão.

A análise do teor de carbono inorgânico se deu pela injeção de um volume máximo de $250 \mu\text{L}$ de amostra que foi levado por intermédio do gás de arraste até

uma câmara de reação, onde o gás foi borbulhado em uma solução acidificada com ácido fosfórico. Nestas condições, somente as formas inorgânicas do carbono foram transformadas em CO₂, que foi levado ao detector de infravermelho não dispersivo, ocorrendo à quantificação de carbono inorgânico, de maneira análoga à citada anteriormente para o carbono total.

3.9 – Testes de adsorção

Após o tratamento fotocatalítico o polímero utilizado nos tratamentos sofreram lavagens sucessivas da seguinte maneira primeiro com H₂O destilada, depois com HCl 0,1 mol L⁻¹, seguido por H₂O destilada, depois com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e finalmente H₂O destilada. Em cada lavagem o Ppi foi deixado em contato com as soluções citadas por um período de 2 h, à temperatura ambiente, sob agitação leve, na ausência de luz. As águas de lavagem foram analisadas em espectrofotômetro na região 190 a 700nm. Foram feitas provas em branco com as águas de lavagens obtidas do Ppi não utilizado em tratamentos fotocatalíticos.

3.10 – Reuso do polipirrol com e sem redopagem

Testes foram realizados reutilizando uma mesma amostra de Ppi em tratamentos subsequentes, nas condições experimentais de maior eficiência (ET4). Após cada tratamento o polímero foi separado do efluente tratado, em seguida o polipirrol já usado era reutilizado em nova reação.

Em alguns testes o Ppi depois de utilizado no processo fotocatalítico foi redopado através das lavagens do polímero usado, com NaOH por 30 minutos e em seguida lavado com água destilada e depois era redopado com HCl 1.10⁻³ mol L⁻¹ em seguida foi realizada a secagem em dessecador antes de nova reação de fotocatalise.

3.11 – Ensaio Biológicos

Os cultivos foram preparados seguindo a metodologia previamente desenvolvida para a determinação de cianeto em sementes de frutas comerciais (Garcia-Rodriguez et al., 2009) e outras amostras biológicas (Garcia-Rodriguez et al., 2004). 0,2 g de ovos de *Artemia salina* foram colocados em 200 mL de solução de sal marinho 3,5%, sob aeração e iluminação constantes, até a eclosão dos mesmos, após 48 horas. Os nauplios eclacionados foram separados com uma pipeta Pasteur e colocados em tubos de ensaio (10 exemplares em 1 mL de solução de sal marinho).

As amostras de efluentes foram acrescentadas em diferentes concentrações por triplicata nos tubos de ensaio com os cultivos de *Artemia salina*, sem ultrapassar a quantidade de 100 µL por tubo e após 24 horas de incubação, os exemplares vivos e mortos ou imobilizados foram contados, para seguidamente calcular a porcentagem de sobrevivência. Quando a toxicidade é detectada, os dados obtidos são utilizados para a construção das curvas dose – resposta e os valores da concentração de extrato que provoca a morte de 50% dos exemplares no cultivo (denominada Dose Letal – 50 ou DL50) são calculados partir do ajuste logarítmico das mesmas, utilizando o pacote estatístico Origin 6.0 (Microcal TM Origin [®], Microcal Software Inc., Northampton-MA, USA).

3.12 – Magnetização do polipirrol (Ppi_m)

A fim de facilitar a separação entre o polímero e o efluente após o tratamento fotocatalítico, o polipirrol sofreu um processo de magnetização. Para isso, a cada 1,5g de polipirrol foram adicionadas 7,5mL de água deionizada e 7,5mL de solução de FeCl₃/Fe (SO₄) contendo 3,7mol L⁻¹ de FeCl₃ e 1,25mol L⁻¹ de Fe(SO₄). A mistura foi homogeneizada por agitação e teve seu pH ajustado para 8,3 com NH₄OH 28% (p/v). A solução foi incubada a 60°C por 10 minutos. A seguir o polímero (Ppi_m) foi separado por filtração a vácuo e lavado exaustivamente com água deionizada, seco

em dessecador até obtenção de massa constante e armazenado em frascos hermeticamente fechados até sua utilização (Barbosa et. al. 2012).

3.13 – Comparação entre a eficiência do Ppi e Ppi_m na fotocatalise heterogênea

O polipirrol foi magnetizado de modo a facilitar a separação do Ppi do efluente, para avaliar se a eficiência do processo fotocatalítico era afetada pela magnetização do polipirrol, testes foram conduzidos usando polipirrol magnetizado seguindo as mesmas condições em que se obteve maior eficiência fotocatalítica para fotodecomposição usando polipirrol não magnetizado, quais sejam 5,0mg de Ppi_m por mL de efluente, 2 horas de irradiação e sem borbulhamento de oxigênio. Após o tratamento, o polímero foi separado do efluente tratado pela ação de um ímã.

3.14 – Tratamento do efluente artificial por fotocatalise heterogênea

Constatada a eficiência do polipirrol magnetizado como fotocatalisador, os tratamentos com efluente artificial foram todos realizados com este polímero. Um planejamento fatorial de dois níveis (2^3) com ponto central foi realizado para investigar os efeitos das variáveis sobre a reação fotocatalise do EA. As variáveis investigadas foram a concentração de polipirrol magnetizado, o tempo de irradiação e a concentração dos corantes no EA. As variáveis independentes foram confinadas em dois níveis: 100mg L⁻¹ (menor nível) ou 200mg L⁻¹ (maior nível) para concentração dos corantes; 1,25mg mL⁻¹ (menor nível) ou 3,75mg mL⁻¹ (maior nível) para a concentração de polipirrol magnetizado; e 60 min (menor nível) ou 120 min (maior nível) para o tempo de irradiação com luz UV (Tabela 2).

Os resultados do planejamento fatorial foram analisados utilizando o software Statistica 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA, 1997). O modelo foi simplificado, pela remoção dos termos que não foram estatisticamente significantes ($p > 0,01$) após análise de variância (ANOVA).

Tabela 2 – Matriz de planejamento fatorial para efluente artificial

| Experimento | Efluente artificial (mg L⁻¹) | Polipirrol Magnetizado (mg mL⁻¹) | Tempos (min) |
|----------------------|--|--|---------------------|
| ET1 | 100 | 1,25 | 60 |
| ET2 | 200 | 1,25 | 60 |
| ET3 | 100 | 3,75 | 60 |
| ET4 | 200 | 3,75 | 60 |
| ET5 | 100 | 1,25 | 120 |
| ET6 | 200 | 1,25 | 120 |
| ET7 | 100 | 3,75 | 120 |
| ET8 | 200 | 3,75 | 120 |
| Ponto Central | 150 | 2,5 | 90 |

Obs: Testes feitos em triplicata.

3.15 – Tratamento do efluente industrial por fotocatalise heterogênea com polipirrol magnetizado utilizando luz solar como fonte de energia

Nesses experimentos (feitos em triplicata) 30 mL de efluente industrial foram misturados com 150 mg de polipirrol magnetizado e as misturas foram irradiadas com luz solar no período de maior incidência de luz UV ou seja entre 10 e 14h sob agitação constante em intervalos de tempo que variam entre 30 e 180 minutos. Após esse período o efluente tratado era separado, com a utilização de um ima, do polipirrol e era determinada a % de redução de cor.

3.16 – Tratamento de grandes volumes de efluente artificial com a luz solar

Nesse experimento foi realizado o tratamento do EA com luz solar, utilizando um maior volume de efluente, 150 mL que proporcionou uma coluna de líquido de 5 cm de efluente, ou seja, uma coluna de líquido 5 vezes maior que a coluna de líquido usada nos outros tratamentos. Para efeito de comparação foi realizado um experimento em que 150 mL de EA foram irradiado pela luz solar sem a presença de polipirrol, para verificarmos se haveria alguma degradação só pela exposição à luz UV solar.

3.17 – Análise dos resultados

Os resultados obtidos a partir de planejamento experimental multifatorial foram analisados através do software Estatística 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA, 1997) que foi usado para realizar a análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey para determinar as diferenças significativas entre as médias. Usando os dados para construção de uma superfície de resposta e com isso realizar a escolha das melhores condições de tratamento por fotocatalise heterogênea.

Parte dos resultados desta tese relacionada ao tratamento fotocatalítico do EB foi publicada na **Revista Solar Energy**, (ISSN: 0038-092X) da Editora Elsevier, cujo Fator de Impacto é 3.541.

O artigo completo está apresentado nas páginas que seguem.



Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole

Claudinei S. Lima^{a,b}, Karla A. Batista^b, Armando García Rodríguez^b, Jurandir R. Souza^c,
Kátia F. Fernandes^{b,*}

^a Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brazil

^b Laboratório de Química de Polímeros, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

^c Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil

Received 15 December 2014; received in revised form 28 January 2015; accepted 29 January 2015

Communicated by: Associate Editor Gion Calzaferri

Abstract

A real sample of textile wastewater was successfully decolorized through a simple, fast and efficient photocatalytic treatment using polypyrrole as catalyst. In the optimized operational conditions, the photocatalytic treatment resulted in 95.8% decrease in the units of color and 91.2% photodecomposition. Photocatalysis reduced the COD values from 1111.04 mg L⁻¹ to 71.43 mg L⁻¹, evidencing 93.6% reduction in the organic matter to be discharged. TOC was also efficiently reduced from 156.75 to 51.74. The efficiency of the photocatalytic process was maintained during repeated use when cycles of photocatalysis were followed by redoping of polypyrrole with 0.1 mol L⁻¹ HCl solution. The same photodecomposition efficiency was achieved using sunlight irradiation for 30 min, with values of photodecomposition up to 98%. Tests of toxicity using *Artemia salina* resulted in 96.7% survival, indicating that the products generated in the photodecomposition are non-toxic.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Textile effluent; Decolorization; Toxicity; Solar irradiation

1. Introduction

Textile industry is considered as one of the largest water consumers in the world and the wastewater generated in the process is one of the most hazardous effluent for the environment, introducing a variety of organic pollutants into the natural resources of water (Soares et al., 2014). Among the pollutants present in the textile wastewater,

the colored dyes are considered hazardous because they can reduce the photosynthetic capacity of the aquatic biota and their breakdown products are toxic (Khataee et al., 2013; Mittal et al., 2014).

Based on the various hazardous compounds present in the textile wastewater, the improvement of the wastewater treatment technology would play an extremely important role in maintaining ecological balance, protecting the environmental and human health (Li et al., 2014). There are several methods for the removal of the organic pollutants, particularly dyes, that have been reported, including chemical and biological oxidation, adsorption, precipitation, ion

* Corresponding author. Tel.: +55 (62) 3521 1492; fax: +55 (62) 3521 1190.

E-mail address: katia@icb.ufg.br (K.F. Fernandes).

exchange and membrane separation (Soares et al., 2014; Lopez-Lopez et al., 2013; Sapawe et al., 2013). However, these methods have their own limitations, as they are time-consuming, expensive, commercially unattractive, and generate secondary wastes (Mittal et al., 2014).

Recently, photocatalytic techniques have attracted more attention since they are able to oxidize organic pollutants into nontoxic products (Schüler et al., 2013). The photocatalysis is a kind of advanced oxidative process based on electron–hole pairs created in semiconductors/conductors materials by the absorption of photons, which can further generate free radicals such as hydroxyl in the system, to redox the compounds absorbed on the surface of the photocatalyst. Thus, this process can convert a wide range of harmful dyes into non-toxic products, CO₂ and water at ambient temperatures (Jaafar et al., 2012; Hayat et al., 2011; Kim et al., 2012). This process has considerable advantages, since it can work with sunlight because the light required to activate the catalyst is low-energy UV-A (Fernández et al., 2012). The use of solar irradiation to energize photocatalyst material has an environmental appealing, consisting in a process almost energy self-sufficient that permits the design of a water treatment plant simple, robust and inexpensive to set up and run (Soltani et al., 2013).

Several studies have reported the photocatalytic activity of semiconductor polymers (Khataee et al., 2013; Mittal et al., 2014; Schüler et al., 2013; Deng et al., 2012; Li et al., 2011; Leong et al., 2014). Among various conducting polymers, polypyrrole (PPy) is one of the most promising materials due to its superior conductivity, electrochemical reversibility, high polarizability, ease of preparation through chemical or electrochemical routes, as well as high absorption coefficients in the visible part of the spectrum. Moreover, PPy is chemically and thermally stable, presents a high mobility of charge carriers and a good environmental stability (Deng et al., 2012; Li et al., 2011; Feng et al., 2014). The conjugated structure and perfect conductivity of PPy can be useful to electron transfer during photocatalytic processes (Lim et al., 2012; Chandra and Kim, 2011).

In this study a 2² factorial design was used to optimize the decolorization of a real sample of textile wastewater by photocatalysis using PPy. Parameters such as total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and pH of decolorized effluent were analyzed. The reuse of the catalyst was also investigated. Finally, in order to examine the efficiency of this photocatalytic treatment, tests of photodecomposition using a real sample and solar irradiation were conducted.

2. Material and methods

2.1. Textile wastewater

The textile wastewater was obtained from a textile plant in the Anápolis city (Goiás, Brazil), containing a mixture of

organic dyes (indigo carmin (IC), reactive blue (RB-15), acid violet (AV-7), reactive black (BB-5), acid green (AG-27), acid blue (AB-25), acid orange (AO-74), and acid black (AB-24)). Additionally, a sample of textile wastewater treated with activated sludge in the textile plant was used for comparison of photodecomposition efficiency. All samples were stored at 5 °C in plastic flasks and used without filtration.

2.2. Polymer synthesis and magnetization

The polypyrrole (PPy) was prepared by chemical polymerization according to methodology described by Chao and March (1988). Briefly, a pyrrole solution (Sigma–Aldrich) was mixed with FeCl₃ solution (0.2 mol L⁻¹) in the ratio of 1:2 (monomer:oxidant), under constant stirring for 60 min at room temperature (28 °C). This preparation was left to rest for 2 h and then, the polypyrrole was filtered under vacuum and washed with acid water.

2.3. Photocatalytic treatment of textile wastewater

The photocatalytic reaction was carried out in an open beaker containing 25 mL of textile wastewater. An adequate amount of photocatalyst (2.5–5 mg mL⁻¹ of PPy) was added and the solution was illuminated from the top using a 300 W Osram lamp (108 kJ m⁻² s⁻¹, λ > 254 nm), without the glass cover, at a distance of 12 cm, for a convenient time (60–120 min). During the irradiation, the solution was magnetically stirred. The influence of oxygen was evaluated by bubbling of gas at flow rate of 10 mL min⁻¹.

2.4. Optimization of photodecomposition of textile wastewater by experimental design

A two-level factorial design (2²) was carried out to investigate the effects of variables on the photocatalysis reaction. The variables investigated were the concentration of polypyrrole, and irradiation time. The independent variables were confined in two levels: 2.5 mg mL⁻¹ (low level) or 5 mg mL⁻¹ (high level) for polypyrrole concentration and 60 min (low level) or 120 min (high level) for ultraviolet irradiation time (Table 1). Results from factorial design were analyzed using the software Statistica 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA, 1997). The model was simplified by dropping terms that were not statistically significant (*p* > 0.01) by ANOVA.

2.5. UV–Vis absorption spectra of the textile wastewater

The UV–Vis absorption spectrum of the textile wastewater was carried out using a Beckman UV–Vis spectrophotometer in the range of 190–700 nm. The area below the curve was measured and its decrease was related to the photodecomposition observed in each treatment (Li et al., 2014).

Table 1

Factors coded (in parenthesis) and decoded levels used in the 2² experimental design and the mean response obtained for decolorization tests (%).

| Experiment | Polypyrrole (mg mL) X_1 | Time (min) X_2 | Decolorization (%) ^a | | |
|--|---------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|--------------|
| | | | Ultraviolet spectrum | Visible spectrum | Total |
| <i>Absence of oxygen</i> | | | | | |
| ET1 | 2.5 (–) | 60 (–) | 64.30 ± 0.87 | 88.71 ± 0.83 | 74.46 ± 0.58 |
| ET2 | 5.0 (+) | 60 (–) | 68.07 ± 1.48 | 88.97 ± 0.98 | 75.01 ± 0.81 |
| ET3 | 2.5 (–) | 120 (+) | 67.85 ± 1.06 | 74.23 ± 1.16 | 68.03 ± 1.48 |
| ET4 | 5.0 (+) | 120 (+) | 87.45 ± 1.18 | 96.40 ± 1.03 | 91.20 ± 0.62 |
| <i>Presence of oxygen (10 mL min⁻¹)</i> | | | | | |
| ET5 | 2.5 (–) | 60 (–) | 48.18 ± 1.75 | 57.86 ± 1.05 | 53.10 ± 0.76 |
| ET6 | 5.0 (+) | 60 (–) | 63.66 ± 1.09 | 74.24 ± 0.89 | 67.26 ± 0.86 |
| ET7 | 2.5 (–) | 120 (+) | 52.40 ± 1.22 | 63.49 ± 1.67 | 56.82 ± 0.83 |
| ET8 | 5.0 (+) | 120 (+) | 54.92 ± 1.27 | 83.06 ± 0.45 | 72.19 ± 1.66 |

^a Results are the mean of three determinations.

Decolorization of textile wastewater was monitored through the reduction in the units of color after photocatalytic treatment. The unit of color was determined according to Livernoche et al. (1983), and calculated using the following equation:

$$\text{Unit of color (UC)} = 500 \frac{A_2}{A_1}$$

where A_1 is the absorbance of the platin-cobalt standard with 500 UC ($A_1 = 0.132$ at 465 nm) and A_2 is the absorbance of the wastewater effluent at 465 nm.

2.6. Photodecomposition using solar irradiation

The ability of polypyrrole to absorb light at UV wavelength does not guarantee that photodecomposition will occur with the same efficiency using solar irradiation. In this sense, tests were conducted using the sunlight as UV source for photocatalysis. All the experiments were performed in sunny days during the period between 10.00 am and 2.00 pm when solar energy fluctuations were minimal. For comparing the photoactivity of the catalyst in sunlight, the degradation reactions were carried using 5.0 mg polypyrrole per mL effluent and irradiation time varying from 30 to 180 min.

2.7. Adsorption studies

Considering the chemical composition of PPy, tests were conducted in order to verify if the reduction observed in the UV–Vis spectra was influenced by the adsorption of dyes or products of the photocatalytic treatment onto the surface of the PPy. In these tests, after photocatalytic reaction the PPy was successively washed with distilled water, 0.1 mol L⁻¹ HCl and 0.1 mol L⁻¹ NaOH solutions. Additionally, PPy was left in contact with the textile wastewater for 2 h under stirring, at room temperature and absence of light. The absorbance of the supernatant was analyzed and adsorption percentage was calculated.

2.8. Reuse test

Tests of repeated use were conducted in order to evaluate the efficiency of the photodecomposition using PPy. In these tests, 25 mL of textile wastewater and 125 mg of PPy were irradiated with UV light for 2 h, under stirring. Then, PPy was left to decant, the supernatant was removed and a new load of textile wastewater was added. Aiming to improve the reuse of PPy as photocatalyst, the polymer was redoped by a sequential treatment with 0.1 mol L⁻¹ NaOH and 0.1 mol L⁻¹ HCl solutions.

2.9. Investigation on biodegradability

The chemical oxygen demand (COD) was determined according to the method No. 5220 of the American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Environment Federation (APHA, 2005).

The total organic carbon (TOC) was determined according to the method No. 5310 of the American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Environment Federation (APHA, 2005), using a Shimadzu total organic carbon analyzer (TOC 5000).

2.10. Bioassay tests

In order to verify the biological toxicity of the photodecomposition products, tests *in vivo* were carried out using *Artemia salina*, according to a method described by Garcia-Rodriguez et al. (2004). The products of photocatalysis were added in different concentrations to test tubes containing *Artemia* cultures, in amounts no greater than 100 µL, which is equivalent to 10% of the total volume in the test tube. Tubes containing 1 mL of *Artemia salina* cultures and 100 µL of distilled water were used as control. After 24 h incubation, living and dead individuals were counted to calculate survival percentage. Dose-response curves were constructed and lethal dose-50 (LD₅₀) was calculated with logarithmic curve fitting using the

statistical software program Origin 6.0 (Microcal™ Origin®, Microcal Software Inc., Northampton-MA, USA).

2.11. Statistical analysis

All tests were conducted according to a completely randomized model. The software Statistica 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA, 1997) was used to perform the analysis of variance (ANOVA) followed by the Tukey test to determine the significant differences among the means.

3. Results and discussion

3.1. Optimization of photocatalysis process

A 2² factorial design was performed in order to determine the optimal conditions for the highest photodecomposition of textile wastewater. As can be seen in Table 1, the highest values for both photodecomposition and color removal were obtained in the experiments without bubbling of oxygen.

The interaction between the oxygen molecule and polypyrrole may occur through two pathways. The first involves the partial electron transfer from polypyrrole to oxygen, forming a molecular association complex. The second entails the complete electron transfer to form the polycation version of the polypyrrole with the superoxide anion as the counter ion. The superoxide anion is immediately scavenged by water, leading to dedoping of the polymer (Lei and Martin, 1995). Considering that PPy is converted to a dedoped state during the photocatalytic reaction, losing its conductive character, the interaction between excess of oxygen and L polymer accelerates the dedoping process, which negatively affects the efficiency of photocatalysis (Feng et al., 2014). The fact that bubbling of oxygen is not necessary to achieve higher efficiency in the photodecomposition of textile wastewater by PPy is an advantage because eliminates an important factor in the final process cost.

The results of the multivariate analysis evidenced that polypyrrole concentration (X_1) and irradiation time (X_2) as well as the interaction factor (X_1/X_2) had a positive effect on the response for the UV region of the spectrum. In addition, the results from correlation analysis showed that the photodecomposition observed in this region was pronounced correlated with polypyrrole concentration (0.64) and irradiation time (0.63) and slightly correlated with the interaction between the independent variables (0.43).

The regression analysis from photodecomposition in the UV region of spectrum showed an adequate fit of experimental values to the first-order polynomial model as a function of significant factors. Consequently, the data were converted in the following equation, describing the correlation between the response and the variables:

UV – photodecomposition (%)

$$= 72.81 - 4.82X_1 - 0.20X_2 + 0.11X_1X_2 \text{ (adj-} r^2 = 0.985)$$

where X_1 and X_2 denoted polypyrrole concentration and irradiation time, respectively. The high proportion of variability in the response can be explained successfully by the experimental model ($r^2 = 0.989$). In addition, the adj- r^2 values indicate that 98.5% of the experimental data were in agreement with the predicted values.

The photodecomposition in the visible region of the spectrum is presented in Table 1. The regression analysis showed an adequate fit of experimental values to the first-order polynomial model as a function of significant factors (adj- $r^2 = 0.985$). The mathematical model is represented in the following equation:

Vis – photodecomposition (%)

$$= 124.84 - 8.66X_1 - 0.61X_2 + 0.15X_1X_2 \text{ (adj-} r^2 = 0.986)$$

where X_1 and X_2 denoted polypyrrole concentration and irradiation time, respectively. The value of adjusted r^2 indicates that the experimental data were in agreement with the predicted values.

In addition, the results from multivariate analysis showed that the polypyrrole concentration (X_1) and the interaction factor (X_1/X_2) positively affected ($p < 0.01$) the percentage of photodecomposition in the visible region of the spectrum. Results of correlation analysis indicate that the photodecomposition in the visible region presented a significant positive correlation with X_1 (0.69) and X_1/X_2 (0.68). On the other hand, the irradiation time (X_2) had a negative effect on the response, presenting a slightly negative correlation (-0.22).

Regarding to the total photodecomposition (Table 1), the maximum was obtained in the treatment with 5 mg mL⁻¹ of PPy and irradiation for 120 min (Fig. 1). The multivariate analysis evidenced that all variables positively affected ($p < 0.01$) the response. However, the irradiation time (X_2) showed a slightly positive correlation (0.28) with the total photodecomposition. The results from correlation analysis also indicated that the total photodecomposition was specially correlated with polypyrrole concentration (X_1) (0.69) and the interaction X_1/X_2 (0.66).

The regression analysis of the data from total photodecomposition showed an adequate fit of experimental values to the first-order polynomial model as a function of the significant factors. The mathematical model is represented by the following equation:

Total photodecomposition (%)

$$= 102.91 - 8.83X_1 - 0.48X_2 + 0.15X_1X_2 \text{ (adj-} r^2 = 0.988)$$

where X_1 and X_2 denoted polypyrrole concentration and irradiation time, respectively. The value of adjusted r^2 indicates that 98.8% of the experimental data were in agreement with the predicted values.

The response surface representing the effect of the independent variables on the photodecomposition is depicted in

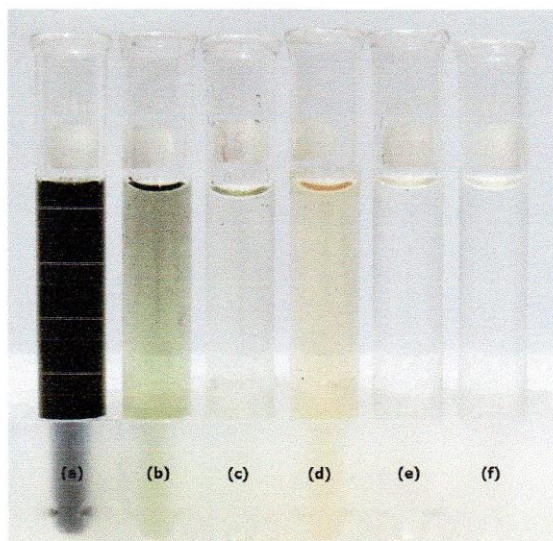


Fig. 1. Change in color of textile wastewater after photocatalysis using PPy. (a) untreated wastewater; (b) ET1; (c) ET2; (d) ET3; (e) ET4; and (f) photocatalysis using solar sunlight (30 min). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 2. As can be observed, in general, increases in the polypyrrole concentration and irradiation time leads to an improvement of photodecomposition efficiency (Fig. 2a and c). However, the analysis of response surface for the visible region of the spectrum (Fig. 2b) evidenced that independently of the PPy concentration, the efficiency of photodecomposition was high. It indicates that photocatalytic treatment is efficient to decompose the compounds measured in this region of spectrum, since the surface plot presented a plateau of high efficiency in the photodecomposition.

In order to reach the best conditions for UV/visible photodecomposition, the desirability function method was used. Desirability consists of an optimization method

by combining all variables into a single objective function, which represents the relationship of all responses being optimized. It is known that the higher the desirability, the better are the treatment conditions. After mathematical optimization based on the highest desirability, the decolorization conditions were established as 5 mg mL^{-1} of PPy and 120 min of irradiation ($d=0.96$), which corresponds to the treatment ET4 (Fig. 1). In addition, the desirability function for total photodecomposition also established the treatment ET4 as the optimal operational condition ($d=0.98$).

An additional evidence of efficiency of the photocatalytic treatment was shown in the UV–Vis absorption spectra. As can be seen in Fig. 3, the decrease in the intensity of absorption spectra observed in ET4 was more pronounced than in the treatment using activated sludge (industrial treatment).

The amount of units of color (UC) in the untreated textile wastewater was compared to the UC in samples treated with activated sludge (industrial treatment) and ET4. The treatment by photocatalysis using PPy (70 UC) resulted in a reduction of 95.8% in the color of textile wastewater, while the industrial treatment (900 UC) reduced only 45.8% of wastewater's color (1660 UC).

Recently, some authors have reported that PPy is an excellent adsorbent to remove pollutants from aqueous solutions (Feng et al., 2014). In order to assure that color removal obtained in this study was an effect of photocatalysis instead of a simple adsorption process, the PPy used in the treatment ET4 was exhaustively washed and the content of adsorbed dye was determined. Results evidenced that after the photocatalytic process only 6.1% of material remained adsorbed in the PPy, which indicates that the dye-degradation process using PPy is very effective.

3.2. Reusability of the photocatalyst

The reuse of photocatalyst in the process is an alternative for reduce the operational cost and increase the attention towards treatment of several types of industrial

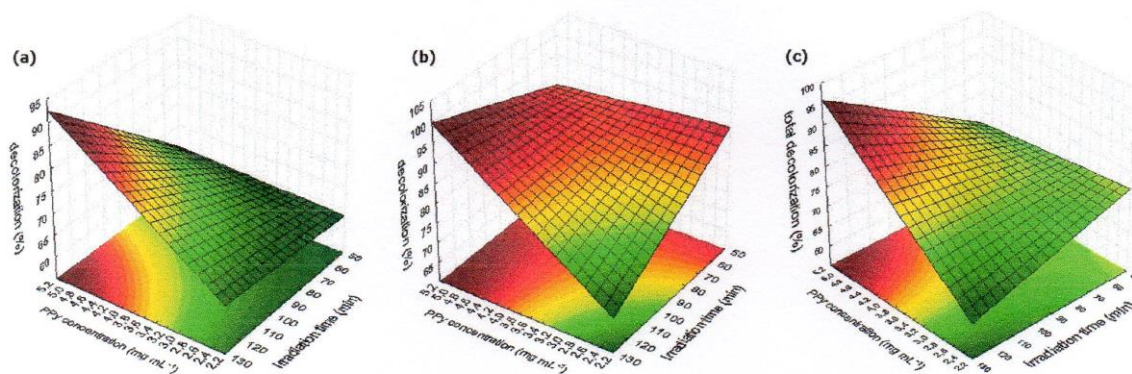


Fig. 2. Response surface plot for photodecomposition percentage as function of polypyrrole concentration and irradiation time in the (a) UV region; (b) visible region; and (c) total photodecomposition.

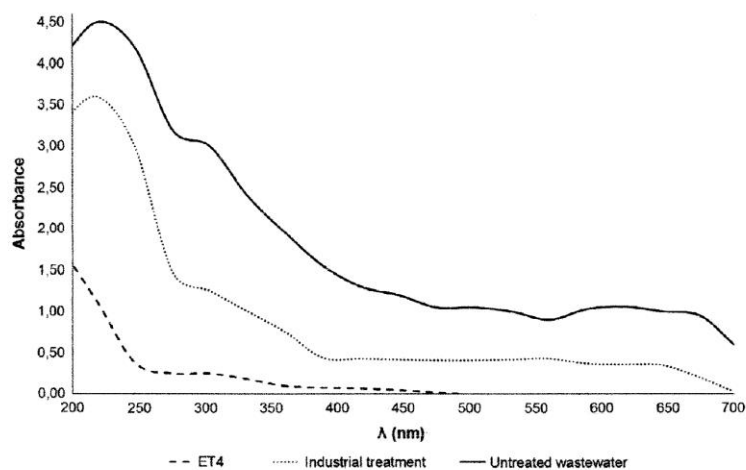


Fig. 3. Absorption spectral changes of textile wastewater after treatment with activated sludge or photocatalysis using PPy (ET4).

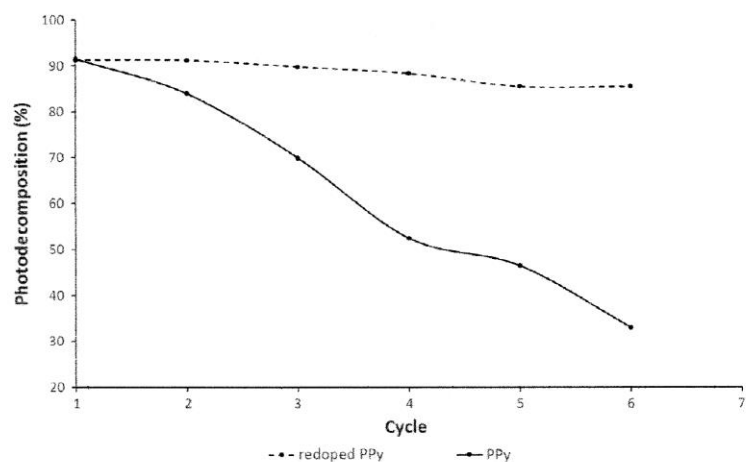


Fig. 4. Photodecomposition obtained in the reuse tests: (—) repeated use of PPy; (- - -) repeated use of redoped PPy.

effluent (Vineetha et al., 2013). In this sense, cycles of photocatalysis were performed to evaluate the stability of the photocatalytic activity of PPy (Fig. 4). As can be seen, the photocatalytic effectiveness of PPy slowly and gradually decreased after each reuse cycle, remaining 33% of initial activity after 6 cycles of reaction. This reduction in the photocatalytic activity can be due to the gradual increase of particles of PPy in the dedoped state, which reduced its photocatalytic activity.

An alternative to recover the efficiency of the photodecomposition is to submit the polymer to a redoping process, which was conducted by simply washing the used polymer with 0.1 mol L^{-1} HCl solution. In this case, the redoped PPy presented full recovery of its initial photocatalytic activity, maintaining 84% of photodecomposition after six reuse cycles (Fig. 4).

3.3. Photodecomposition using solar irradiation

Photocatalytic degradation of organic contaminants using solar irradiation may be highly economical compared with the processes using artificial UV–Vis irradiation, which require substantial electrical power input (Bhosale et al., 2014). In this sense, aiming to verify the efficiency of photocatalytic treatment under solar irradiation, tests were performed using the sunlight as source of UV radiation. Results showed that decolorization observed in the experiments using sunlight occurred faster than those with artificial UV light (Fig. 1). As can be observed in Fig. 5, values of total decolorization up to 98% were reached after 30 min of solar irradiation. In addition, results also evidenced that the polypyrrole is essential to the decolorization process, since the irradiation of the effluent with

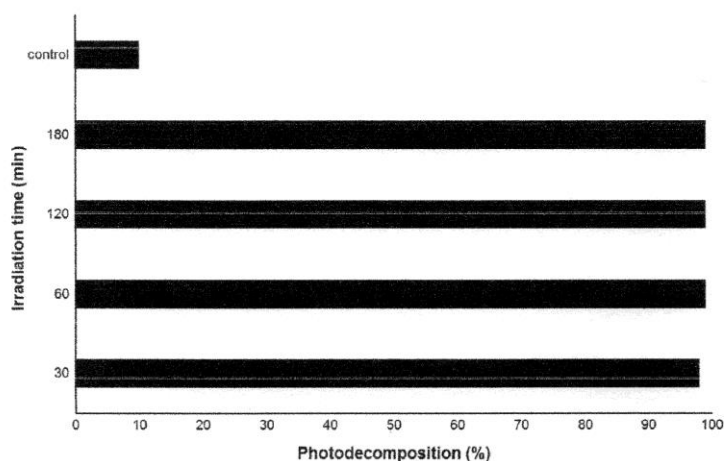


Fig. 5. Photodecomposition obtained after photocatalysis using sunlight as irradiation source. A control test was carried out without PPy with solar exposure of 180 min.

sunlight in absence of the polymer for 120 min reached only 10% decolorization.

3.4. Investigation on biodegradability

The chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) for the textile wastewater before and after photocatalytic treatment were determined. Indirectly, the COD was used to investigate the amount of organic compounds that were present in the aqueous solution, which is an important parameter used to establish legal discharge limits in several countries (Un and Aytac, 2013). The value of COD for untreated wastewater was found to be $1111.04 \text{ mg L}^{-1}$ which was reduced to 596.96 mg L^{-1} after industrial treatment using activated sludge (51.3% reduction). In contrast, photocatalytic process using PPy resulted in a COD value of 71.43 mg L^{-1} , which correspond to 93.6% reduction of the initial COD. Compared to the industrial treatment, the efficiency of photocatalysis was 45% higher.

The total organic carbon (TOC) showed a significant decrease after photocatalytic treatment using PPy. This reduction can be attributed to the fact that structured dye molecules present in the textile wastewater were fragmented and converted into small organic molecules, which enhanced the mineralization during the irradiation process. As can be observed in Fig. 6, the industrial treatment showed a reduction of 41% in the TOC content, while photocatalysis using PPy resulted in TOC values 67% lower than those of untreated wastewater.

An additional evidence of mineralization was provided by the changes in pH observed after photocatalytic treatment of textile wastewater. Results showed that the pH of the solution was shifted from 9.6 to 4.76 after photocatalytic reaction, which can be explained by two factors: the release of protons from polymer to reaction medium; and

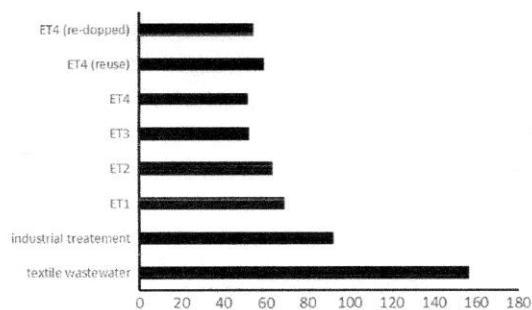


Fig. 6. Total organic carbon (TOC) of untreated and treated textile wastewater.

the release of protons during the mineralization process. Regarding to mineralization, the reduction in the pH reflects the fact that the wastewater most probably was oxidized and decomposed into CO_2 and H_2O to some extent (Sapawe et al., 2013).

It is important to point out that the pH reduction observed in the wastewater treated by photocatalysis was 62.5% higher than that observed in the industrial treatment (7.62), which confirms that photocatalysis using PPy is a more effective process in the mineralization of textile wastewater.

3.5. Toxicity tests

Despite of the photocatalytic treatment be efficient in the photodecomposition, several studies showed that decomposition of azo dyes used in textile industries may result in compounds potentially hazardous to the aquatic biota (Georgiou et al., 2002; Kim et al., 2004; Ustun et al., 2007). In this sense, toxicity assessment is critical to evaluate the effectiveness of a wastewater treatment

(Guieysse and Norvill, 2014; Talebian et al., 2012). Results from toxicity assays using *Artemia salina* evidenced that the product from treatment ET4 presented 96.7% of *Artemia* survival, which indicates that the products generated are non-toxic.

4. Conclusions

In this study, a photocatalytic treatment using polypyrrole (PPy) as catalyst was successfully used to decolorize and reduce organic matter content in a real sample of textile wastewater. In the best photocatalytic conditions, the initial amount of color was reduced from 1660 to 70 units, representing a decrease in the order of 95.8%. Similarly, the total photodecomposition was about 91%, with 87.5% corresponding to photodecomposition in the UV region and 96.2% in the visible region of the spectrum. The efficiency of the photodecomposition obtained in this study may also be evaluated comparing the organic loading in terms of COD and TOC before and after photocatalytic treatment. After photocatalysis using PPy, the value of COD showed a 93.6% reduction in the organic matter to be discharged. TOC was also efficiently reduced from 156.75 to 51.74. This efficiency was maintained during repeated use of photocatalyst when cycles of photocatalysis were followed by redoping of PPy with 0.1 mol L^{-1} HCl. Furthermore, the toxicity test with *A. salina* showed that products of photodecomposition were non-toxic to this organism. Finally, these results show that it is possible to consider the photocatalysis using PPy a quite efficient process in the decolorization and mineralization of textile wastewater, which have the additional advantage of operate with the sunlight as energy source, reaching 98% of color removal after 30 min of solar irradiation.

Acknowledgments

This work was supported by a Grant provided by FAPEG Chamada No. 012/2012 (Process No. 201201271860532). Claudinei S. Lima thanks to FAPEG and Karla A. Batista thanks to CAPES for fellowship.

References

- APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bhosale, R.R., Pujari, S.R., Muley, G.G., Patil, S.H., Patil, K.R., Shaikh, M.F., Gambhire, A.B., 2014. Solar photocatalytic degradation of methylene blue using doped TiO₂ nanoparticles. *Sol. Energy* 103, 473–479.
- Chandra, V., Kim, K.S., 2011. Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chem. Commun.* 47, 3942–3944.
- Chao, T.H., March, J.P., 1988. A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 26, 743–753.
- Deng, F., Li, Y., Luo, X., Yang, L., Tu, X., 2012. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Colloids Surf., A* 395, 183–189.
- Feng, J., Li, J., Lv, W., Xu, H., Yang, H., Yan, W., 2014. Synthesis of polypyrrole nano-fibers with hierarchical structure and its adsorption property of acid red G from aqueous solution. *Synth. Met.* 191, 66–73.
- Fernández, C., Juan, A., Callao, M.P., Larrechi, M.S., 2012. Evaluation of the adsorption and rate constants of a photocatalytic degradation by means of HS-MCR-ALS. Study of process variables using experimental design. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 114, 64–71.
- García-Rodríguez, A., Caetano, G.G.I., Borges, M.B., Santos, C.A., Cardoso, G.S., 2004. Toxicidade por *Microcystis* em goiás: estudo dos efeitos tóxicos em camundongos e *Artemias salinas*. *Estudos* 31, 1595–1606.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K., 2002. Degradation of azoreactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigm.* 52, 69–78.
- Guieysse, B., Norvill, Z.N., 2014. Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment. *J. Hazard. Mater.* 267, 142–152.
- Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M.M., Ahmed, S., Shemsi, A.M., 2011. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Appl. Catal. A* 393, 122–129.
- Jaafar, N.F., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Muhid, M.N.M., Sapawe, N., Satar, M.A.H., Asaari, H., 2012. Photodecolorization of methyl orange over –Fe₃O₄–supported HY catalysts: the effects of catalyst preparation and dealumination. *Chem. Eng. J.* 191, 112–122.
- Khataee, A.R., Fathinia, M., Naseri, A., Hasanzadeh, A., Vafaei, F., Emami, A., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., 2013. Modeling and optimization of simultaneous photocatalysis of three dyes on ceramic-coated TiO₂ nanoparticles using chemometrics methods: phytotoxicological assessment during degradation process. *Res. Chem. Intermed.* 40, 1283–1302.
- Kim, T.H., Park, C., Yang, J., Kim, S., 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* B112, 95–103.
- Kim, J.Y., Jang, J.W., Youn, D.H., Kim, J.Y., Kim, E.S., Lee, J.S., 2012. Graphene–carbon nanotube composite as an effective conducting scaffold to enhance the photoelectrochemical water oxidation activity of a hematite film. *RSC Adv.* 2, 9415–9422.
- Lei, J., Martin, C.R., 1995. Investigations of the chemical interactions between molecular oxygen and pristine (undoped) polypyrrole. *Chem. Mater.* 7, 578–584.
- Leong, K.H., Monash, P., Ibrahim, S., Saravanan, P., 2014. Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol–gel method. *Sol. Energy* 101, 321–332.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2011. Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO₂ composite by in situ polymerization method. *J. Alloy. Compd.* 509, 1953–1957.
- Li, J., Wang, D., Yu, D., Zhang, P., Li, Y., 2014. Performance and membrane fouling in an integrated membrane coagulation reactor (IMCR) treating textile wastewater. *Chem. Eng. J.* 240, 82–90.
- Lim, C.W., Song, K., Kim, S.H., 2012. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 24–18.
- Livernoche, D., Jurasek, L., Desrochers, M., Dorica, J., 1983. Removal of color from kraft mill wastewater with cultures of white-rot fungi and with immobilized mycelium of *Coriolus versicolor*. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 2055–2065.
- Lopez-Lopez, C., Martín-Pascual, J., Martínez-Toledo, M.V., González-López, J., Hontoria, E., Poyatos, J.M., 2013. Effect of the operative variables on the treatment of wastewater polluted with phthalo blue by H₂O₂/UV process. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1–9.
- Mittal, M., Sharma, M., Pandey, O.P., 2014. UV–visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by coprecipitation method. *Sol. Energy* 110, 386–397.

- de, N., Jalil, A.A., Triwahyono, S., 2013. One-pot electro-synthesis ZrO_2 -ZnO/HY nanocomposite for photocatalytic decolorization of various dye-contaminants. *Chem. Eng. J.* 225, 254–265.
- de, E., Gustavsson, A.K., Hertenberger, S., Sattler, K., 2013. Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO_2/Ag nanoparticle dispersions. *Sol. Energy* 96, 220–226.
- de, P.A., Silva, T.F.C.V., Manenti, D.R., Souza, S.M.A.G.U., Aventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2014. Insights into real cotton-tile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 932–945.
- de, N., Saion, E., Yunus, W.M.M., Navasery, M., Bahmanrokh, G., Fani, M., Zare, M.R., Gharibshahi, E., 2013. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles. *Sol. Energy* 97, 147–154.
- Talebian, N., Nilforoushan, M.R., Salehi, Z., 2012. Effect of heterojunction on photocatalytic properties of multilayered ZnO-based thin film. *Ceram. Int.* 38, 4623–4630.
- Un, U.T., Aytac, E., 2013. Electrocoagulation in a packed bed reactor: complete treatment of color and COD from real textile wastewater. *J. Environ. Manage.* 123, 113–119.
- Ustun, G.E., Solmaz, S.K.A., Birgul, A., 2007. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange – a case study. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 425–440.
- Vineetha, M.N., Matheswaran, M., Sheeba, K.N., 2013. Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. *Sol. Energy* 91, 368–373.

4 – Resultados e Discussões

Os resultados apresentados a seguir referem-se ao EA, e constituem parte ainda não publicada desta tese de doutorado.

4.1 – Comparação entre a eficiência do Ppi e Ppi_m na fotocatalise heterogênea

Embora a magnetização realizada neste trabalho seja um processo de deposição de magnetita na superfície do polímero, foram feitos testes para se avaliar se a presença deste composto e o campo magnético gerado por ele alterava a eficiência do polipirrol no processo fotocatalítico. Os experimentos demonstraram que a magnetização do polipirrol não alterava a eficiência como fotocatalizador do polímero já que o tratamento fotocatalítico usando polipirrol magnetizado apresentou a mesma eficiência 96,1% de remoção de cor contra 96,4% que é a obtida pelo polipirrol sem a presença de magnetita. Os resultados foram semelhantes aos encontrados por Gregory, et al. (1988), que utilizou um polímero magnetizado para tratamento de água.

Com base nesses resultados, os tratamentos realizados com o EA passaram a ser realizados com o polipirrol magnetizado, pois o processo de separação do polímero do efluente tratado foi mais rápido, bastando aplicar sobre o frasco contendo a mistura polipirrol e efluente um campo eletromagnético.

4.2 – Tratamento fotocatalítico do efluente artificial

Como podem ser observados na tabela 3, os tratamentos feitos com o efluente artificial mostraram uma eficiência semelhante à observada no tratamento com o efluente da indústria, tanto na remoção de cor como na redução da área dos picos obtidos na região do espectro UV/Vis. Isso possibilita a utilização do efluente artificial para outros estudos futuros, minimizando assim possíveis interferências em função de alterações na composição dos corantes presentes nos efluentes da

indústria, que sofrem oscilações em sua cor dependendo da cor predominante no momento da coleta.

Tabela 3 – Redução da cor e a mineralização do efluente artificial por fotocatalise com polipirrol magnetizado

| Experimento | Efluente artificial (mg L⁻¹) | Polipirrol (mg L⁻¹) | Tempo (min) | % Remoção de cor | % redução da área dos picos do UV/Vis |
|----------------------|--|---------------------------------------|--------------------|-------------------------|--|
| ET1 | 100 | 1,25 | 60 | 100 | 88,5 |
| ET2 | 200 | 1,25 | 60 | 57,05 | 46,22 |
| ET3 | 100 | 3,75 | 60 | 100 | 92,36 |
| ET4 | 200 | 3,75 | 60 | 96,51 | 90,39 |
| ET5 | 100 | 1,25 | 120 | 100 | 90,92 |
| ET6 | 200 | 1,25 | 120 | 77,01 | 65,23 |
| ET7 | 100 | 3,75 | 120 | 100 | 92,91 |
| ET8 | 200 | 3,75 | 120 | 99,19 | 91,87 |
| Ponto Central | 150 | 2,5 | 90 | 92,57 | 93,42 |

Os melhores resultados para redução da cor e redução da área dos picos (UV/Vis) foram aqueles obtidos nos tratamentos ET1, ET3, ET5 e ET7, com 100 % de remoção de cor e mais de 90% da redução na área dos picos na região do UV/VIS. Os melhores resultados foram ainda melhores dos que foram obtidos por Lima et al. (2014), que obteve uma eficiência de 90% de remoção da cor por fotocatalise de corantes com oxido de titânio.

Os dados obtidos nesta matriz de planejamento permitiram a construção de superfície de resposta, apresentada na figura 4.

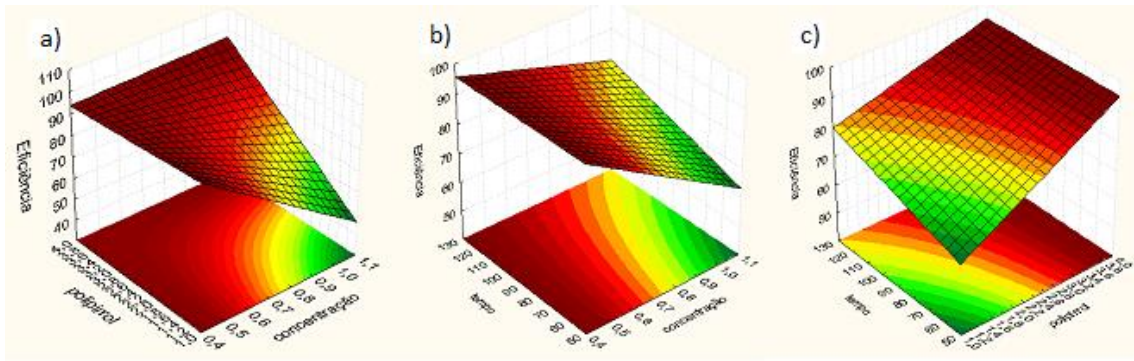


Figura 5 – Superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do EA no que diz respeito a eficiência da redução de cor do efluente artificial com relação a concentração de PPI_m , a concentração de corante e o tempo de irradiação com luz UV. a) PPI_m x Concentração de corante; b) Tempo X concentração de corante; c) tempo X polipirrol.

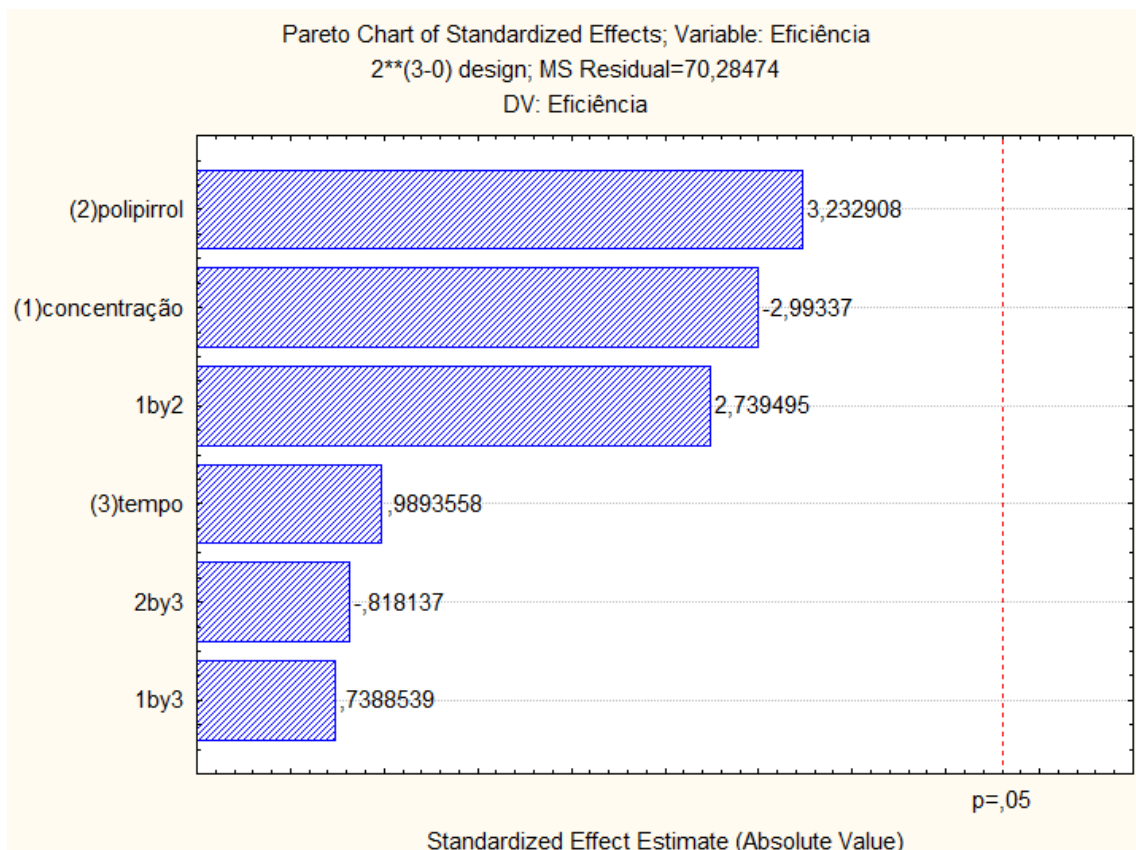


Figura 6 – A figura mostra a contribuição de cada variável (polipirrol, tempo de irradiação e concentração do corante) na eficiência de remoção da cor do efluente.

A análise dos efeitos das variáveis: tempo, concentração de polipirrol e concentração de corante, figuras 5 e 6, mostrou que o fator que mais interfere na remoção de cor foi a concentração do polipirrol, enquanto que o tempo teve um papel secundário no processo já que seu aumento contribuiu em menor proporção para a remoção da cor do efluente, por outro lado a concentração do corante como era esperado apresentou um papel negativo no processo provavelmente por que quanto mais corante mais difícil era a remoção da cor e quanto mais colorido o efluente mais difícil a penetração da luz, isso acaba sendo minimizado pela agitação do efluente em tratamento, pois assim o polipirrol ao subir na superfície seria irradiado pelo processo, testes feitos sem agitação demonstraram que o processo fotocatalítico não acontecia, em função da cor do efluente atrapalhando na penetração da luz e a deposição do efluente no fundo do recipiente.

4.3 – Eficiência na redução da absorvância no UV/Vis

Como pode ser observado nas figuras 7, 8 e 9, os tratamentos do efluente artificial que usaram 100mg L^{-1} de cada corante mostraram uma grande eficiência na remoção da cor do efluente praticamente 100% na região do visível já os efluentes feitos com 200mg L^{-1} de cada corante mostraram uma menor eficiência indicando que a concentração do corante é um fator importante na eficiência do processo. Um resultado um pouco melhor do Khataee et al, (2014) que encontraram uma eficiência redução da absorvância no UV/Vis entre 80 a 95% dependendo do corante tratado.

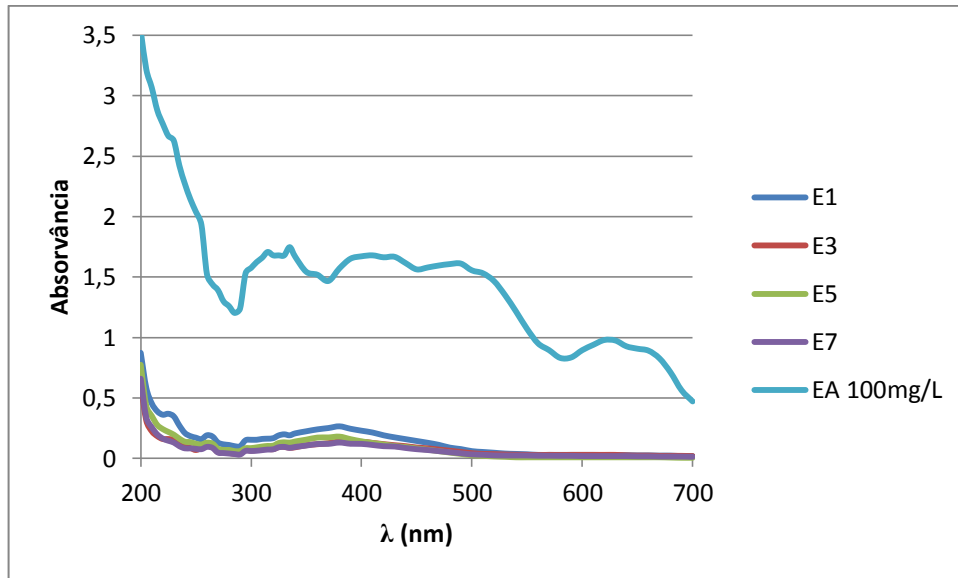


Figura 7 – Espectro UV/Vis dos efluentes artificiais antes e depois de tratados conforme matriz de planejamento fatorial as linhas representam os experimentos E1, E3, E5, E7 que foram feitos com o mesmo efluente artificial EA 100mg L⁻¹

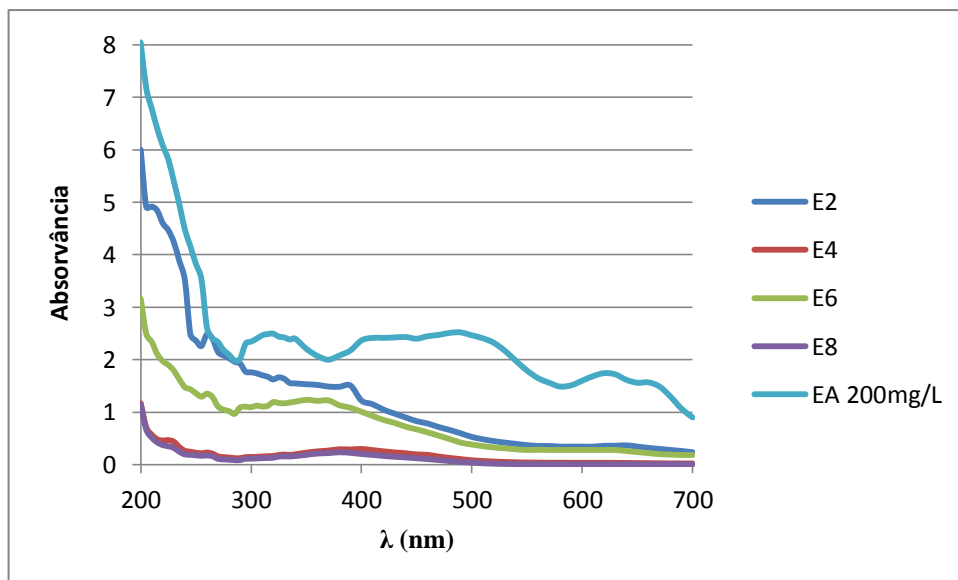


Figura 8 – Espectro UV/Vis dos efluentes artificiais antes e depois de tratados conforme matriz de planejamento fatorial as linhas representam os experimentos E2, E4, E6, E8 que foram feitos com o mesmo efluente artificial EA 200mg L⁻¹

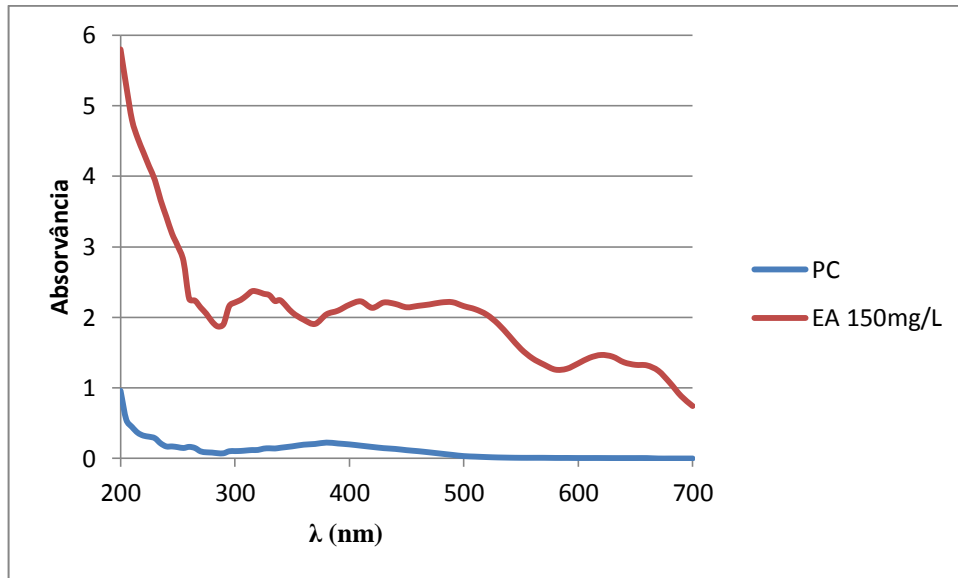


Figura 9 – Espectro UV/Vis dos efluentes artificiais antes e depois de tratados conforme matriz de planejamento fatorial as linhas representam os experimentos relativos ao ponto central (PC) em que a concentração de cada corante foi de 150mg L⁻¹ o tempo de 90 minutos e a concentração de polipirrol foi de 2,5 mg L⁻¹ que foi feitos com o efluente artificial EA 150mg L⁻¹

4.4 – Tratamento de grandes volumes de efluente artificial com a luz solar

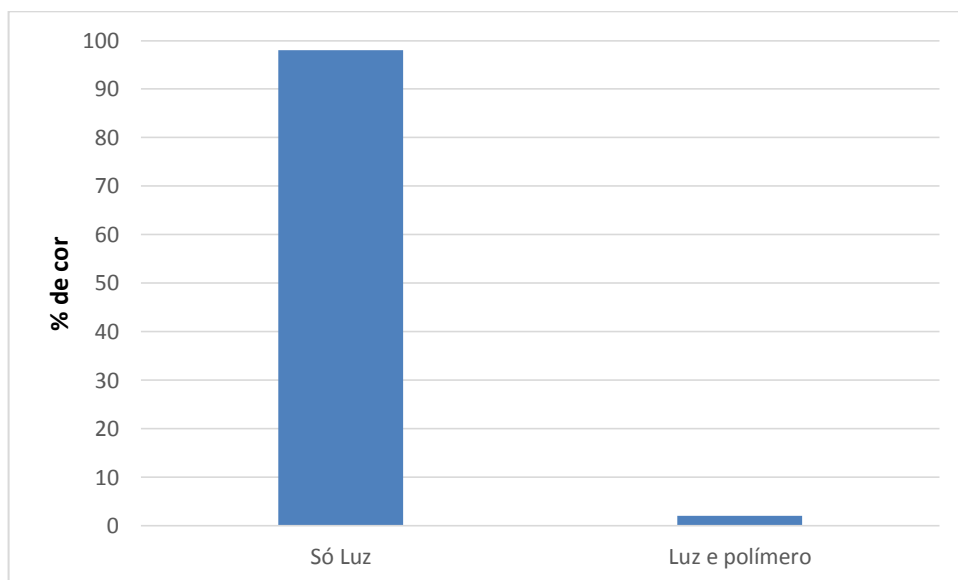


Figura 10 – Efeito da fotocatalise com luz solar sobre grandes volumes do efluente.

Como pode ser visto na figura 10 o tratamento do efluente artificial com luz solar e grandes quantidades de efluentes foi eficiente em remover a cor do efluente conseguindo remover 98% da cor do efluente em unidades de cor UC mesmo com uma coluna de líquido 5 vezes maior que a coluna de líquido usados nos testes com menores volumes, enquanto que ação direta da luz solar sobre o efluente só conseguiu reduzir 2% das unidades de cor. Saggioro et al. (2012) conseguiram resultados semelhantes usando a luz solar para o tratamento de efluente têxtil com óxido de titânio na luz solar.

5 – Conclusões

- O polipirrol mostrou-se eficiente no processo de descoloração do efluente têxtil por fotocatalise heterogênea.
- Nas melhores condições observamos uma redução de cor de 1660 para 70 unidades, representado um redução de 95,8%.
- De maneira semelhante à fotodecomposição total foi de 91% sendo 87,5% na região do UV e 96,2% na região do visível.
- Com relação à fotodecomposição avaliada por DQO obteve-se 93,6% de redução e o TOC mostrou uma redução de 156,7 para 51,7.
- O polímero mostrou-se eficiente quando reutilizado principalmente se o mesmo passar por um processo de redopagem, pois assim ele recupera sua capacidade de atuar como fotocatalizador.
- A avaliação da toxicidade *A. salina* mostrou que os produtos da fotodegradação do efluente não eram tóxicos para esses animais.
- Os tratamentos usando o efluente artificial mostraram-se eficientes de maneira semelhante a observado para o efluente industrial sendo o mais eficiente o tratamento com 100mg.L⁻¹ de cada corante, 3,75mg.L⁻¹ polipirrol e por 2h que removeu 100% da cor e reduziu os picos na região do UV/VIS em 92,9%.
- A concentração de polipirrol e o tempo apresentaram efeito positivo para a remoção de cor.
- Os tratamentos com luz solar do EA com uma coluna de líquido 5 vezes maior que os tratamentos originais mostraram eficientes indicando que a luz solar é possível de se utilizada para fotocatalise com maiores volumes de efluentes.
- Finalmente os resultados mostram que é possível ser considerado a fotocatalise heterogênea usando polipirrol como catalisador como um método eficiente para a remoção da cor e mineralização do efluente têxtil e que esse tratamento pode ser realizado com luz solar como fonte de energia.

6 – Referências bibliográficas

APHA, AWWA, WES, Standart Methods for the Examination of water e Wastewater. American Public Healt Associations, Washington, DC. 2005.

Archela, E, Carraro, A, Fernandes, F, Barros, ONF, Archela, RS. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. Geog 2003 Jan/Jun 12 (1):517-25.

Banu, JR, Anandan, S, Kaliappan, S, & Yeom, IT. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. Sol Energy 2008, 82(9):812-9.

Barbosa, EF, Molina, FJ, Lopes, FM, Garcia-Ruiz, PA, Caramori, SS, Fernandes, KF. Immobilization of Peroxidase onto Magnetite Modified Polyaniline. ScientificWorld Journal 2012:1-5.

Barros Neto, B, Scarminio, IS, Bruns, RE. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento Experimental na Ciência e na Indústria, ed. Unicamp, 1998.

Bendrea, AD, Cianga, L, Cianga, I. Review paper: progress in the field of conducting polymers for tissue engineering applications. J. Biomater. Appl. 2011,26(1):3-84.

Bernacchi, CJ, Loocke, A. Terrestrial Ecosystems in a Changing Environment: A Dominant Role for Water Annual Review of Plant Biology Review 2015, 66.

Biswas, M, Roy, A. Thermal, stability, morphological, conductivity characteristics of polipirrole prepared in aqueous médium, Journal of applied polymer Science, 1994,51:1575-80.

Bittencourt, V. Revista Brasileira de Meio Ambiente Digital e Sociedade da Informação 2014,1(2):428–43.

de Almeida Bogarim, EP, Paulus, LAR, da Silva Cabreira, RP, Lenis, JNR, Dias, APA, Kunz, E. Qualidade ambiental em conformidade com o processo de licenciamento sob a visão de um gestor ambiental-Ênfase nos estabelecimentos de lavagem automotiva. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental 2014,18(1):1-6.

Borba, NZ, Bayer, DA. A Água como bem jurídico econômico, Terceiro 2015 jan./jun,05(01):96-110.

Braga, JRM, & Lopes, DM. Citotoxicidade e genotoxicidade da água do rio Subaé (Humildes, Bahia, Brasil) usando Allium cepa L. como bioindicador. Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science 2015,10(1):130-40.

Brasil, Resoluções CONAMA-06 – (1986) Dispõe sobre a aprovação de modelos para publicação de pedidos de licenciamento Classificação das águas no Território Nacional (D. O. 30/07/86 – Ministério do meio ambiente)

Brasil, Resoluções CONAMA-20 – (1986) Classificação das águas no Território Nacional (D. O. 30/07/86 – Ministério do meio ambiente)

Brasil, Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal; 1988.

Carvalho, NL, Barcellos, AL, Hentz, P. Revista gestão e desenvolvimento em contexto-Gedecon 2014,2(2):16-31.

Chao, TH, March, J. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1988,26(3)743–53.

Coskun, T, Debik, E, Kabuk, HA, Demir, NM, Basturk, I, Yildirim, B, Temizel, D, Kucuk, S. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater using a membrane process, water reuse, and economic analysis, Desalination and Water Treatment 2014,1:1-8.

Costa, CR, Olivi, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, Quim. Nova 2008,31(7):1820-30.

Dimitrijevic, NM, Tepavcevic, S, Liu, Y, Rajh, T, Silver, SC, Tiede, DM. Nanostructured TiO₂/Polypyrrole for Visible Light Photocatalysis, J. Phys. Chem. C 2013,117:15540–44.

Duarte, ATG. Potencialidade do reuso das ETE's das cidades de Patos e Cajazeiras na Paraíba. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

Ferreira, AP, Cunha, CLN, Roque, OCC. Avaliação da microfauna no efluente final para monitoramento da qualidade ambiental em estações de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados Gaia Scientia 2008,1(2):51-9.

Fernandes, KF, Lima, CS, Pinho, H, Collins, CH, Immobilization of horseradish peroxidase onto polyaniline polymers, Process Biochemistry,2003,38:1379-84.

Freire, FB, Freitas, S. Avaliação da Remoção de Cor de um Efluente Textil Sintético. Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia, 2010,7(3):241-9.

Fujishima, A, Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 1972,238:37-8.

Garcia-Rodrigues, A, Caetano, GGI, Borges, MB, Santos, CA, Cardoso, GS. Toxicidade por Microcystis em goiás: Estudo dos efeitos tóxicos em camundongos e *Artemias salinas*. Estudos, 2004, 31:1595-1606.

Garcia-Rodriguez, A; Teixeira, OM; Salles, FG; Vital, JP; Silva, DP. Bioensaio com *Artemia salina* para detecção de toxinas em alimentos vegetais. Estudos, , 2009, 36 (4):795–808.

Gayaa, UI, Abdullah, AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008,9:1–12

Genies, EM, Syed, AA. Polypyrrole and poly N-methylpyrrole—An electrochemical study in an aqueous medium. *Synthetic metals* 1984,10(1):21-30.

Gleick, PH. Water and Energy. *Annu. Rev. Energy Environ.* 1994,19,267-299.

Greene RL, Street, GB Conducting organic polymers. *Science* 1984,226,651-656.

Gregory, R, Maloney, RJ, Stockley, M. Water treatment using magnetite: a study of a Sirofloc pilot plant. *Water and Environment Journal*, 1988 2(5),532-544.

Gümüs, D, Akbal, F. Photocatalytic Degradation of Textile Dye and Wastewater. *Water Air Soil Pollut* 2011,216:117–24

Harwood, JJ. Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural Waters. *Chemosphere* 2014,95:3–8.

Hespanhol, I. RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos 2002, Out/Dez 7(4):75-95.

Kang, I, Lin, J, Wang, JH. Affinity labeling and measurement of DNA-induced conformation change in RNA polymerase II. *Biochemistry*, 1994, 33(9):2696-702.

Khan, AA, Husain, Q. Decolorization and removal of textile and non-textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent by using potato (*Solanum tuberosum*) soluble and immobilized polyphenol oxidase. *Bioresource Technology*, 2007,98(5): 1012-9.

Khataee, AR, Fathinia M, Naseri, A, Hasanzadeh, A, Vafaei, F, Emami, A, Hanifehpour, Y, Joo, SW. Modeling and optimization of simultaneous photocatalysis of three dyes on ceramic-coated TiO_2 nanoparticles using chemometrics methods: phytotoxicological assessment during degradation process. *Res Chem Intermed*, 2014,40:1283–302.

Kunz, A, Peralta-Zamora, P, Moraes, SG, Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Quim. Nova*, 2002,25(1):78-82.

Lei, J, Martin, CR. Investigations of the chemical interactions between molecular oxygen and pristine (undoped) polypyrrole. *Chemistry of materials*, 1995,7(3):578-84.
Li, Q, Zhang, C, Li, J. Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO_2 composite by in situ polymerization method. *Journal of Alloys and Compounds* 2011,509:1953–7.

Lima, G. G. C., Lima, C. A. P., Vieira, F. F., & Silva, E. M. (2014). Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO na descoloração

fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2014,9(1).

Linsebigler, AL, Lu, G, Yates Jr, JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews* 1995,95(3):735-758.

Liu, A. S., Cho, L. Y., Bezerra, K. M., & Santos, F. E. Proteção do alumínio 2024 por filmes de polipirrol depositados em ácido p-tolueno sulfônico. *Revista Univap* 2015,20(36):111-21.

Livernoche, D, Jurasek, L, Desrochers, M, Dorica, J, Veliky, IA. Removal of color from kraft mill wastewaters with cultures of white-rot fungi and with immobilized mycelium of *Coriolus versicolor*. *Biotechnology and Bioengineering* 1983,25(8), 2055-65.

Lu, Z, Wei, Y, Xiao, H, Zou, S, Xie, J, Ren, J, Western, A. Evolution of the human-water relationships in Heihe River basin in the past 2000 years *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss* 2015,12:1059–91.

Lucilha, AC, Takashima, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid orange 7 por fotólise e fotocatalise, *Quim. Nova* 2009,32(6):1399-404.

Matoso, LHC. Polianilinas síntese, estruturas e propriedades, *Quim Nova* 1996,19(4):388-99.

Medeiros, JM M, Medeiros, MM, Romero, MAB. A gestão para conservação da água. Dois estudos de caso: Riacho Fundo, Brasília e Rio Don, Toronto, *Interfaces Brasil/Canadá*, 2014,14(2):181-201.

Mejía, LA, Ceballos, HS, Olayo Cruz, RGJM, Olayo, G, Ruiz, AD, Ríos, C, Lozano, RM, Guadarrama, AM, Torres, SS, Morales, J. Effect of Pyrrole Implants Synthesized by Different Methods on Spinal Cord Injuries of Rats, *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica* 2015 Ene-Abr,36(1):7-21.

Mermiliod, N, Tanguy, J, Petiot, F. A study of chemical synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications. *J. Electrochem Soc: Electrochemical Science and technology* 1987,133(6):1073-9.

Meyer, WH, Kiess, H, Binggeli, B, Meier, E. Harbeke, G, Polypyrrole for use in information storage, *Synthetic Metals* 1985 March,10(4):255–9.

Mou, D, Lin, KK, Shen, HP. Microbial agentes for decoloration of dye wastewater, *Biotech Adv* 1991,9:613-22.

Muniz, DHF, Simplício, NCS; Rocha, FRM; Oliveira-Filho, EC, Lima, JEFW. Caracterização da qualidade da água superficial de três corpos hídricos rurais do distrito federal, *XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, 2013:1-7.

Nesic, J, Manojlovic, DD, Andrelkovic, I, Biljan P, Dojcinovic, BP, Vulic, PJ, Krstic, J, Roglic, GM, Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum d

vanadium co-doped mesoporous TiO₂ for azo-dye degradation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2013,378:67–75.

Nogueira, RFP, Alberici, RM, Jardim, WF, *Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, 1998,49,(1/2):14-24.

Oliveira, DM, Leão, MM. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton. *Química Nova* 2009,32(9):2282-6.

Oliveira, FMS. O uso da água numa perspectiva sustentável, Catolé da Rocha. Trabalho de Conclusão de Curso, Geografia, UEPB, 2011.

Peres, RCD. Eletro-síntese e propriedades de poli(pirol) dodecissulfato, Tese de mestrado, Unicamp, 1989.

Pruden, AL, Ollis, DF. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmen. Sci. Technol* 1983,17:628-31.

Rajeshwara, K, Osugib, ME, Chanmanee, W, Chenthamarakshana, CR, Zanonib, MVB, Kajitvichyanukuld, P, Krishnan-Ayera, R, Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008,9:171–92.

Saggiaro, E, Pavesi, T, Ferreira, LFV, Moreira, J, Oliveira, A. Fotocatálise solar na remediação de corantes indigoides usados no tingimento de fios de algodão, 2012.

Shirakawa, H, Louis, EJ, MacDiarmid, AG, Chiang, CK, Heeger, AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 1977,16:578-80.

Shivaraju, HP, Sajan, CP, Rungnapa, T, Kumar, V, Ranganathaiah, C, Byrappa, K. Photocatalytic treatment of organic pollutants in textile effluent using hydrothermally prepared photocatalytic composite. *Materials Research Innovations* 2010,14(1):80-6.

Sirianuntapiboon, S, Srisornsak, P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge, *Bioresource Technology* 2007,98:1057–66.

Soares, PA, Silva, TFCV, Manenti, DR, Selene M, Souza, S, Boaventura, RAR, Vilar, VJP. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, *Environ Sci Pollut Res* 2014,21:932–45

Sperling, MV. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2009:31.

Turnel, MV, Crispin, MCB. Análise dos impactos socioambientais provocados pelo lançamento de efluentes industriais no Rio Gramame – Paraíba, Brasil. *Gaia Scientia* 2014,Volume Especial Populações Tradicionais:216-228.

Vasconcelos, IM, Cavada, BS, Moreira, RA, Oliveira, JTA. *Journal of Food Biochemistry* 1991,15:137-54.

Vieira,DAG, Guedesa,LSM, Lisboa, AC, Saldanhab, RR, Formulations for hydroelectric energy production with optimality conditions. *Energy Conversion and Management* 2015 Jan, 89(1):781–8.

Vogel AI, *Química Analítica Quantitativa*, ed Mestre Jou, 1981:358.

Waldman, M. Mais água e menos Lixo: Reciclar ou Repensar?, in *Boletim Paulista de Geografia*, Associação Geógrafos Brasileiros, Sessão Local São Paulo (SP), 2003, 91-106.

Wolf, W, Duarte SNE Mingote, R. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 2014 Out/Dez,19(4):21-33.

WWDR4. World Water Development Report. Facts and figures; from the United Nations World Water Development Report 4: managing water under uncertainty and risk. United Nations World Water Assessment Programme, 2013.

Zhang, Z, Rouabhia, M,Wang, Z, Roberge, C, Shi, G, Roche, P, Li, J, Dao, LH. “Electrically conductive biodegradable polymer composite for nerve regeneration: electricitystimulated neurite outgrowth and axon regeneration,” *Artif Organs* 2007,31(1):13-22.

Zuñiga-Aguilar,E, Olayo, R, Ramírez-Fernández, O, Morales, J, Godínez, R. “Nerve cells culture from lumbar spinal cord on surfaces modified by plasma pyrrole polymerization,” *J Biomater Sci Polym* 2014,25(7),729-47.