

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 1002795-5 A2**



* B R P I 1 0 0 2 7 9 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/07/2010
(43) Data da Publicação: 03/04/2012
(RPI 2152)

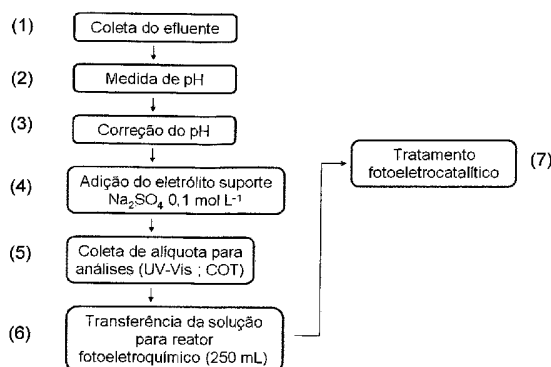
(51) *Int.Cl.:*
C02F 1/46
C02F 1/32
C02F 103/30
H01M 4/48
H01M 4/00

(54) Título: PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA E RESPECTIVO ELETRODO SEMICONDUTOR DE TI/TIO₂

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAPESP, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

(72) Inventor(es): FABIANA MARIA MONTEIRO PASCHOAL, JULIANO CARVALHO CARDOSO, MARIA VALNICE BOLDRIN ZANONI, THAÍS TASSO GUARALDO

(57) Resumo: PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA E RESPECTIVO ELETRODO SEMICONDUTOR DE TI/TIO₂. O objeto da presente patente é um reator fotoeletrocatalítico operando com eletrodos nanoporosos ou nanotubulares de Ti/TiO₂ como fotoanodos, uma rede de platina como cátodo para oxidação fotoeletrocatalítica de efluentes coloridos, sob densidade de corrente constante e irradiação de luz UV, utilizado no tratamento de águas de rejeito contendo corantes ácidos, básicos, dispersos, reativos e agentes dispersantes e efluentes coletados de indústrias têxteis. Ambos os eletrodos mostraram uma performance acima dos métodos usuais removendo não apenas a coloração, mas processando grande mineralização dos diversos tipos de corantes, surfactantes etc. em efluentes da indústria têxtil.



**“PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR
OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA E RESPECTIVO
ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”**

Trata o presente relatório descritivo da patente de invenção
5 de um inédito processo de fotoeletrocatalise e do eletrodo utilizado no
processo, notadamente um processo utilizado no tratamento de
efluentes têxteis por oxidação fotoeletrocatalítica, de concepção
inovadora e dotado de importantes melhoramentos tecnológicos e
funcionais, segundo os mais modernos conceitos de engenharia e de
10 acordo com as normas e especificações exigidas, revestindo-se de
características próprias e dotadas com requisitos fundamentais de
novidade e atividade inventiva, fazendo resultar uma série de reais e
extraordinárias vantagens técnicas, práticas e econômicas.

Como é do conhecimento dos técnicos no assunto, a
15 remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas
enfrentados pelas indústrias têxteis, pois os compostos químicos
presentes no efluente não pertencem a uma mesma classe, mas
englobam diversos compostos com grupos funcionais diferenciados,
com grande variedade na reatividade, solubilidade, estabilidade,
20 volatilidade etc, que, por sua vez, requerem métodos específicos para
identificação, quantificação e degradação.

A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua
degradação pelos sistemas de tratamento convencionais
(normalmente lodos ativados). A contaminação de rios e lagos com
25 esses compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à
flora e à fauna desses locais. Com suas intensas colorações, os
corantes restringem a passagem da radiação solar, diminuindo a
atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota
aquática e causando toxicidade aguda e crônica desses

ecossistemas.

As tecnologias usuais para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil envolvem processos físico-químicos seguidos pelo tratamento biológico, usualmente lodos ativados ou sistemas de lagoas aeradas. Geralmente esses tratamentos convencionais são incapazes de reduzir todos os parâmetros de poluição, demanda química de oxigênio, sulfatos, amônia, entre outros e freqüentemente, a queda desses parâmetros não alcançam os limites permitidos por lei. Por exemplo, no caso dos surfatantes, a eficiência do método biodegradativo tem sido limitada devido às suas propriedades físico-químicas, que usualmente não apresentam susceptibilidade ao ataque de microorganismos em tratamento aeróbio e anaeróbio convencional.

Devido às limitações desses métodos tradicionais, os processos de degradação por meio da oxidação química (ex. ozônio, cloro e peróxido de hidrogênio), processos oxidativos avançados (ação de radicais hidroxila e ou radicais superóxido), eletroquímica (uso da corrente elétrica), fotocatalítica (uso de irradiação e catalisador) têm merecido destaque nos últimos anos como novas tecnologias para a degradação de poluentes orgânicos presentes nos efluentes industriais.

As desvantagens da oxidação química na utilização do cloro ativo são que o cloro, muitas vezes, pode levar à geração de produtos intermediários ou finais nocivos, tais como organoclorados. Os processos de ozonização também são usados na oxidação química, no entanto o ozônio tem um curto tempo de vida na água, decompondo-se em 20 min, além de apresentar alto custo e periculosidade.

Os processos oxidativos avançados também têm sido utilizados com sucesso na degradação de compostos orgânicos. A

técnica baseia-se na geração de radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados tais como: oxidação via irradiação ultravioleta visível (UV), sem e com a presença de H_2O_2 , reações de Fenton ou Foto-Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) e irradiação solar. Esses processos apresentam a grande vantagem de desencadear completa mineralização de carbono orgânico para CO_2 , entretanto, nos processos de Fenton ocorre a geração de lodo, o qual necessitará de uma nova etapa de tratamento.

Os processos fotocatalíticos, envolvendo semicondutores formados por partículas de TiO_2 , sob iluminação UV, têm demonstrado que são potencialmente vantajosos e úteis no tratamento de efluentes. Embora as reações fotocatalíticas redox sobre superfícies semicondutoras apresentem particularidades, de um modo geral, se processam segundo as etapas básicas de: excitação com luz de energia maior que “bandgap” do semicondutor, geração de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+) aprisionando elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e as cargas fotogeradas; dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor.

A ocorrência de lacunas fotogeradas na superfície de dióxido de titânio tem sido utilizada na degradação de compostos orgânicos devido a suas propriedades fortemente oxidantes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de bandgap resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas

lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas (OH) a partir da oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, que, por sua vez, podem, subsequente-
mente, oxidar o contaminante orgânico. Entretanto, as lacunas (h^+_{bv}) possuem tempo de vida muito curto para serem capazes de reagir diretamente, sem que a concentração do composto orgânico seja muito alta ou esteja fortemente adsorvida.

ESTADO DA TÉCNICA

O documento de patente PI 0703182-3 A2 ensina o processo de preparação de um composto adsorvente, e sua aplicação para tratamento de efluentes, que proporciona processos empregados no tratamento de resíduos industriais, em especial lodo ativado, utilizado no tratamento biológico de efluentes industriais, como matéria prima para a produção de um material capaz de remover colorações de efluentes. Na presente invenção, o composto adsorvente é submetido a um tratamento térmico e químico para sua ativação e posterior utilização. A presente invenção é dirigida preferencialmente ao tratamento de efluentes industriais coloridos, especialmente os efluentes gerados pela indústria têxtil.

O documento de patente PI 0201465-3 revela um reator eletrolítico para tratamento de efluentes têxteis destinados a utilização como pré-tratamento, tratamento ou pós-tratamento de efluentes de indústria têxteis contendo corantes reativos e dispersivos, sendo expansível ao tratamento de diversos tipos de efluentes domésticos e/ou industriais. O reator possui uma estrutura compacta, e consiste de um sistema tubular concêntrico de eletrodos de titânio revestido

por $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, fechado nas extremidades por tampas de polipropileno irradiado e com um tubo de quartzo central. O reator utiliza o processo eletrolítico, onde a aplicação de diferença de potencial via fonte externa entre eletrodos desencadeia reações químicas na superfície destes levando a formação de radicais capazes de degradar espécies químicas recalcitrantes presentes em efluentes. Oferece ainda, a possibilidade de tratamento fotoquímico, por meio de colocação de lâmpada ultra-violeta dentro do tubo de quartzo. O sistema se mostrou eficiente no tratamento de corantes, pois permitiu uma rápida degradação da solução contendo corante preto remazol, verificados por reduções da cor superiores a 88% a partir de 90 minutos de tratamento e reduções no teor de carbono orgânico total. Quando aplicado no efluente da indústria têxtil, foram obtidas reduções da cor da ordem de 99% em 45 minutos de processamento. Houve também, redução superior a 39% no teor de carbono orgânico total em 180 minutos, enquanto que foi obtida redução superior a 74% na demanda química de oxigênio. As reduções da cor, do COT e da DQO podem estabelecer relação com a degradabilidade e recalcitrância do corante e, conseqüentemente, pode-se esperar um aumento da biodegradabilidade desses corantes após o tratamento com o reator proposto.

O objeto da presente apresenta grande inovação em relação às demais, pelo melhor aproveitamento do sistema que utiliza um eletrodo de material semicondutor Ti/TiO_2 e não material condutor como descrito anteriormente nos outros modelos usado como fotoanodo na oxidação fotoeletrocatalítica do poluente (uso de irradiação, corrente elétrica e catalisador). O semicondutor é preparado de duas formas. Na primeira forma o material nanoporoso é depositado na forma de filme fino de TiO_2 preparado pelo método sol-

gel. Preparou-se uma suspensão coloidal de TiO_2 a partir de mistura de isopropóxido de titânio (IV) / HNO_3 , (na razão molar $\text{Ti}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ de 1/0,5/200), seguido de processo de diálise. O recobrimento das chapas de titânio com a solução é descrita no fluxograma 1. O

5 eletrodo obtido é resistente mecanicamente, inerte, possui alta estabilidade fotoquímica, pouca solubilidade em meio aquoso, absorção de radiação UV em comprimentos de onda de até 380 nm, potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações, resistência à corrosão em ampla faixa de pH e

10 baixo custo, de acordo com a figura 1, a qual ilustra um fluxograma que é uma representação esquemática do modo de preparação dos eletrodos semicondutores nanoporosos de filmes finos de Ti/TiO_2 .

Dentro deste contexto, o processo objeto da presente patente, denominado oxidação fotoeletrocatalítica, se mostrou

15 altamente eficiente para mineralizar diversos compostos orgânicos. No processo propõe-se utilizar os eletrodos semicondutores de filmes finos de Ti/TiO_2 nanoporosos funcionando como anodos em reatores específicos, conforme demonstrado na Figura 2, que é uma representação esquemática do reator fotoeletrocatalítico, onde o

20 Eletrodo de Trabalho é o eletrodo de Ti/TiO_2 , Eletrodo Auxiliar é uma rede de Platina, e o Eletrodo de Referência é um eletrodo de Ag/AgCl operando sob potencial aplicado potenciostaticamente. Neste reator utiliza-se um sistema de três eletrodos onde o eletrodo nanoporoso de Ti/TiO_2 funciona como anodo. Este é posicionado com a face

25 recebendo a luz da lâmpada de UV (Potência de 125 W) sem bulbo e imersa em tubo de quartzo. O sistema é completado por uma rede de platina funcionando como catodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Este sistema opera com aplicação de potencial constante, controlado através do uso de um potenciostato.

Este sistema foi testado para tratamento de águas de rejeito contendo corantes ácidos, básicos, dispersos, reativos, alimentícios, agentes dispersantes usados na indústria têxtil e tratamento de efluentes coletados de indústrias têxteis, usando metodologia descrita na figura 3, a qual representa um fluxograma com as operações utilizadas no tratamento do efluente usando o reator fotoeletrocatalítico descrito na Figura 2.

A aplicação da presente invenção para tratamento destes resíduos usando o reator fotoeletrocatalítico representado foi testado em diferentes corantes e derivados presentes como poluentes em efluentes, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplo de aplicações e eficiência de descoloração e mineralização dos corantes e dispersantes em efluentes têxteis tratados pelo método de oxidação fotoeletrocatalítica.

Tipos de corantes testados	Tempo de tratamento	% de remoção *	% de mineralização**
Corantes reativoscobre ftalocianina	1 h	100	83
Corante reativo laranja 4	3h	100	70
Corante disperso laranja 37	2h	98	61
Corante disperso violeta 93	2h	90	44
Corante disperso azul 373	2h	96	61
Corante dispersil laranja	4h	95	43
Corante dispersil rubi	4h	100	61
Corante dispersil vermelho	4h	100	63
Corante ácido 151	2h	96	76
Corante remazol brilhante laranja 3R	3h	100	70
Corante básico azul 41	1h	100	80
Corante VAT indantreno verde oliva	2h	100	41
Corante azul carmim	3h	100	75
Agente dispersante aniônico (Tamol)	2h	97	33
Agente dispersante emulsogen	3h	94	50

* Medidas obtidas usando espectrofotometria na região do UV- Bis e medidas de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos.

** Medidas de remoção de carbono orgânico Total

Os resultados obtidos indicam eficiência ao redor de 90-

100% de descoloração e ao redor de 40 a 80% de mineralização de todos os tipos de corantes e dispersantes testados e podem servir de modelo para remoção de diversas classes de corantes passíveis de serem encontrados em efluentes têxteis. O método foi ainda testado
5 em amostras oriundas de efluentes coletados de diversas indústrias têxteis e apresentou em média remoção de 80-100% de descoloração e 50-60% de redução da demanda química de oxigênio.

A aplicação da presente invenção no tratamento de corantes e derivados foi ainda simplificada para fins industriais, usando o reator
10 fotoeletrocatalítico modificado, conforme mostra a Figura 4, a qual é uma representação esquemática do reator fotoeletrocatalítico, onde o Eletrodo de Trabalho é o eletrodo de Ti/TiO_2 , Eletrodo Auxiliar é uma placa de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ operando sob corrente aplicada galvanostaticamente.

15 Neste reator utilizaram-se apenas dois eletrodos, sendo o sistema ativado por densidade de corrente constante usando um galvanostato para controle de corrente. Isto torna o método muito mais simples e econômico e aumentou a aplicabilidade do reator em escala compatível com o requerido na indústria têxtil. O anodo usado
20 neste reator é objeto da presente patente, o qual é composto por eletrodo de nanotububos de Ti/TiO_2 adaptados ao sistema fotoeletrocatalítico operando sob corrente constante. Neste novo modelo de eletrodo a construção consiste de chapas de Ti recobertas com estruturas nanotubulares de TiO_2 construídas, segundo
25 anodização eletroquímica, cuja preparação é esquematizada na figura 5, cujo fluxograma representa o modo de preparação dos eletrodos semicondutores nanotubulares de Ti/TiO_2 .

O novo arranjo de eletrodos, tendo os eletrodos nanotubulares de Ti/TiO_2 funcionando como ânodo, permite avançar

na potencialidade da técnica, pois aumenta a área superficial específica das partículas de TiO_2 e amplia a percolação de elétrons dirigidos por transferência vetorial entre interfaces, oferece habilidade para influenciar na absorção e propagação de luz através de uma

5 estrutura precisa e parâmetros controlados, como tamanho do poro, espessura da parede e comprimento. A etapa de preparação eletroquímica permite o controle de todos estes parâmetros essenciais para otimização do fotoanodo. No sistema é utilizado eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ como cátodo, e lâmpada de irradiação UV-Vis operando

10 em comprimento de onda menor que 380 nm. O sistema opera sob densidade de corrente constante controlada por um galvanostato. O arranjo do sistema é mostrado na figura 6, a qual representa as operações utilizadas na montagem do reator fotoeletroquímico para tratamento de efluentes têxteis com sistema de dois eletrodos.

15 Este novo método permitiu avançar no tratamento, reduzindo em média 1 hora no tempo para remoção de corantes e derivados, bem como aumentando em média 20% na remoção de carbono orgânico total, em relação ao sistema apresentado anteriormente. O que permite concluir que ambos os reatores fotoeletrocatalíticos

20 podem ser usados em escala industrial para tratamento de resíduos orgânicos em tratamento de água, porém o segundo sistema proposto é mais eficiente e mais simples de ser construído. Não se tem conhecimento de nenhum processo de oxidação fotoeletrocatalítica para tratamento de efluentes têxteis que reúna conjuntamente, todas

25 as características construtivas e funcionais acima relatadas, e que diretamente ou indiretamente, é ou foi tão efetivo quanto o processo objeto da presente patente. Os resultados obtidos no tratamento do efluente industrial apresentam vantagem acima do esperado e previsto nos métodos disponíveis até o presente momento.

Tendo sido descrita e ilustrada a presente invenção, é para ser compreendido que a mesma pode sofrer inúmeras modificações e variações em sua forma de realização, desde que tais modificações e variações não se afastem a partir do espírito e escopo da invenção, tal
5 como definidos nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1 – “**PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**” caracterizado pelo fato do tratamento do efluente dar-se por oxidação fotoeletrocatalítica em um sistema de reator, o qual
5 utiliza pelo menos dois eletrodos, os quais operam sob uma corrente galvanostática, e uma fonte de radiação ultravioleta (UV);

2 – “**PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA**” caracterizado pelo fato do tratamento do efluente dar-se em um
10 sistema simplificado de reator, o qual é formado por recipiente no qual são inseridos pelo menos dois eletrodos (anodo, catodo e eventual eletrodo de referência), os quais operam sob uma corrente controlada por um potenciostato (2) ou galvanostato (4), e uma fonte de radiação ultravioleta (UV);

15 3 – “**PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA**”, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do eletrodo de trabalho utilizado ser de titânio recoberto com filme fino de Ti/TiO_2 nanoporoso ou nanotubular, o eletrodo auxiliar ser de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ ou uma rede
20 de platina e o eventual eletrodo de referência ser de Ag/AgCl ;

4 – “**PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA**”, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato da fonte de radiação ultravioleta (UV) ser uma lâmpada de UV da qual foi retirado o bulbo e
25 que se encontra inserida em um tudo de quartzo (2 e 4);

5 – “**PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA**”, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de ser adicionado NaSO_4 em concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ao efluente a ser tratado (3);

6 – “ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”

caracterizado pelo fato de ser uma placa de Ti recoberta por um filme fino de TiO₂, sendo este nanoporoso ou formado por nanotubos;

7 – “ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”, de acordo

5 com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do filme fino de TiO₂ nanoporoso ser obtido a partir de uma mistura de isopropóxido de titânio (IV) com HNO₃, estando a razão molar Ti/H⁺/H₂O compreendida nas faixas 0,5 a 1,5/0,25 a 0,75/150 a 250, particularmente na razão 1/0,5/200, sendo que a placa de Ti é imersa na mistura e tratada
10 termicamente a 450 °C por 3 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min (1), repetindo-se o procedimento de imersão e tratamento térmico por no mínimo 4 vezes (1);

8 – “ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”, de acordo

com as reivindicações 6 e 7, caracterizado pelo fato da placa de Ti,
15 anteriormente à deposição do filme fino de TiO₂ nanoporoso, ter sido polida, desengraxada, submetida a banho em acetona sob ultrassom, seca a 100 °C por 1 h e tratada termicamente a 450 °C por 3 horas;

9 – “ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”, de acordo

com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do filme fino de TiO₂
20 nanotubular ser obtido a partir do tratamento anódico de uma placa de Ti a 30 V por 50 h, posterior lavagem e secagem do eletrodo Ti/TiO₂ em gás N₂ e tratamento térmico a 450 °C por 30 minutos, sendo aquecida e resfriada a taxa de 5 °C/min (5);

10 – “ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”, de

25 acordo com as reivindicações 6 e 9, caracterizado pelo fato da placa de Ti, anteriormente à deposição do filme fino de TiO₂ nanotubular, ter sido polida, submetida a banhos sob ultrassom imersa em acetona, posteriormente em isopropanol e posteriormente em água, seca com gás N₂ (5).

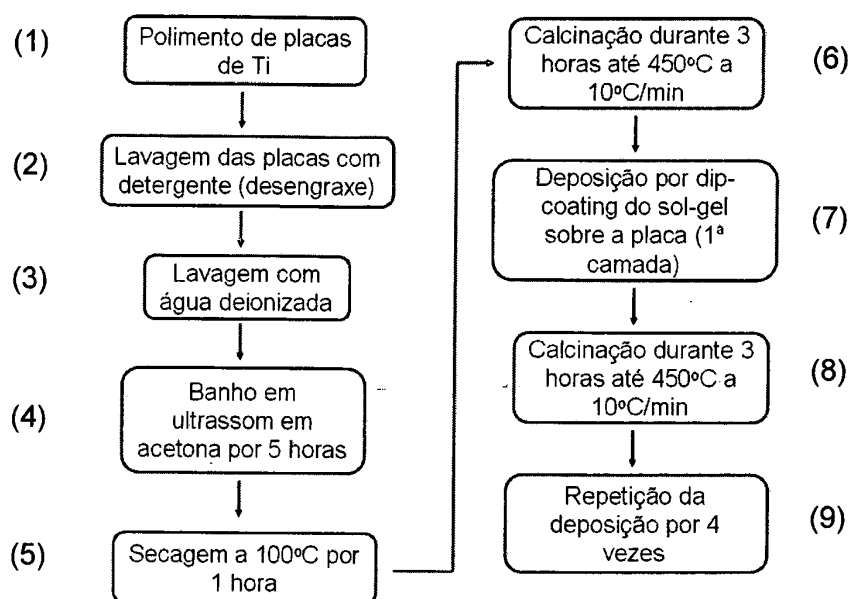


Fig. 1

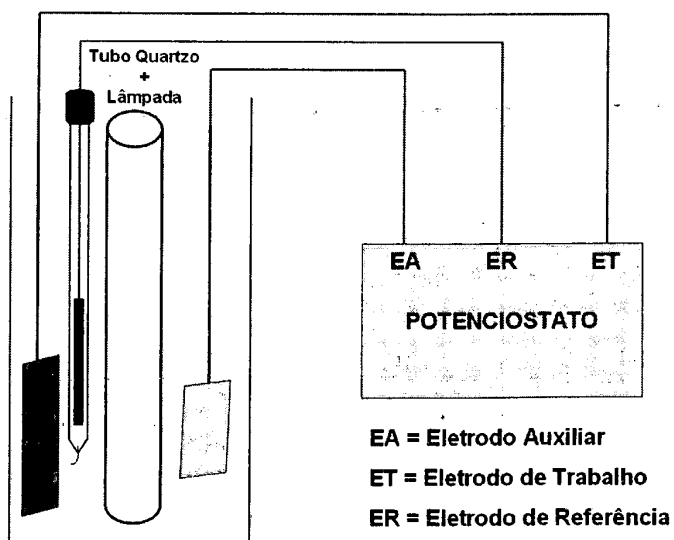
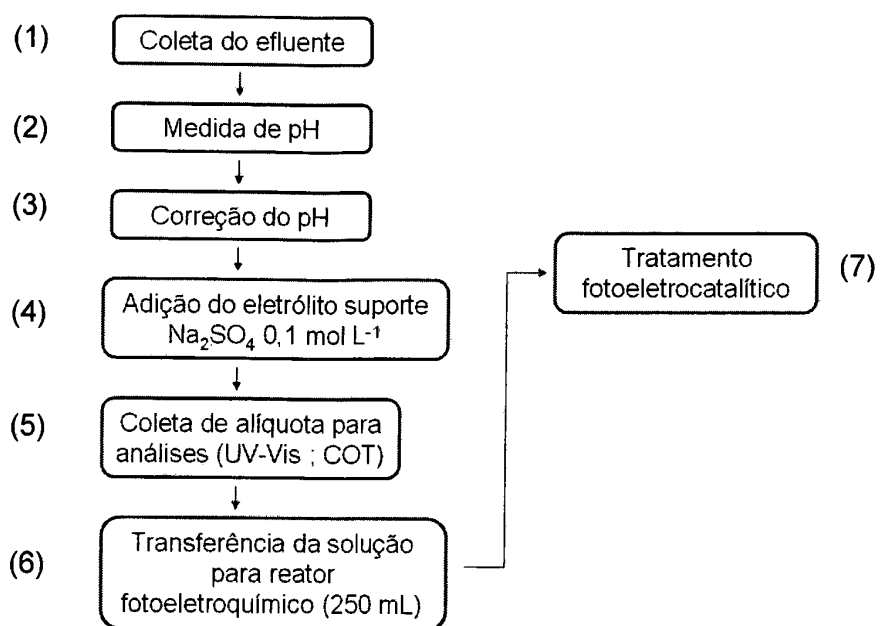
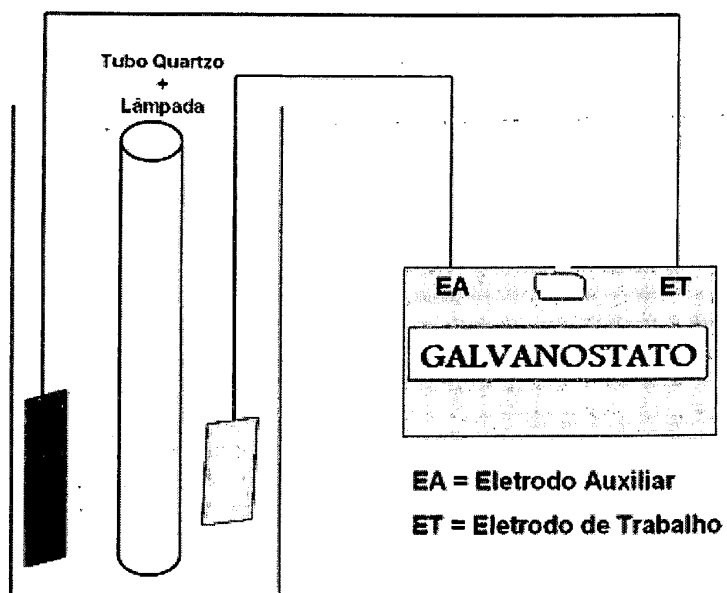


Fig. 2

*Fig. 3**Fig. 4*

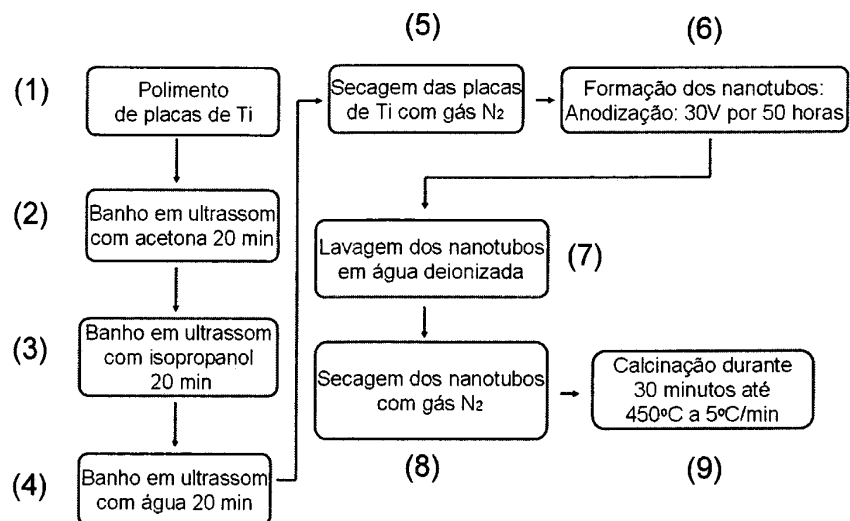


Fig. 5

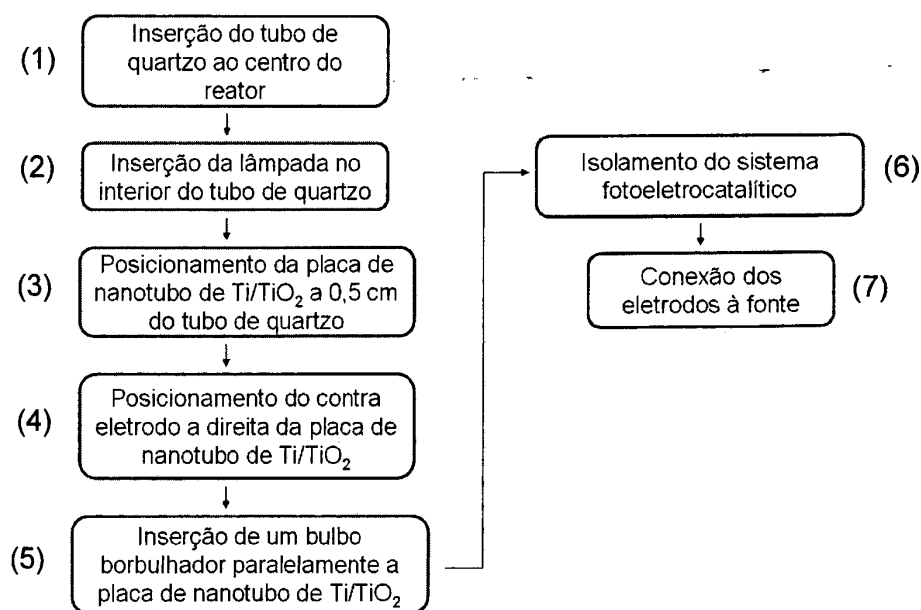


Fig. 6

RESUMO

Patente de Invenção: “PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA E RESPECTIVO ELETRODO SEMICONDUTOR DE Ti/TiO₂”. O objeto da presente patente é um reator fotoeletrocatalítico operando com eletrodos nanoporosos ou nanotubulares de Ti/TiO₂ como fotoanodos, uma rede de platina como cátodo para oxidação fotoeletrocatalítica de efluentes coloridos, sob densidade de corrente constante e irradiação de luz UV, utilizado no

5 tratamento de águas de rejeito contendo corantes ácidos, básicos, dispersos, reativos e agentes dispersantes e efluentes coletados de indústrias têxteis. Ambos os eletrodos mostraram uma performance

10 acima dos métodos usuais removendo não apenas a coloração, mas processando grande mineralização dos diversos tipos de corantes, surfactantes etc. em efluentes da indústria têxtil.

15