

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES TÊXTEIS REATIVOS
UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA**

Samira da Silva Mendes

Engenheira Têxtil, UEM-PR, 2008

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo
Fernandes-Machado

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

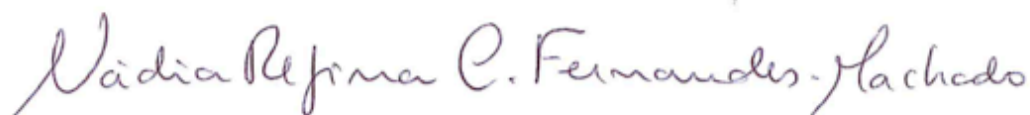
Maringá – PR – Brasil

Abril de 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Samira da Silva Mendes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 19 de abril de 2013.

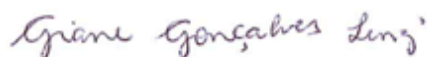
COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora / Presidente



Profª Drª Veronice Slusarski Santana
Membro



Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação
(CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M538d	<p>Samira da Silva, Mendes</p> <p>Degradação fotocatalítica de corantes têxteis reativos utilizando catalisadores suportados em zeólita/ Samira da Silva Mendes. -- Maringá, 2013. 108 f.: figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado.</p> <p>Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.</p> <p>1. Fotocatálise heterogênea . 2. Efluentes têxteis. 3. Descoloração. 4. Corantes reativos. 5. Zeólita. I. Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. III. Departamento de Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDD 21.ed.677.028</p>
-------	---

Dedico aos meus filhos, Gabriel e Enzo Miguel, pela compreensão e paciência nos dias de ausência e à minha mãe, Maria de Fátima, pelo seu amor, dedicação e força.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pela força a mim concedida ao longo deste trajeto, permitindo vencer todas as etapas.

Aos meus filhos, pelo amor incondicional, razão pela qual me fez acreditar que seria possível ultrapassar as barreiras encontradas.

À minha mãe, Maria de Fátima, pelo apoio e incentivo em todas as horas.

Ao meu irmão, Euler, pela torcida e admiração.

À professora Nádia, pela oportunidade, orientação, dedicação, confiança e amizade, que além de contribuir com o crescimento intelectual, contribuiu de forma grandiosa para realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Catálise pela amizade, companhia, ajuda e auxílio nesta pesquisa, em especial à Renata, Ana Maria, Rubiane, Rafael, Fernanda e Patrícia.

Aos funcionários do DEQ pelos diversos auxílios e informações, em especial ao Valmir, pela sua constante dedicação, atenção, paciência e amizade. E também à Aline, Mari e Lauro.

Ao Arthur pelo auxílio na interpretação dos dados de caracterização.

À Karen pela amizade e por colaborar no desenvolvimento da parte experimental.

Ao departamento de Engenharia Química da UEM que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao COMCAP pelas análises realizadas.

À Cynthia e à Michele pela ajuda e dedicação.

À Sintex Tinturaria pela doação do corante Azul Reativo 250.

A todos os meus amigos que nas horas difíceis estiveram ao meu lado e pronunciaram as palavras certas e nas horas de alegria compartilharam sorrisos sinceros, em especial a Caroline, Kemely, Fabricio e Daiane.

À Capes pelo suporte financeiro.

A todas as pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

“Uma mente que se abre a uma nova ideia
jamais retorna ao tamanho original.”

Albert Einstein

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES TÊXTEIS REATIVOS UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA

AUTORA: SAMIRA DA SILVA MENDES

**ORIENTADORA: PROF.^a DR.^a NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-
MACHADO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46-09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 19 de abril de 2013. 101p.

RESUMO

A produção têxtil resulta em altos níveis de poluição devido ao grande volume de efluentes produzidos. Esta indústria consome grandes quantidades de água e de produtos químicos nos processos de tingimento e acabamento, incluindo os corantes têxteis que representam uma grande ameaça para o ambiente. Em função da dificuldade encontrada em degradar esses corantes, uma vez que eles são quimicamente estáveis, os processos de oxidação avançada (POAs), em particular a fotocatalise heterogênea, se mostraram métodos promissores para a remoção de poluentes orgânicos dos efluentes têxteis. Este trabalho objetivou a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluente têxtil sintético (solução de corante Azul Reativo 250 (RB250) e Azul Reativo 222 (RB222) a 10 e 100 mg.L⁻¹), utilizando radiação artificial UV-VIS, potência de 250 W, durante 5 h. Os catalisadores utilizados foram preparados com 5% e 10% (m/m) de ZnO e Nb₂O₅ suportados em zeólita NaA por impregnação úmida e por troca iônica. Os catalisadores foram primeiramente caracterizados para identificar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas. Nos testes de degradação foram avaliados os seguintes parâmetros: tipo de catalisador e influência do suporte, influência da concentração inicial do corante e influência da estrutura molecular dos corantes. A eficiência do processo fotocatalítico na descoloração foi determinada em termos da redução de DQO e absorvância (espectrofotometria UV-VIS). Entre os catalisadores

estudados, 10% ZnO/NaA foi o fotocatalisador mais eficiente, atingindo 93% de descoloração e 80% de redução de DQO, para a solução de 10 mg.L⁻¹ do corante Azul Reativo 250 (RB250) em 5 h de reação. O fotocatalisador com 10 % Nb₂O₅/NaA reduziu a cor em 92% e reduziu a DQO em 75%. As soluções diluídas foram mais facilmente degradadas, seguindo cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto que a degradação das soluções concentradas foi menor, com aparente cinética de ordem zero. Com a solução de corante Azul Reativo 222, foram alcançados resultados inferiores ao tratamento com RB250, que apresentou uma taxa de degradação em torno de 50% maior que para o corante RB222. Com os catalisadores ZnO e Nb₂O₅ em suspensão também foram obtidos resultados eficientes na degradação da solução dos corantes. Dentre eles, com ZnO houve descoloração de 98% para a solução de corante RB250 e 81% para a solução de corante RB222, enquanto que Nb₂O₅ descoloriu 82 e 79%, respectivamente. Os testes com três zeólitas puras, NaA, NaX e NaY, mostraram que a zeólita auxilia o processo fotoquímico, provavelmente pela sua característica nucleofílica que estabiliza os radicais hidroxila formados. A utilização de catalisadores suportados mostrou-se eficiente com resultados ligeiramente melhores do que quando foram utilizados catalisadores mássicos em suspensão, o que viabiliza a aplicação do processo fotocatalítico comercialmente.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF REACTIVE TEXTILE DYES USING ZEOLITE SUPPORTED ON CATALYSTS

AUTHOR: SAMIRA DA SILVA MENDES

**SUPERVISOR: PROF. DR. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-
MACHADO**

Master's Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790, BL E - 46 - 09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, presented on April 19th 2013. 101p.

ABSTRACT

Textile production results in high levels of pollution due to the large volume of effluent produced. These industries consume large amounts of water and chemicals in the processes of dyeing and finishing, including textile dyes that represent a major threat to the environment. Due to the difficulty found to degrade these dyes, since they are chemically stable, the advanced oxidation processes (AOPs), in particular heterogeneous photocatalysis, proved to be a promising method for the removal of organic pollutants from textile effluents. This work aims at the application of heterogeneous photocatalysis to treat textile effluent (synthetic dye solution of Reactive Blue 250 (RB250) and Reactive Blue 222 (RB222), with concentration of 10 and 100 mg.L⁻¹), using artificial UV-Vis radiation, power of 250 W for 5 h. The catalysts used were prepared with 5% and 10% (m/m) of ZnO and Nb₂O₅ supported on NaA zeolite by wet impregnation and ion exchange. The catalysts were characterized to identify the structural, morphological and textural characteristics. In the degradation tests of the synthetic dye solution, the following parameters were evaluated: type of catalyst and the influence of the support, initial concentration of dye and the molecular structure of the dyes. The efficiency of the photocatalytic process in discoloration was evaluated in terms of reduction of COD and absorbance (UV-VIS spectrophotometry). Among the catalysts studied, 10% ZnO/NaA was the most efficient, reaching 93% of discoloration and 80% reduction of COD, for a 10 mg.L⁻¹ solution of Reactive Blue 250 dye after 5 h of reaction. The photocatalyst with

10% Nb₂O₅/NaA reduced the color by 92% and the COD by 75%. The diluted solutions were more easily degraded following the kinetics of pseudo-first order, while degradation of concentrated solutions was lower, with apparent zero order kinetics. The solution of dye Reactive Blue 222 subjected to the treatment showed inferior results compared with treatment of RB250, which showed a degradation rate around 50% higher than for that RB222. ZnO and Nb₂O₅ catalysts in suspension also achieved good results in the degradation of the dye solution. ZnO achieved decolorization for the 98% RB250 solution and 81% for the RB222 solution, while the values for were Nb₂O₅82 and 79%, respectively. Tests with three pure zeolites showed that the zeolite helps the photochemical process, probably due to its nucleophilic feature that stabilizes the hydroxyl radicals. The use of supported catalysts was efficient with slightly better results than when used catalysts were suspended mass, which enables the application of photocatalytic process commercially.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Processo produtivo têxtil.....	4
2.2 Corantes Têxteis.....	5
2.2.1 <i>Corante Reativos</i>	8
2.2.1.1 <i>Estrutura dos corantes reativos</i>	11
2.3 Efluentes Têxteis.....	14
2.4 Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes Têxteis.....	16
2.5 Processos Oxidativos Avançados	19
2.6 Fotocatálise Heterogênea	21
2.6.1 <i>Princípio da fotocatalise</i>	23
2.7 Fotocatalisadores.....	25
2.7.1 <i>TiO₂</i>	26
2.7.2 <i>ZnO</i>	27
2.7.3 <i>Nb₂O₅</i>	29
2.8 Suportes Catalíticos	31
2.8.1 <i>Zeólita</i>	32
2.9 Influência dos parâmetros reacionais.....	34
2.9.1 <i>Efeito da carga de catalisador</i>	35
2.9.2 <i>Efeito da concentração inicial do poluente orgânico</i>	37
2.9.3 <i>Efeito do pH</i>	38
2.9.4 <i>Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação</i>	39
2.9.5 <i>Efeito da temperatura</i>	39
2.9.6 <i>Influência da estrutura química dos corantes</i>	40
2.10 Cinética de Degradação	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Preparação dos Catalisadores Suportados.....	44
3.1.1 <i>Metodologia de Impregnação</i>	44
3.1.3 <i>Metodologia de Troca Iônica</i>	45
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	45

3.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica	45
3.2.2 Análise Textural	46
3.2.3 Difração de Raios X(DRX)	47
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)	47
3.2.6 Ponto de Carga Nula(pH _{ZPC})	48
3.2.7 Termodesorção à Temperatura Programada de Amônia(DTP-NH ₃)	48
3.2.8 Espectroscopia no Infravermelho(FTIR)	48
3.2.9 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si para sólidos	49
3.3 Preparo da Solução de Corante	50
3.4 Metodologia Experimental	51
3.4.1 Parâmetros Avaliados	51
3.4.1.1 Unidade Reacional	51
3.4.1.2 Metodologia do Teste de Degradação Fotocatalítica do Corante	52
3.4.2 Eficiência do processo fotocatalítico	53
3.4.2.1 Espectrofotometria UV-Vis	53
3.4.2.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Caracterização dos Catalisadores	54
4.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica	54
4.1.3 Difração de Raios X	56
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	58
4.1.6 Ponto de Carga Nula (pH _{ZPC})	60
4.1.7 Termodesorção à Temperatura Programada	62
4.1.8 Espectroscopia no Infravermelho	64
4.1.9 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si	69
4.2 Degradação Fotocatalítica	70
4.2.1 Avaliação da remoção da cor do corante sintético Azul Reativo 250 com catalisadores suportados	70
4.2.2 Comparção da remoção da cor dos corantes sintéticos Reativo Azul 250 e Reativo Azul 222 com catalisadores suportados	77
4.2.3 Avaliação da remoção da cor do corantes sintéticos RB222 e RB250 com catalisadores em suspensão	82
4.2.4 Cinética da Reação Fotocatalítica	84

<i>4.2.4 Demanda Química de Oxigênio.....</i>	<i>87</i>
5. CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS.....	91
ANEXOS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio de Tingimento.....	5
Figura 2 - Escala de reatividade de grupos funcionais de corantes	10
Figura 3 - Representação da fixação e hidrólise de corantes mono e bifuncionais	10
Figura 4 - Grupo Azo.....	11
Figura 5 - Principais Grupos Reativos.....	12
Figura 6 - Esquema de reação corante-celulose.....	13
Figura 7 - Esquema de reação corante-água	14
Figura 8 - Esquema de reação corante-celulose.....	14
Figura 9 - Representação esquemática do princípio da fotocatalise	24
Figura 10 - Cinética da degradação fotocatalítica do corante índigo carmim utilizando 1 g.L ⁻¹ de ZnO (□), TiO ₂ (●) e Nb ₂ O ₅ (▲).....	30
Figura 11 - Estrutura da Zeólita A	33
Figura 12 - Degradação fotocatalítica de solução de corantes a 10 mg.L ⁻¹ usando ZnO/NaX e ZnO/CA.....	34
Figura 13 - Influência da carga de catalisador na descoloração e na eficiência da abertura do anel aromático sob irradiação UV; concentração inicial do corante RY 125 50 mg.L ⁻¹ ; temperatura da reação 20 °C; pH = 3; ■ – abertura do anel aromático, 2 g Z-TiO ₂ -N/L; □ – descoloração, 2 g Z-TiO ₂ -N/L; ▲ – abertura do anel aromático, 1 g Z-TiO ₂ -N/L; Δ – descoloração, 1 g Z-TiO ₂ -N/L; ● – abertura do anel aromático, 0.5 g Z-TiO ₂ -N/L; o – descoloração, 0.5 g Z-TiO ₂ -N/L.	36
Figura 14 - Efeito das concentrações do corante na degradação de Laranja Reativo 4. TiO ₂ = 4 g.L ⁻¹ , pH = 4.8, (1) 1x10 ⁻⁴ mol/l, (2) 2x10 ⁻⁴ mol/l, (3) 3x10 ⁻⁴ mol/l, (4) 5x10 ⁻⁴ mol/l, (5) 7x10 ⁻⁴ mol/l, (6) 9x10 ⁻⁴ mol/l, (7) 11x10 ⁻⁴ mol/l.....	38
Figura 15 - Deslocamento químico característico dos 5 ambientes químicos experimentados pelos átomos de Si	49
Figura 16 - Estrutura Molecular do corante C.I. Reactive Blue 222	50
Figura 17 - Estrutura Molecular do corante C.I. Reactive Blue 250	51
Figura 18 - Unidade Reacional – Laboratório de catálise (DEQ).....	52
Figura 19 - Difratoograma de Raios-X do óxido de zinco suportado na zeólita NaA...57	

Figura 20 - Difratoograma de Raios-X do pentóxido de nióbio suportado na zeólita NaA.....	57
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA. Ampliação: (A) 40x e (B) 4000x	58
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA: (A) 10%ZnO; (B) 5% ZnO e (C) Zn-NaA	59
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA: (A) 10% Nb ₂ O ₅ ; (B) 5% Nb ₂ O ₅ e (C) Nb-NaA.....	60
Figura 24 - Pico de dessorção de NH ₃ da Zeólita NaA.....	63
Figura 25 - Pico de dessorção de NH ₃ do óxido de zinco em zeólita NaA (A) 10% de fase ativa, (B) 5% de fase ativa, (C) troca iônica.....	63
Figura 26 - Pico de dessorção de NH ₃ do pentóxido de nióbio em zeólita NaA (A) 10% de fase ativa, (B) 5% de fase ativa, (C) troca iônica	64
Figura 27 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 10% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250	65
Figura 28 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 5% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250	66
Figura 29 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores preparados por troca iônica utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250.....	66
Figura 30 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 10% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250	67
Figura 31 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 5% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250.....	68
Figura 32 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores preparados com troca iônica utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L ⁻¹ de corante sintético RB250.....	68
Figura 33–Fotografia de catalisadores após teste com solução corante a 100 mg.L ⁻¹ .	69
Figura 34 - Espectros de RMN de ²⁹ Si dos materiais zeolíticos selecionados.....	70

Figura 35 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores suportados 5% de fase ativa.	72
Figura 36 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa.	73
Figura 37 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores preparados por troca iônica.	73
Figura 38 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores suportados com 5% de fase.	74
Figura 39 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa.	75
Figura 40 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L ⁻¹ empregando catalisadores preparados por troca iônica.	75
Figura 41 - Degradação fotocatalítica com NaA, NaX e NaY em solução de corante RB250 a 10 mg.L ⁻¹	76
Figura 42–Fotografia das zeólitas utilizadas após teste fotocatalítico com concentração inicial 10 mg.L ⁻¹	77
Figura 43 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando 10% Nb ₂ O ₅ /NaA.....	78
Figura 44 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando 10% ZnO/NaA.....	79
Figura 45 - Degradação fotocatalítica do corante sintético RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando 5%Nb ₂ O ₅ /NaA.....	79
Figura 46 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando 5% ZnO/NaA.....	80
Figura 47 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando catalisador preparado por troca iônica: Zn-NaA.	80
Figura 48 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando catalisador preparado por troca iônica: Nb-NaA.....	81
Figura 49 - Degradação fotocatalítica com NaA, NaX e NaY em solução de corante RB222 a 10 mg.L ⁻¹	82
Figura 50 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB222 e RB250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando óxido de zinco em suspensão.	83
Figura 51 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB222 e RB250 a 10 mg.L ⁻¹ empregando pentóxido de nióbio em suspensão.....	84

Figura 52 - Difratoograma de Raio-X da zeólita Linde A-LTA 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Porcentagem de corante fixado e descarregado no efluente de acordo com o tipo de fibra e classe de corante	8
Tabela 2 - Tratamentos convencionais utilizados nos estudos de tratamentos de efluentes têxteis.....	17
Tabela 3 - Pontencial redox de alguns oxidantes.....	20
Tabela 4 – Teores de óxido de zinco incorporados nas amostras preparadas por impregnação.....	54
Tabela 5 - Isotherma de adsorção – dessorção de N ₂ para catalisadores suportados.....	55
Tabela 6 - Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores não suportados e suporte puro	61
Tabela 7 - Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores suportados.....	61
Tabela 8 - Resultado da análise de DTP em catalisadores suportados	62
Tabela 9 - Razões molares Si/Al estrutural dos materiais zeolíticos	70
Tabela 10 - Remoção Percentual de Corante Azul Reativo Remazol	71
Tabela 11 - Remoção Percentual dos Corantes RB250 X Corante R222	77
Tabela 12 - Remoção Percentual dos corantes RB250 X RB222 com os catalisadores em suspensão	82
Tabela 13 - Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores para solução de 10 mg.L ⁻¹ do corante RB250.....	85
Tabela 14 - Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores para solução de 10 mg.L ⁻¹ do corante RB222.....	86
Tabela 15 - Cinética de reação de ordem zero dos catalisadores para solução de 100 mg.L ⁻¹ do corante RB250.....	87
Tabela 16 - Cinética de reação de ordem zero dos catalisadores para solução de 100 mg.L ⁻¹ do corante RB250.....	87
Tabela 17 - Série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O ₂ /L a partir da solução padrão.....	103
Tabela 18 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) da Zeólita NaA	105
Tabela 19 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) do Nb ₂ O ₅	105
Tabela 20 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) do ZnO	105
Tabela 21 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) do 10% ZnO/NaA	106

Tabela 22 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I_0) do 5% ZnO/NaA .	106
Tabela 23 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I_0) do Zn-NaA	106
Tabela 24 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I_0) do 10% Nb ₂ O ₅ /NaA	107
Tabela 25 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I_0) do 5% Nb ₂ O ₅ /NaA	107
Tabela 26 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I_0) do Nb-NaA.....	107

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o ambiente devido às mudanças climáticas e às agressões aos ecossistemas torna propícia a colocação da temática das resoluções dos problemas ambientais como um dos principais assuntos do século XXI.

Durante muito tempo, as indústrias de um modo geral vêm utilizando os recursos naturais de forma descomedida para que as suas necessidades fossem supridas, contribuindo assim para a contaminação dos corpos hídricos. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente a eficiência e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes.

Com o aumento da demanda por produtos têxteis, a indústria têxtil e suas águas residuais têm aumentado proporcionalmente, aparecendo em lugar de destaque como fontes de problemas graves de poluição em todo o mundo (KHOUNI *et al.*, 2011). O volume de água utilizado para o processo têxtil depende do tipo de fibra ou tipo de beneficiamento a ser utilizado no material, sendo que em média na indústria têxtil são gastos 100 litros de água para cada kg de produto têxtil acabado (ARAÚJO e CASTRO, 1984; QUADROS, 2005; BRITES, 2011), e como consequência gera grande quantidade de efluente o qual, devido às suas características, deve receber tratamento adequado antes do seu descarte.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o seu processamento, que é o grande problema dos efluentes têxteis. Os agentes químicos utilizados como auxiliares de tingimento e produtos de acabamento também constituem um problema. Os corantes sintéticos têm complexas estruturas moleculares aromáticas, que os tornam inertes ou de difícil biodegradação quando lançados no ambiente, pois são projetados para resistir aos processos químicos, biológicos e até mesmo luminosos que podem causar o desbotamento da coloração (KHOUNI *et al.*, 2011).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca, além de poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente processos fotossintéticos. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser

carcinogênicos e/ou mutagênicos (MAHMOUD *et al.*, 2007).

Para controlar a poluição gerada pela descarga de efluentes líquidos têxteis, muitas indústrias utilizam técnicas baseadas em métodos físico-químicos seguidos de processo biológico que, apesar de apresentarem certa eficiência na remediação do efluente, apresentam também alguns inconvenientes. O método físico-químico tem como desvantagem a necessidade de requerer outros métodos subsequentes para tratar os resíduos gerados, ou seja, apenas transfere o contaminante da fase líquida para a fase sólida e o processo biológico, mesmo sendo um método ecologicamente correto, pode se mostrar ineficiente para a completa remoção de cor e degradação de compostos tóxicos (LEDAKOWICZ *et al.*, 2000; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Devido à conscientização ambiental, métodos alternativos como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), vêm sendo amplamente explorados, pois além de serem definidos como limpos (ESPLUGAS *et al.*, 2002), os POAs promovem a mineralização ou a transformação de poluentes em CO₂, H₂O e ácidos minerais como HCl, através da produção de radicais livres altamente reativos capazes de oxidar muitos poluentes orgânicos (CUZZOLA *et al.*, 2002).

Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea tem ganhado grande espaço, devido à possibilidade de degradação/mineralização de compostos orgânicos, em temperatura e pressão ambientes. O processo fotocatalítico é baseado na fotoativação de um semicondutor por radiação solar ou artificial, gerando radicais hidroxil a partir de moléculas de água e grupos OH⁻ adsorvidos na superfície do semicondutor e da quebra de moléculas de H₂O₂ adicionadas ao efluente ou formadas a partir dos radicais superóxidos (O₂^{•-}), os quais podem oxidar as moléculas do poluente (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999; BERGAMINI *et al.*, 2009).

Óxidos semicondutores apresentam características favoráveis ao emprego em fotocatalise como: TiO₂, WO₃, Fe₂O₃, ZnO, Nb₂O₅, etc. Dentre esses semicondutores, TiO₂ tem sido o semicondutor mais amplamente estudado na fotocatalise por possuir um *band gap* entre 3,1 e 3,2 eV, porém nos últimos anos ZnO e Nb₂O₅ tem atraído atenção especial devido ao *band gap* semelhante ao do TiO₂ (AKYOL e BAYRAMOGLU, 2010). Em alguns efluentes, o catalisador pentóxido de nióbio tem se mostrado mais ativo do que o dióxido de titânio (PRADO *et al.*, 2008).

No entanto, apesar dos catalisadores em nanopartículas mostrarem uma eficiência considerável nos tratamentos de fotocatalise, o seu pequeno tamanho é um dos principais problemas no tratamento de efluente, pois são de difícil filtração e

recuperação. Com isso, recentes pesquisas têm sido direcionadas para a impregnação dos catalisadores em suportes adequados (SOBANA e SWAMINATHAN, 2008; CHONG *et al.*, 2010; SANTANA *et al.*, 2010).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência fotocatalítica de seis diferentes catalisadores, 10% ZnO/NaA, 5% ZnO/NaA, Zn-NaA, 10% Nb₂O₅/NaA, 5% Nb₂O₅/NaA e Nb-NaA, na degradação fotocatalítica da solução sintética dos corantes Azul Reativo 250 e Azul Reativo 222, com concentração de 10 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹, analisando a influência das diferentes estruturas químicas e da presença do suporte.

Para atingir o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- a) Preparação dos catalisadores impregnados e por troca iônica.
- b) Caracterização dos catalisadores com intuito de compreender suas características físico-químicas.
- c) Avaliação da eficiência do processo fotocatalítico, quanto à descoloração e redução de DQO.
- d) Realização de testes fotocatalíticos com dois diferentes corantes reativos, a fim de avaliar a influência de cada estrutura química e grupos funcionais.
- e) Determinação da eficiência dos catalisadores suportados, com a finalidade de avaliar a influência do suporte.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo produtivo têxtil

A cadeia têxtil é composta por vários segmentos que diferem em estrutura física, mão-de-obra empregada, tecnologia e capital envolvido. O processo tem início com a obtenção da matéria-prima (fibras naturais ou artificiais), seguindo para fiação, tecelagem ou malharia, tinturaria, confecção e acabamento (lavanderia e/ou estamparia e/ou bordado). Cada uma dessas etapas é concretizada de forma descontínua, agregando ao produto características próprias sem, necessariamente, obedecer a uma sequência sistemática (SALEM *et al.*, 2005).

O setor de enobrecimento, beneficiamento ou, simplesmente, acabamento têxtil é um dos elos mais importantes desta longa cadeia de produção. É caracterizado pela aplicação de processos físicos e, principalmente, químicos sobre os materiais, sejam fibras, fios, tecidos/malhas ou peças confeccionadas, nos quais o emprego de água e vários produtos químicos geram efeitos de limpeza, branqueamento, coloração, modificação de toque e funcionalidades ao produto final (PEIXOTO e MENDES, 2012).

A preparação – setor de processos em que são realizados, fundamentalmente, a limpeza, clareamento e melhoria de absorção dos materiais têxteis – e a tinturaria – setor em que a cor é aplicada ao substrato têxtil por meio de tingimento – são atividades caracterizadas pelo elevado consumo de água e, por conseguinte, geração de efluentes (PEIXOTO e MENDES, 2012).

O tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis, mediante a saturação dos mesmos com uma solução corante. Na Figura 1 encontra-se um modelo do princípio desse processo.

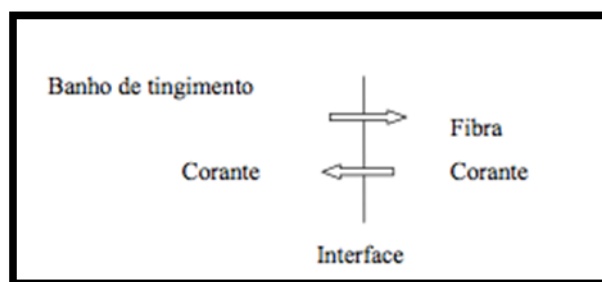


Figura 1 - Princípio de Tingimento
Fonte: SALEM *et al.* (2005)

O modelo apresentado descreve o tingimento como um processo de transferência de massa e pode ser aplicado a todos os tipos de sistemas (contínuo ou por esgotamento, em algodão ou fibras sintéticas, em fios, tecidos ou peças prontas). Por razões econômicas e ambientais, deseja-se que a exaustão do corante (banho – fibra) seja a máxima possível, sendo que para melhorar o percentual de exaustão do corante são usados nos banhos alguns produtos auxiliares (SALEM *et al.*, 2005).

Muitos dos processos de tingimento são reversíveis e o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado dependerá de alguns fatores, tais como temperatura, tipo de corante, tipo de fibra e a presença de produtos auxiliares (ARAUJO e CASTRO, 1984).

Sucessivamente ao processo de tingimento, sabe-se que as lavagens posteriores, assim como o banho tintorial, resultam em alto consumo de recursos hídricos, bem como a necessidade de tratamento de efluente gerado. Quanto a este aspecto, é possível destacar a preocupação com a descoloração do volume líquido a ser descartado (PEIXOTO e MENDES, 2012).

O enobrecimento têxtil, portanto, enfrenta grandes desafios com o aumento significativo no custo de água e tratamento de efluentes, além das necessidades de adequação às legislações ambientais cada vez mais rigorosas. Fatos que obrigam as empresas a fazerem uso mais prudente deste recurso.

2.2 Corantes Têxteis

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível (350 a 760 nm). São compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, sob condições de processos pré-estabelecidos (ZOLLINGER, 1991).

As matérias colorantes são classificadas em corantes e pigmentos. Os primeiros podem ser dissolvidos ou dispersados em água, já os pigmentos são insolúveis em água e aplicados em forma de pastas de estamparias na superfície do substrato (SALEM, 2010).

Algumas propriedades são necessárias para os corantes, tais como: cor intensa, afinidade (substantividade ou reatividade), solubilidade, difundibilidade e solidez.

Os corantes podem se ligar às fibras por uma ou mais forças físicas, interações de hidrogênio, van der Waals e Iônicas e em alguns casos ligar-se quimicamente por interações covalentes (NEEDLES, 1986).

Segundo Araujo e Castro (1984) e Needles (1986), as moléculas de corantes apresentam em sua estrutura dois componentes principais: o grupo insaturado chamado de cromóforo, responsável pela cor e a estrutura responsável pela fixação do corante à fibra.

Atualmente, estima-se que 10.000 tipos de corantes estão sendo comercializados. Destes, aproximadamente 2.000 tipos estão disponíveis para a indústria têxtil (KUNZ *et al.*, 2002). Este grande número de corantes é justificado pela diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas, e principalmente devido à grande demanda de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade às fibras (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, etc.) ou de acordo com a forma como ele é fixado. A classificação dada a seguir, diz respeito a esse último critério (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Reativos: sua estrutura contém três grupos funcionais – grupo cromóforo, solubilizantes e reativo(s). O grupo reativo forma ligações covalentes com os grupos hidroxilas das fibras celulósicas. Os principais grupos de corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazilina e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Possuem alta solubilidade em água e estabilidade da cor. A reação química é obtida em meio alcalino por substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (SALEM, 2010; ALCÂNTARA e DALVIN, 1996).

Corantes Diretos: possuem grande substantividade para com as fibras celulósicas. Ligam-se às fibras por ligações de hidrogênio e/ou forças de van der

Waals. Essa classe é constituída principalmente por corantes que contêm em sua estrutura mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos (UEDA, 2006). Apresenta variável solidez à luz (de péssima a excelente) e a solidez à suor, água, etc. varia bastante (SALEM, 2010).

Corantes Ácidos: grupos de corantes aniônicos que contêm de um a três grupos sulfônicos. São solúveis em água, e sua aplicação é feita em fibras protéicas, sendo fixados por troca iônica. Podem ser classificados em três grupos de acordo com aplicação e propriedade de solidez: corantes de boa igualização, corantes de média igualização e corantes que tingem em meio neutro. São classificados também de corantes ácidos aqueles de complexos metálicos (SALEM, 2010; ALCÂNTARA e DALTIM, 1996).

Corantes Dispersos: Constituem uma classe de corantes insolúveis em água. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácrlonitrila (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes à Tina ou à Cuba: apresentam grande diversidade de composições químicas, são insolúveis em água e precisam ser reduzidos para poderem ser aplicados às fibras. São divididos em dois grupos, conforme sua constituição química: indigóides e antraquinônicos, sendo os últimos os mais utilizados por apresentarem excelente solidez na celulose. Aplicados em fibras celulósicas e eventualmente em fibras protéicas, poliamidas e poliéster em mistura com fibras celulósicas, sob condições apropriadas (SALEM, 2010; ALCÂNTARA e DALTIM, 1996).

Corantes Sulfurosos: são insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução o que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com o ar. Tingem principalmente fibras celulósicas, ligando-se por ligação de enxofre (SALEM, 2010).

Corantes Azóicos: são corantes insolúveis, obtidos sinteticamente sobre as fibras no processo de tingimento, possuem grupamento azo e formam o maior grupo químico individual de todos os corantes sintéticos. Essa classe pode ser utilizada no tingimento de fibras celulósicas e apresentam boa solidez à lavagem, à luz, ao cloro e à água oxigenada (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996).

Os tipos de corantes estão intimamente ligados às características dos

efluentes, dependendo da sua classificação, podem gerar maiores quantidades de resíduos resultando também em perdas no processo. A Tabela 1 mostra alguns percentuais estimados de corante fixado de acordo com o tipo de fibra. Os principais grupos de corantes apresentam as maiores perdas para o efluente, ficando evidente a necessidade de boas técnicas de tratamento, devido à grande quantidade de corantes que são dispostos nos efluentes.

Tabela 1- Porcentagem de corante fixado e descarregado no efluente de acordo com o tipo de fibra e classe de corante

Classe de Aplicação dos Corantes	Tipo de Fibras	Grau de Fixação (%)	Perda para o Efluente (%)
Ácidos	Poliamida	89-95	5-11
Diretos	Celulose	70-95	5-30
Dispersos	Poliéster	90-100	0-10
Reativos	Celulose	50-90	10-50
Sulfurosos	Celulose	60-90	10-40

Fonte: RAMOS (2002)

Esses corantes não são capazes de autonomamente colorir e manter a cor no substrato têxtil, precisando de ajuda de alguns produtos químicos que irão agir no banho proporcionando boas condições para a ligação com a fibra, condição indispensável para que o grau de qualidade exigido do mercado seja alcançado. Alguns dos principais auxiliares utilizados no banho de tingimento são: umectante, sequestrante, eletrólito, retardante, dispersante, entre outros (SALEM *et al.*, 2005).

2.2.1 Corante Reativos

Os corantes reativos merecem destaque pelo fato destes pertencerem à classe de corante mais utilizada no país para o tingimento do algodão. No Brasil, 60% de toda fibra consumida é natural, sendo o algodão o principal produto (KUSIC *et al.*, 2013).

Essa classe de corante é extensamente utilizada na indústria têxtil devido à sua boa estabilidade durante a lavagem e por apresentar procedimentos simples de tingimento. Entretanto, esses corantes são altamente solúveis em água e ainda apresentam baixos níveis de fixação nas fibras, sendo, em boa parte, perdidos no

efluente (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996; GUARATINI e ZANONI, 2000; UEDA, 2006; ARAUJO e YOKOYAMA, 2006).

Durante a aplicação dos corantes reativos, uma reação secundária ocorre: a hidrólise do corante. Isto porque esta classe de corante possui o menor índice de afinidade fibra/corante, acarretando em um menor percentual de exaustão. Conseqüentemente, o corante que não se fixa à fibra fica na forma hidrolisada no banho, com índices de até 50%, sendo então despejado no efluente, o que representa um dos maiores desafios para as indústrias têxteis, e devido à sua complexa estrutura química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes (LEWIS, 2000; ARAUJO e YOKOYAMA, 2006).

Com isso, nos últimos anos os desenvolvimentos em corantes reativos têm sido no sentido de aumentar a fixação do corante à fibra. Foram introduzidos mais de um grupo reativo na mesma molécula e selecionados grupos mais reativos com o substrato (menos susceptíveis à hidrólise) a fim de se obter maior fixação sob determinadas condições de uso.

A reatividade de um corante é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura conforme visualizado na Figura 2. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura que um corante necessita para reagir, menor a sua reatividade. Normalmente, os corantes de maior reatividade são denominados corantes a frio, cujas temperaturas de tingimento por esgotamento variam de 30 a 80°C. Já os corantes de menor reatividade são chamados corantes a quente e são tintos por esgotamento em temperaturas acima de 80°C. A reatividade de um corante é função do seu grupo reativo (SALEM, 2010).

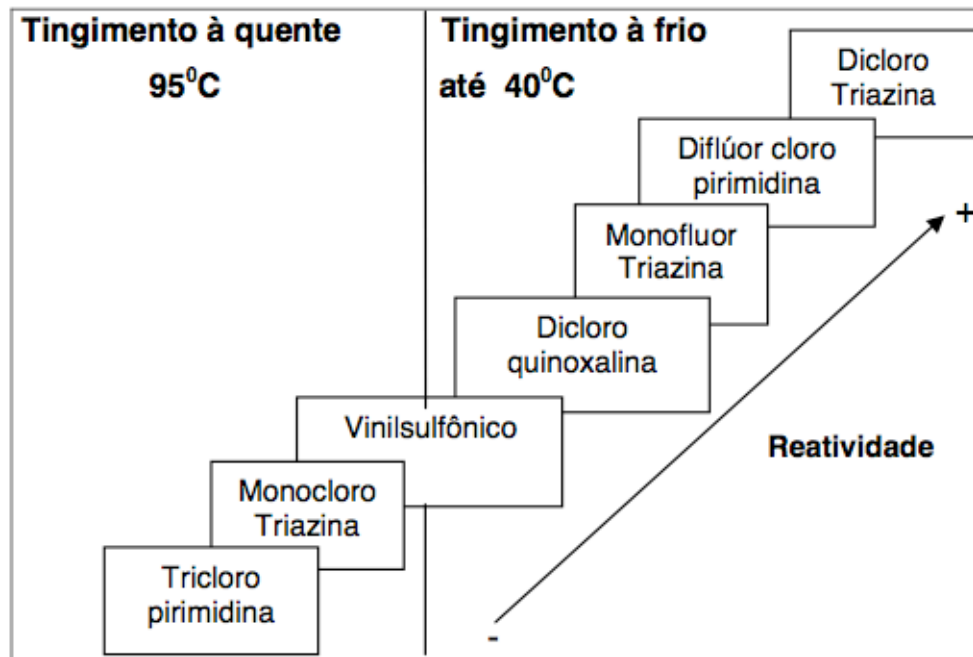


Figura 2 - Escala de reatividade de grupos funcionais de corantes
Fonte: SALEM (2005)

A introdução de dois ou mais grupos reativos aumenta significativamente a fixação do corante ao substrato, pois mesmo que um grupo sofra hidrólise, o outro ainda mantém a possibilidade de reagir com a celulose conforme ilustrado na Figura 3.

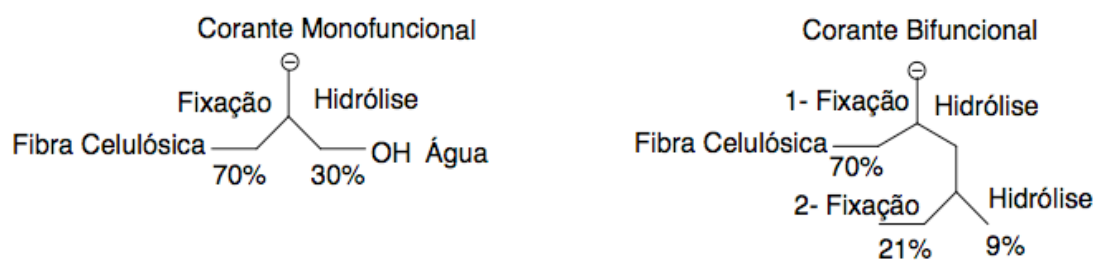


Figura 3 - Representação da fixação e hidrólise de corantes mono e bifuncionais
Fonte: ZANELLA (2010)

Os corantes reativos bifuncionais estão no mercado desde 1980 e podem ter como já mencionado 2 grupos reativos iguais; são denominados Corantes Bi-reativos. Eles podem ter dois grupos Monoclorotriazina, ou dois grupos Vinilsulfônicos como, por exemplo, a linha Remazol. Ou também podem apresentar 2 grupos reativos diferentes, sendo denominados Corantes Heteroreativos. Eles podem conter grupos Monoclorotriazina e Vinilsulfônico, ou Fluorclorotriazina e Vinilsulfônico.

Contudo, a adição de grupos reativos adicionais altera as propriedades físicas e químicas do corante. Além disso, grupos reativos têm efeito auxocromo mínimo na intensidade da cor e o rendimento da cor por massa molecular (força cromática molar) diminui com o aumento de grupos reativos.

2.2.1.1 Estrutura dos corantes reativos

A estrutura de um corante reativo, como já mencionado anteriormente, é composta por três grupos funcionais. Grupo cromóforo, responsável pela cor, grupo solubilizante, que contribui para a solubilidade e intensifica características como migração, substantividade e lavabilidade das fibras, e grupo reativo, o qual caracteriza os corantes reativos por serem os responsáveis pela reatividade com a fibra (SALEM, 2010).

Grupos Cromóforos

Teoricamente o grupo cromóforo pode ser qualquer espécie colorida. Contudo, alguns aspectos como solidez, valor tintorial, ecologia e economia devem ser atendidos.

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, no entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos corantes azo (VANDEVIVER *et al.*, 1998), seguido da função antraquinona (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os grupos de corantes com função azo são caracterizados por possuírem pelo menos um grupo azo ($-N=N-$) ligados a dois radicais ou a sistemas aromáticos, como pode ser visualizado na Figura 4. Representam cerca de 70% dos corantes empregados na indústria, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis, devido à facilidade de produção, variedade e resistência à degradação (KUNZ *et al.*, 2002).

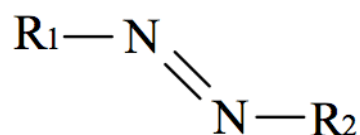


Figura 4 - Grupo Azo
Fonte: BELTRAME (2006)

Além dos grupos cromóforos, alguns grupos como: amino, amino substituído, hidroxil, sulfônico e carboxílico, denominados auxocromos, podem ser adicionados à molécula para reforçar a coloração, além de conferir maior solubilidade em água e afinidade com a fibra (SALEM, 2010).

A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é sua capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez a luz.

Grupos Solubilizantes

A alta solubilidade é uma das principais características dos corantes reativos (GIBSON, 1986). Para alcançar este efeito são utilizados sulfonatos de sódio na manufatura dos corantes, que se dissociam em solução aquosa em ânions corante-sulfonato, coloridos e negativamente carregados, e íons de sódio incolores (ASPLAND, 1980). A maior parte dos corantes reativos apresenta de um a quatro grupos sulfonatos em sua molécula. Os grupos auxocromos sulfônicos tornam a molécula de corante solúvel em meio aquoso e aumentam sua afinidade pela fibra no processo de tingimento, tornando a coloração mais resistente.

Grupos Reativos

São os responsáveis pela ligação entre o corante e a fibra. Por serem eletrofílicos, são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, permitindo alto grau de solidez. Dois dos principais grupos reativos estão apresentados na Figura 5.

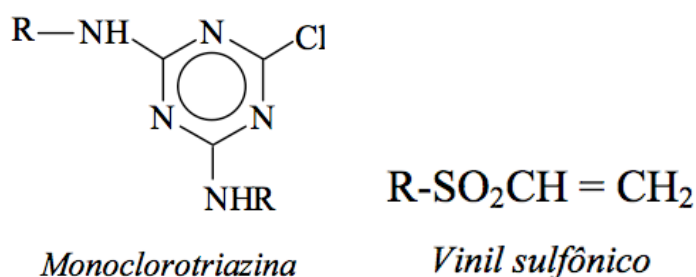


Figura 5 - Principais Grupos Reativos
Fonte: BELTRAME (2006)

Os grupos reativos apresentam dois tipos de estruturas principais: estruturas anelares heterocíclicas carbono-nitrogênio e vinil-sulfônicos.

O grupo reativo do tipo monoclorotriazina (MCT) pertence à classe dos halogenoheterocíclicos, ou seja, um átomo de halogênio, neste caso o cloro, ligado a um anel triazina. Dentro dos anéis heterocíclicos contendo nitrogênio, o anel triazina é o que possui três átomos eletronegativos em local ideal para promover a necessária ativação do átomo de cloro, no caso do MCT que se encontra ligado ao átomo de carbono adjacente (ROSA, 2008).

Corantes de sistemas do tipo halogenoheterocíclicos são caracterizados pela reação por substituição nucleofílica com a celulose ou água (hidrólise). Estes tipos de anéis são também, em parte, responsáveis pela substantividade desses tipos de corante. Após a ativação do átomo de halogênio, ocorre a fuga nucleófila e, em seguida, a reação.

A celulose se ioniza em meio alcalino, tornando um substrato como sendo o reagente nucleófilo por causa da sua carga negativa e, no corante, o anel triazínico irá ativar o grupo de fuga nucleófila (Cl), tornando-se o reagente eletrófilo. Os átomos de cloro que se desprendem dos anéis triazínicos irão se juntar aos prótons oriundos da ionização da celulose e formarão ácido clorídrico, que será neutralizado pelo álcali contido no banho (ROSA, 2008). Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se o esquema da reação corante-celulose e corante-água, respectivamente.

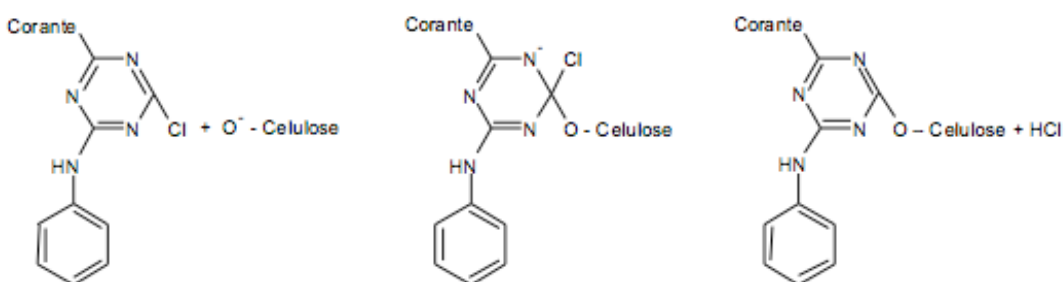


Figura 6 - Esquema de reação corante-celulose
Fonte: ROSA(2008)

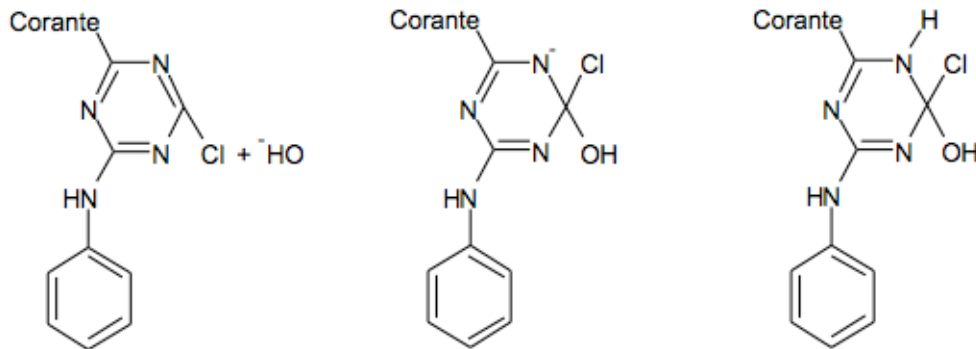


Figura 7 - Esquema de reação corante-água
Fonte: ROSA(2008)

Para os corantes do tipo vinilsulfônicos, a reação química se processa pela adição nucleofílica ao grupo hidroxila da celulose ou da água. Guaratini e Zanoni (2000) apontam como exemplo o tingimento usando compostos sulfatoetilsulfona, no qual a adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona conforme reação apresentada na Figura 8:

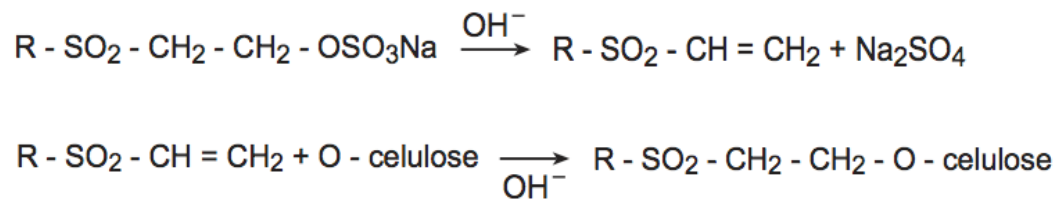


Figura 8 - Esquema de reação corante-celulose
Fonte: GURATINI E ZANONI (2000)

2.3 Efluentes Têxteis

Nos processos úmidos têxteis são consumidos grandes volumes de água e produtos químicos, o que conseqüentemente gera expressivo volume de descarga de efluentes, sendo considerado um dos maiores poluidores industriais. O lançamento desses efluentes no ecossistema é uma fonte de poluição estética, de eutrofização e de perturbações da vida aquática, pois impede a penetração de luz ao meio aquático inibindo o processo de fotossíntese das plantas, acarretando até mesmo a destruição da flora e fauna aquáticas (ARMAGAN *et al.*, 2004; TANG e CHEN, 2004; ROBINSON *et al.*, 2001; GUILLARD *et al.*, 2003).

Os efluentes têxteis apresentam composição extremamente heterogênea, com

temperatura elevada, pH variável, alta demanda química de oxigênio (DQO), poluentes recalcitrantes devido à presença de compostos como corantes, que em virtude do peso molecular elevado e das estruturas complexas, resultam em um efluente de baixa biodegradabilidade, mas a característica que mais tem recebido atenção é a cor desses efluentes, devido aos corantes utilizados (PEKAKIS, *et al.*, 2006; GUIMARÃES *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2012).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias têxteis. O problema da cor na indústria têxtil está associado principalmente aos corantes solúveis em água, entre eles os corantes reativos, sendo os corantes insolúveis, tais como corantes dispersos, à tina e sulfurosos, facilmente eliminados durante tratamentos convencionais (FORGACS *et al.*, 2004). Os corantes são compostos químicos que geralmente possuem alta massa molar e alta hidrofobicidade, podendo ser ou não tóxicos e apresentam volatilidade moderada ou muito baixa. Além destas características, um dos principais impactos ao meio ambiente está relacionado à resistência à degradação e à tendência ao acúmulo no meio onde são lançados (SANTOS, 2007).

Aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos estão comercialmente disponíveis, e mais de 0,7 milhões de toneladas de corantes sintéticos são produzidos anualmente no mundo todo (SAPKAL *et al.*, 2012; ROBINSON *et al.*, 2001; TANG e CHEN, 2004). Estima-se que 15% da produção total de corantes são perdidos durante a síntese e processamento, tendo como fonte principal de perda a incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento têxtil (GUARATINI e ZANONI, 2000; PEKAKIS *et al.*, 2006; TANG e CHEN, 2004; ROBINSON *et al.*, 2001; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2008; SAPKAL *et al.*, 2012).

Concentrações de corantes em águas residuais são geralmente mais baixas do que qualquer outro produto químico encontrado nesses efluentes, mas devido à sua cor forte são visíveis, mesmo em concentrações muito baixas, causando assim sérios problemas estéticos (PEKAKIS *et al.*, 2006; BELTRAME *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004; ARAUJO e CASTRO, 1984; SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2002).

Os corantes azóicos representam mais de 50% de todos os corantes têxteis utilizados nas indústrias, sendo que quase 70% são corantes reativos (AKYOL e BAYRAMOGLU, 2008; TANG e CHEN, 2004). Devido à sua complexa estrutura química e a presença de anéis aromáticos, os corantes azos são muito estáveis,

resistentes às reações químicas e pouco biodegradáveis, o que dificulta a remoção de cor das águas residuais (ROBINSON *et al.*, 2001; FUNAR-TIMOFEI *et al.*, 2012; DAMARDJI *et al.*, 2009). A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas aromáticas e outros subprodutos com potencialidade carcinogênica e/ou mutagênica (GUARATINI e ZANONI, 2000; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; BARAKAT, 2011).

Corantes têxteis são mais estáveis quimicamente e fotocataliticamente refratários (podem sofrer alterações de temperatura muito elevadas sem se alterar) para química de oxidação, e estas características os tornam resistentes à descoloração por métodos bioquímicos convencionais ou físico-químicos (AKPAN e HAMEED, 2009).

2.4 Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes Têxteis

Devido à alta estabilidade e à baixa degradabilidade dos corantes têxteis (além de serem resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados), vários métodos de tratamento têm sido utilizados para a remoção de corantes. Os processos de tratamento para remoção de cor de efluentes têxteis baseiam-se em técnicas de adsorção (KUNZ *et al.*, 2002; COSTA *et al.*; 2013), coagulação/floculação (KHOUNI *et al.*, 2011), fotoeletroquímico (LUCAS *et al.*, 2008; CATANHO *et al.*, 2006), degradação fotoquímica (SUN *et al.*, 2013), degradação química (RIBEIRO, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2009; OLIVEIRA e LEÃO, 2009) e biodegradação (HARRELKAS *et al.*, 2008).

Na Tabela 2 estão apresentados os tratamentos mais comumente utilizados em efluentes têxteis. Como pode ser observado, cada processo possui sua própria restrição em termos de custo, viabilidade, funcionalidade, impacto ambiental, geração de lodo, necessidade de tratamento secundário, teor de produtos orgânicos removidos e alta dosagem de produtos químicos. Geralmente, a redução da carga poluidora deste tipo de efluente, exige a implementação de sistemas de tratamento de efluentes integrados (químico/biológico) que apresentam alto custo de instalação e operação.

Tabela 2 - Tratamentos convencionais utilizados nos estudos de tratamentos de efluentes têxteis

Processos	Vantagens	Desvantagens
Adsorção em carvão ativado ^a	Boa descoloração; Sólido em suspensão e substâncias orgânicas bem reduzidas	Alto custo da regeneração do adsorvente
Coagulação/floculação ^a	Total descoloração; redução da DQO; reuso de água	Produção de lodo; Alta dosagem de produtos químicos
Biodegradação ^a	Altas taxas de degradação de substâncias oxidáveis	Baixa biodegradabilidade de corantes
Osiose reversa ^b	Remoção de sais minerais, hidrolisa corantes reativos	Não há redução de COT
Ultrafiltração-microfiltração ^b	Baixa pressão	Qualidade insuficiente das águas tratadas
Processos Eletroquímicos ^b	Capacidade de adaptação para diferentes volumes e quantidade de poluentes	Geração de lodo; alto custo-tempo de vida do eletrodo;
Tratamento com ozônio ^c	Boa descoloração; Aplicação em estado gasoso, não altera o volume	Tempo de meia-vida curto (20 min); custo elevado

Fonte: ^aALLÈGRE *et al.* (2006); ^bBELTRAME (2006); ^cVERMA *et al.*, (2012)

A escolha do processo depende de aspectos econômicos, fatores operacionais como dosagens de produtos químicos, eficiência desejada, quantidade de lodo produzida, grau de inibição ou de substâncias recalcitrantes presentes e da classe de corante a ser tratada.

Tratamento de efluente à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes por meio de diversos adsorventes, ou seja, pela transferência do poluente do líquido para o sólido, é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental, pois o problema é apenas deslocado e tratamentos adicionais são necessários (ZIOILLI e JARDIM, 1998; PRIETO *et al.*,

2005).

O tratamento por meio da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de alumínio e de ferro) tem apresentado bons resultados como tratamento terciário para a remoção da cor do efluente. No entanto, alguns pesquisadores alertam que, para este método obter uma alta eficiência, normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólitos, o que por sua vez aumenta o volume de resíduo gerado (STEINHART, 2000).

O processo biológico é o método mais utilizado para tratar o efluente têxtil sob condição aeróbia e anaeróbia. Uma das características que tornam este método atrativo é a recirculação da biomassa, que faz com que grande parte dos microrganismos permaneça longo tempo no sistema, facilitando o processo de oxidação dos compostos orgânicos. No entanto, estudos evidenciam que os corantes reativos, devido à sua complexa estrutura química são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes, além da possível formação de produtos tóxicos como subprodutos de oxidação incompleta, pela composição química dos corantes sintéticos, que na sua grande maioria são xenobióticos, isto é, os microrganismos do sistema aquático podem não degradar o corante por não possuírem enzimas específicas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; KONDRU *et al.*, 2009; ARAÚJO e YOKOYAMA, 2006).

O tratamento de filtração por membranas oferece potenciais aplicações e processos utilizando membranas oferecem possibilidades muito interessantes de separar corantes hidrolisados e produtos auxiliares, e assim, simultaneamente, reduzem a coloração e a DQO do efluente. Nos estudos correntes, é difícil recomendar um processo especial de membrana (MF, UF, NF e RO), e a escolha é orientada pela qualidade desejada dos resultados de permeação (ALLÈGRE *et al.*, 2006). No entanto, o custo operacional é alto (KONDRU *et al.*, 2009).

Em geral na indústria têxtil, os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação seguidos de tratamento biológico via sistema de lodo ativado. Apesar de o sistema apresentar uma eficiência relativamente alta, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento.

Akpan e Hameed (2009) observaram que as tecnologias de tratamento de águas residuais tradicionais têm provado ser marcadamente ineficazes para o

tratamento de águas residuais de corantes têxteis sintéticos, devido à estabilidade química destes poluentes, e foram além ao verificar que 11 de 18 corantes azo selecionados para as suas investigações passaram pelo processo de lodo ativado praticamente sem alteração.

Contudo, tecnologias que caminhem simultaneamente com o desenvolvimento sustentável não são facilmente alcançáveis, principalmente a curto e médio prazo. Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reação de Fenton ou Foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

2.5 Processos Oxidativos Avançados

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As vantagens dos POAs estão no fato destes serem processos realizados à temperatura ambiente que utilizam energia luminosa para produzir intermediários altamente reativos e de elevado potencial de oxidação ou redução, que então atacam e destroem os compostos contaminantes. Os POAs envolvem a geração de quantidades significativas de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), um forte agente oxidativo ativo, que promove total mineralização dos compostos a CO_2 , H_2O e sais minerais (ALINSAFI *et al.*, 2007; CUZZOLA *et al.*, 2002; ESPLUGAS *et al.*, 2002). Devido à sua alta reatividade ($E_0 = 2,8 \text{ eV}$), os radicais hidroxilas podem agir com uma variedade de classes de compostos promovendo sua mineralização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A Tabela 3 apresenta os potenciais de redução de vários oxidantes utilizados comumente no tratamento químico oxidativo de águas.

Tabela 3 - Pontencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Pontencial (eV)
F ₂	3,0
•OH	2,8
O ₃	2,1
H ₂ O ₂	1,8
KMnO ₄	1,7
HClO	1,5
ClO ₂	1,5
Cl ₂	1,4
O ₂	1,2

Fonte: JARDIM(1996)

Esses processos dividem-se em dois sistemas típicos: sistema homogêneo e heterogêneo. No homogêneo pode-se citar os processos de tratamento de poluentes que utilizam ozônio (O₃); luz ultravioleta (UV); ozônio em combinação com luz UV (O₃/UV); ozônio mais peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂); peróxido de hidrogênio mais luz UV (UV/H₂O₂); reagente Fenton; feixe de elétrons; ultrassom; ultrassom combinado ao H₂O₂ e ao UV. No sistema heterogêneo, no qual existe a presença de um semicondutor sólido, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea que utiliza o semicondutor em combinação com luz UV (semicondutor/UV) ou visível (semicondutor/VIS); com ozônio (semicondutor/O₃/UV); com peróxido de hidrogênio (semicondutor/H₂O₂/UV), e Foto-Fenton (SANTANA, 2006; ESPLUGAS *et al.*, 2002).

O tratamento com ozônio, que é um agente oxidante poderoso quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como, por exemplo, H₂O₂, é um tipo de tratamento atrativo que vem sendo estudado e evidenciando sua eficiência na descoloração do efluente. No entanto, Kunz *et al.* (2002) relataram que um inconveniente encontrado em muitos estudos com ozônio é o aumento na toxicidade de alguns intermediários da reação.

A Fotocatalise Heterogênea vem ocupando espaço nas pesquisas por ser uma tecnologia destrutiva que conduz à mineralização total de maior parte dos poluentes orgânicos em CO₂, água e ácidos minerais. A aplicação deste método no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada, no entanto vários artigos têm sido publicados estudando-se a degradação de corantes isolados (solução

sintética) (PEKAKIS *et al.*, 2006; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2008; KUNZ *et al.*, 2002; AKPAN e HAMEED, 2009; CHONG *et al.*, 2010; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

2.6 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) existentes, muitos autores têm apontado a Fotocatálise Heterogênea como uma tecnologia alternativa para o tratamento de efluente têxtil (BOUZAIDA *et al.*, 2004; GUILLARD *et al.*, 2003; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; TANG e CHEN, 2004).

A fotodegradação é a transformação fotoquímica, na presença de um semicondutor, de uma molécula em fragmentos de menor massa molecular que ocorre em um processo de oxidação ou redução ativado por radiação UV (SERPONE e EMELINE, 2002). No processo de fotocatalise, três componentes devem estar presentes para que ocorra a reação fotocatalítica: a emissão de um fóton (com comprimento de onda adequado ao catalisador), uma superfície catalítica (geralmente um semicondutor) e um material fortemente oxidante (usualmente o oxigênio) (AHMED *et al.*, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As principais vantagens da fotocatalise heterogênea consistem na mineralização do poluente e não somente transferi-lo de fase; transforma produtos refratários em compostos biodegradáveis; pode ser utilizado como pré ou pós-tratamento em conjunto com outros processos; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessita de um pós-tratamento ou disposição final; possibilita tratamento *in situ* e o catalisador pode ser reutilizado diversas vezes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo Ferreira (2005), as principais desvantagens do processo fotocatalítico são a dificuldade de projetar reatores em que a distribuição de luz seja uniforme em toda a superfície do catalisador; quando o catalisador está em suspensão, sua separação da fase líquida no final implica em custos elevados e alto consumo de tempo; existem poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com altas taxas de oxidação fotocatalítica, além de haver perda de atividade catalítica com o tempo.

Os principais semicondutores empregados na fotodegradação de corantes têxteis são TiO_2 e ZnO . Ambos os óxidos são eficientes devido ao fato de formarem um hidrocólóide estável em meio aquoso, resultando em uma melhor interação com as

moléculas do corante. Porém, a recuperação e a reutilização desses semicondutores são difíceis devido à alta estabilidade desses hidrocolóides.

Por causa da dificuldade de separação, Nb_2O_5 é bastante atrativo para este fim, sabendo que sua energia de *band gap* apresenta valor semelhante aos outros óxidos citados, além da facilidade de recuperação e reutilização sem perder a sua atividade catalítica. No entanto, há poucos estudos sobre a aplicação do Nb_2O_5 na fotodegradação de corante (BAHNEMANN, 2004).

Diversos foram os estudos realizados com o objetivo de degradar efluente em processos fotocatalíticos, utilizando catalisadores dispostos em diferentes formas, tais como: dispersos na solução (TANG e CHEN, 2004; PEKAKIS *et al.*, 2006; AKYOL *et al.*, 2004; SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2002; LIZAMA, 2002; HABIB *et al.*, 2012), imobilizados e impregnados em materiais inertes e adsorventes (GUILLARD *et al.*, 2003; BRITES *et al.*, 2011; ALINSAFI *et al.*, 2007; NEZAMZADEH-EJHIEH e BANAN, 2011).

Nos estudos de Tang e Chen (2004), foi utilizado um reator tipo anular para tratar uma solução de corante sintético em alta concentração, 400 ppm. TiO_2 Degussa P25 foi utilizado em suspensão como catalisador, em uma solução de 3L. A suspensão no reservatório foi continuamente agitada por um agitador magnético, assegurando uma mistura uniforme da solução de corante degradante. A temperatura da reação foi mantida em 35°C . Membrana de microfiltração de 0,22 mm foi incorporada ao sistema para separar TiO_2 da solução. Observaram que o dióxido de titânio sob radiação UV emitida no comprimento de onda de 254 nm, foi eficiente na degradação e mineralização de efluentes têxteis com altas concentrações.

Pekakis *et al.* (2006) estudaram o tratamento fotocatalítico de efluente têxtil real constituído de corantes reativos, compostos inorgânicos e outros produtos químicos. Utilizaram TiO_2 na forma anatase como catalisador, e os experimentos fotocatalíticos com irradiação artificial UV foram realizados com 350 mL de efluente têxtil. Não houve controle do pH durante a reação, sendo os experimentos realizados em pH ambiente, igual a 9,8. As amostras retiradas do reator foram centrifugadas a 12.800 rpm para remover as partículas do catalisador e em seguida analisadas quanto ao seu teor de cor residual, COT e a toxicidade da amostra. Este estudo mostrou que TiO_2 na presença de radiação UV foi capaz de descolorir e reduzir suficientemente a carga orgânica de um efluente têxtil real, além de reduzir a toxicidade do efluente, ou seja, não gerou subprodutos tóxicos.

A degradação fotocatalítica de um corante aniônico utilizando TiO_2 e ZnO em suspensão sob radiação UV, foi investigada por Habib *et al.* (2012). A descoloração do corante foi seguida por um espectrofotômetro UV-visível a 416 nm. Todos os experimentos foram realizados a 29°C. ZnO apresentou degradação mais rápida comparado com TiO_2 .

Guillard *et al.* (2003) estudaram a degradação fotocatalítica de quatro corantes, de forma individual e em mistura, utilizando TiO_2 como catalisador em suspensão ou suportado em vidro pelo método sol-gel ou em papel, sob radiação UV. Elevadas atividades fotocatalíticas foram encontradas para TiO_2 revestido em vidro, sendo sua eficiência intermediária entre os dióxidos de titânio PC-500 e P-25, em suspensão. O TiO_2 fixado no papel por meio de um ligante se mostrou ligeiramente menos eficaz do que o catalisador em suspensão.

Os estudos de Ilinoiu *et al.* (2013) avaliaram a atividade fotocatalítica do material híbrido baseado em zeólita modificada com fotocatalisador TiO_2 dopado com nitrogênio (Z- TiO_2 -N) na degradação do corante Reativo Amarelo 125. Foram utilizados 1g.L^{-1} de catalisador, com pH da solução igual a 3 e submetidos à radiação UV e UV-Vis. Os autores observaram através dos estudos que a eficiência da degradação expressada em termos de descoloração, é devida à abertura dos anéis aromáticos, enquanto que a mineralização depende fortemente da concentração inicial da solução de corante. Em todas as concentrações estudadas (25, 50 e 100 mg.L^{-1}) obtiveram um bom desempenho quanto a descoloração, porém a eficiência da mineralização foi encontrada apenas para concentração de 25 mg.L^{-1} .

2.6.1 Princípio da fotocatalise

Reações fotocatalíticas heterogêneas podem acontecer em fase gasosa, soluções aquosas ou fases líquidas orgânicas. Generalizando, um processo de catálise heterogênea ocorre em cinco etapas independentes (CHONG *et al.*, 2010; HERRMANN, 1999) :

1. Transferência de massa do contaminante orgânico na fase líquida para a superfície do catalisador.
2. Adsorção do contaminante orgânico sobre a superfície de catalisador;
3. Reação de fotocatalise na fase adsorvida;
4. Dessorção do(s) intermediário(s);

5. Saída dos intermediários da região interfacial.

A reação fotocatalítica ocorrerá na terceira etapa do processo (reação na fase adsorvida), e a ativação do catalisador, normalmente um semiconductor, ocorrerá pela irradiação de luz, conforme está demonstrado na Figura 9.

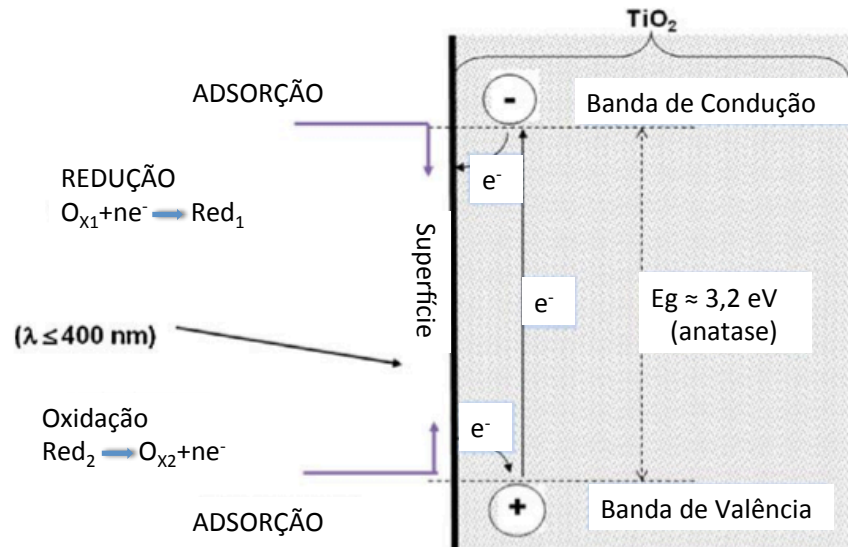


Figura 9 - Representação esquemática do princípio da fotocatalise
Fonte: HERRMANN (2010)

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semiconductor inorgânico tal como TiO_2 ou ZnO , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *band gap* do semiconductor, para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) na BV com potencial suficientemente positivo para gerar radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvida pela superfície do semiconductor (demonstrado por meio das Equações de 1 a 3). Esses radicais são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo mineralizá-los (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

A eficiência do procedimento de fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor, e o da recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (Equação 4). Podemos representar as reações que ocorrem na superfície do catalisador pelas seguintes equações: (NOGUEIRA e JARDIM, 1998)





Em que,

h^+ = lacuna foto gerada

e^- = elétron foto gerado

BV = banda de valência do semicondutor

BC = banda de condução do semicondutor

SC = semicondutor

Δ = calor

No entanto, Nogueira e Jardim (1998) afirmam com base em estudos que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pelo radical hidroxil, mas também envolve outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O_2^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados, conforme equações 5 e 6:



2.7 Fotocatalisadores

Os catalisadores mais utilizados são óxidos semicondutores que podem adquirir, com certa facilidade, diferentes estados de oxidação. Esta propriedade lhes permite doar ou receber elétrons, conferindo-lhes certa semicondutividade e atividade catalítica (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Os semicondutores são sólidos no qual existe apenas uma pequena diferença de energia, chamada de “*band gap*”, entre a banda de valência (preenchida de elétrons) e uma banda de condução (vazia). A condutividade se situa entre os isolantes e os metais, e depende do número de elétrons na banda de condução (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

O fotocatalisador é fundamental para a eficiência do processo fotocatalítico, e por meio de escolha adequada é possível controlar o grau de conversão dos poluentes e selecionar diferentes caminhos de reação, evitando a formação de intermediários

(BRITTO e RANGEL, 2008).

Os catalisadores, de um modo geral, devem apresentar algumas características básicas para a sua aplicação no sistema, tais como: ser quimicamente e biologicamente inertes; fotocataliticamente estáveis; de fácil produção e uso; e não representar riscos ambientais e aos seres humanos (HEWER, 2006).

Diversos óxidos, como TiO_2 , CdS , Nb_2O_5 , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 , podem agir como catalisadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, devido à sua estrutura eletrônica (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Dentre esses, os óxidos semicondutores que vêm sendo especialmente empregados na fotocatalise heterogênea são o TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 (MARQUES, 2005; FERRARI, 2011; SANTANA, 2006; PRADO *et al.*, 2008), por apresentarem propriedades semicondutoras semelhantes e energia de “*band gap*” próximas.

2.7.1 TiO_2

Como mencionado anteriormente, TiO_2 é o catalisador mais amplamente aplicado no tratamento de efluentes, devido às suas propriedades peculiares: é biologicamente e quimicamente inerte, fotoestável, com energia de “*band gap*” ($E_{bg} = 3.0\text{-}3.2$ eV) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ANANDAN *et al.*, 2008). O catalisador TiO_2 P-25 da Degussa é considerado como um padrão de referência para a comparação de fotoatividade sob condições de tratamento diferentes (CHONG *et al.*, 2010).

TiO_2 é encontrado na natureza em três fases cristalinas: brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), das quais as fases rutilo e anatase são comumente utilizadas na fotocatalise, sendo a fase anatase considerada a de maior atividade catalítica (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

A eficiência dessas fases, anatase e rutilo, depende do estado cristalino, das propriedades texturais, como área específica e tamanho de partículas, e da energia da “*band gap*”: 3,2 eV para a fase anatase e 3,1 eV para rutilo. A fase rutilo é termodinamicamente mais estável, a anatase é metaestável e a brookite é formada em condições hidrotérmicas (não apresenta atividade fotocatalítica) (FOX e DULAY, 1993).

Embora o TiO_2 seja o catalisador mais utilizado na degradação fotocatalítica, o mesmo forma hidrocolóides de alta estabilidade quando suspenso em água, fato que,

apesar de favorecer a atividade catalítica, dificulta a sua separação da solução (PRADO *et al.*, 2008).

2.7.2 ZnO

O ZnO é um composto químico encontrado naturalmente no mineral zincita, pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos e bases. É um material semicondutor, não tóxico e relativamente barato. Possui uma energia de “*band gap*” de 3,2 eV, igual à energia do TiO₂ na fase anatase, o que o torna um óxido com alta atividade fotocatalítica e eficiente na degradação de compostos tóxicos sob luz solar direta. É empregado em diversas aplicações tecnológicas, tais como, catalisadores, aditivos em óleos lubrificantes, materiais luminescentes, protetor solar, materiais farmacêuticos, entre outras (COSTA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2010).

Muitos pesquisadores têm explorado a capacidade fotocatalítica e de mineralização do ZnO, devido ao seu baixo custo e à sua capacidade de degradar uma vasta gama de produtos químicos orgânicos e corantes sintéticos (AKYOL *et al.*, 2004; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2005).

Embora o TiO₂ e ZnO apresentem “*band gap*” semelhante, ZnO tem apresentado resultados mais eficientes na fotodegradação de compostos orgânicos sob iluminação UV (LIZAMA *et al.*, 2002; SOBANA e SWAMINATHAN, 2008; NEPPOLIAN *et al.* 2002, HABIB *et al.*, 2012; SAPKAL *et al.*, 2012; RIBEIRO, 2010; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2008).

A descoloração fotocatalítica do corante Azul Reativo 19 (RB-19) foi investigada por Lizama *et al.* (2002), que estudaram a eficiência dos catalisadores TiO₂ e ZnO em suspensão. Os autores observaram que o óxido de zinco se apresentou mais eficiente na remoção de cor do corante RB-19 do que o dióxido de titânio. Neppolian *et al.* (2002) estudaram a atividade catalítica de diferentes semicondutores, tais como TiO₂ (Degussa P25), TiO₂ (Merck), ZnO, SrO₂, WO₃ e CdS. TiO₂ (Degussa P25) e ZnO apresentaram maior atividade na degradação dos três corantes reativos escolhidos para a análise, que foram Amarelo Reativo 17, Vermelho Reativo 2 e o Azul Reativo 4.

O potencial catalítico do óxido de zinco e dióxido de titânio na fotodegradação do corante Remazol Red F-3B também foi investigado por Akyol e Bayramoglu

(2005). Em sua metodologia foi utilizado um reator tipo lama, o qual foi mantido à temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os testes foram realizados com 300 mL de solução de corante à concentração de 150 mg.L^{-1} e 1,5 g de catalisador sob radiação UV na faixa de 365 nm ou 254 nm no período de 60 min. Antes de expor à radiação UV, a suspensão corante-catalisador foi agitada sob fluxo de O_2 no escuro durante 30 min para equilibrar a adsorção de moléculas de corante em partículas de catalisador. A capacidade de descoloração do ZnO se mostrou superior à do TiO_2 sob UV 365 nm, enquanto que o TiO_2 obteve melhores resultados em 254 nm, concluindo-se que o tipo de catalisador e o comprimento de onda têm grande impacto na degradação fotocatalítica de um corante azo. A descoloração seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem.

Ribeiro (2010) em sua pesquisa avaliou a degradação fotocatalítica com ZnO com 99% de pureza. O tratamento fotocatalítico consistiu em 450 mL do efluente têxtil de lavanderia, com pH da solução ajustado na faixa de 4 a 10, utilizando para isto soluções diluídas de H_2SO_4 , para deixá-lo ácido e NaOH, para básico. Na sequência adicionou-se 2 g.L^{-1} de ZnO e levou-se a solução ao reator tipo lama mantendo-se esta no escuro por um período de 10 min sob agitação magnética constante, para assegurar a ocorrência do fenômeno de adsorção e dessorção.

Após esse período, a reação ocorreu em um banho termostatizado, na presença de quatro lâmpadas germicidas, com duração de 4 h. Amostras iniciais e finais (cada uma de 50 mL), foram centrifugadas por 20 min a 350 rpm, para remover as partículas do catalisador e das fibras em suspensão, e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS. O pH, cor, turbidez, DQO, DBO e metais foram os parâmetros utilizados para avaliação do processo de tratamento dos efluentes. Por meio dos testes realizados se pode determinar que o pH 4,0 e a concentração de 3 g/L de catalisador são os parâmetros que apresentaram melhores resultados quanto à remoção de cor dos efluentes testados. De forma geral, o processo se mostrou satisfatório quanto à maioria dos parâmetros analisados, não satisfazendo as expectativas apenas no quesito metais. Este estudo mostrou que o ZnO apresenta maior atividade catalítica em meio ácido com pH = 4,0, resultando em uma eficiência de 85% na remoção da cor do efluente *in natura*.

2.7.3 Nb_2O_5

O Nb_2O_5 por apresentar semicondutividade semelhante ao TiO_2 , ou seja, possui energia de “*band gap*” de 3,3 eV, pode também ser considerado como fotocatalisador. O Brasil é detentor de 90% da reserva mundial de nióbio (MARQUES, 2005), o que torna notável o interesse pela sua utilização como fotocatalisador.

O hidrocolóide formado pelo pentóxido de nióbio em água é menos estável do que no caso do TiO_2 , portanto, ele pode ser separado da solução e reutilizado com mais facilidade, podendo manter até 85% da sua atividade após 10 ciclos de reação (PRADO *et al.*, 2008). O caráter fortemente ácido da forma hidratada do pentóxido de nióbio (ácido nióbico – $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) confere alta atividade catalítica ao Nb_2O_5 para reações ácidas onde há participação de moléculas de água (TANABE, 2003), daí sua utilização como catalisador sólido ácido em reações de esterificação, hidrólise, desidratação, alquilação, desidrogenação e reações oxidativas.

Ainda assim, a aplicação de Nb_2O_5 na fotodegradação de contaminantes é pouco discutida na literatura (PRADO *et al.*, 2008).

As pesquisas de Santana e Fernandes-Machado (2002), visando estudar a degradação fotocatalítica de três efluentes naturais de indústria têxtil (Efluente I, II e III), utilizando quatro catalisadores (TiO_2 , Nb_2O_5 , $Nb_2O_5-TiO_2$ e Nb_2O_5/TiO_2) e irradiação visível, mostraram que, apesar da complexidade de um efluente têxtil, os catalisadores utilizados apresentaram capacidade de descoloração dos efluentes naturais, dando destaque para o Nb_2O_5 puro, mas principalmente combinado ao TiO_2 . As análises foram realizadas com 1000 mL de efluente, juntamente com 0,5 e 1,0 g de catalisador. Alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos de 60 min durante 360 min, centrifugadas, filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-VIS. A primeira e última amostra foram, ainda, submetidas à análise de DQO para verificar a real mineralização do processo de degradação.

Para o efluente I, a maior taxa de descoloração ocorreu para Nb_2O_5 (40%), enquanto que maior redução de DQO foi obtida com o $Nb_2O_5-TiO_2$ (36%). Esses resultados comprovam que a descoloração não está diretamente relacionada com a redução de DQO. No entanto, apenas para este efluente o catalisador $Nb_2O_5-TiO_2$ foi o que apresentou valores numéricos mais próximos entre redução de cor e mineralização do efluente, enquanto que para os demais efluentes, não houve essa

proximidade, evidenciando que a eficiência do processo de degradação depende da interação entre efluente e catalisador e da quantidade de interferentes presente no efluente.

As propriedades fotocatalíticas de Nb_2O_5 foram estudadas por Prado *et al.* (2008) na degradação do corante índigo carmim. A fim de comparar as propriedades de degradação deste catalisador, os autores utilizaram também TiO_2 e ZnO na degradação do corante. Os estudos foram realizados com 100 mL de solução de corante índigo carmim ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), 1 g.L^{-1} de Nb_2O_5 , ZnO ou TiO_2 e irradiado por uma lâmpada de mercúrio de 125 W durante 3 h. O semicondutor TiO_2 foi o que apresentou alta atividade fotocatalítica, degradando praticamente 100% de corante após 25 min de reação. Esta capacidade foi seguida pela do ZnO , o qual degradou quase toda a solução em 45 min de reação, enquanto que o Nb_2O_5 degradou o corante apenas em 90 min, como pode ser visualizado na Figura 10. Estes resultados podem ser explicados pela alta estabilidade de hidrocolóides de TiO_2 e ZnO , sendo que a baixa estabilidade de Nb_2O_5 provoca a precipitação do óxido e, como consequência, reduz a sua atividade catalítica. Por outro lado, essa baixa estabilidade de Nb_2O_5 facilita a sua separação da solução de reação.

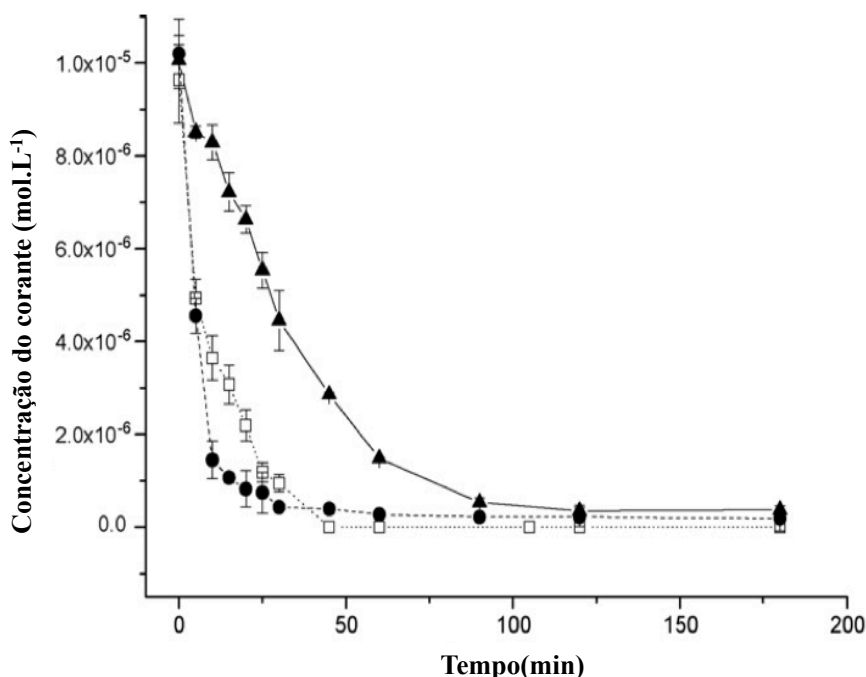


Figura 10 - Cinética da degradação fotocatalítica do corante índigo carmim utilizando 1 g.L^{-1} de ZnO (\square), TiO_2 (\bullet) e Nb_2O_5 (\blacktriangle)
Fonte: PRADO *et al.* (2008)

Após os testes realizados por Prado *et al.* (2008), a solução de corante foi centrifugada por duas horas e posteriormente, o catalisador foi cuidadosamente separado da solução pelo método de filtração, utilizando papel de filtro com densidade de 80 g.cm^{-3} , diâmetro de poros de $28\mu\text{m}$ e permeabilidade de $55 \text{ L.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Os catalisadores Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO foram reutilizados em outros testes. Os autores constataram que TiO_2 e ZnO tiveram uma repentina perda de suas atividades catalíticas, enquanto que o Nb_2O_5 manteve 85% da atividade catalítica mesmo depois de dez testes fotocatalíticos.

Santana *et al.* (2010) avaliaram a atividade fotocatalítica de catalisadores à base de Nb_2O_5 (mássicos e impregnados: 5, 10 e 15 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{vidro}$) na degradação de solução de sacarose parcialmente caramelizada. Os testes consistiram em irradiar a solução de caramelo (50 g.L^{-1}) contendo 2 g do Nb_2O_5 mássico em suspensão ou 2 g dos catalisadores impregnados em microesferas de vidro (5, 10 e 15% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{vidro}$) durante 24 h. O estudo indicou que é possível trabalhar com catalisadores de Nb_2O_5 com características fotocatalíticas próximas ou até superiores às do TiO_2 , na degradação fotocatalítica de solução de sacarose, necessitando apenas de um estudo mais aprofundado das melhores condições de operação, já que até 72 h de reação o catalisador 15% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{vidro}$ apresentou praticamente a mesma eficiência fotocatalítica que o TiO_2 (81,5 e 94,0 %).

2.8 Suportes Catalíticos

Embora os catalisadores em nano escalas apresentem bons resultados em termos das suas propriedades físicas e químicas, a sua morfologia e o tamanho da sua partícula são os principais problemas no processo de tratamento de água em grande escala. Esse processo de recuperação é fundamental para evitar a perda de partículas de catalisador, o que acarretaria em um novo poluente na água tratada (CHONG *et al.*, 2010). Neste contexto, explicam-se os estudos de métodos de impregnação dos catalisadores em suportes, uma vez que as operações de recuperação são caracterizadas pelo alto custo.

Uma série de estudos tem utilizado suportes para a fixação dos catalisadores, aumentando assim a sua superfície de contato com contaminantes e impedindo processos posteriores. Além disso, o suporte catalítico confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo (CHONG *et al.*,

2010). São usados como suportes: carvão ativado (FOO e HAMEED, 2010; COSTA *et al.*, 2013), lâminas e esferas de vidro e sílica (KHATAEE e KASIRI, 2010; GUILLARD *et al.*, 2003) e zeólitas (CHATTI *et al.*, 2007; BRITES *et al.*, 2011; NEZAMZADEH-EJHIEH e BANAN, 2011; PETKOWICZ *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008).

A escolha do suporte catalítico está relacionada com uma série de características, tais como estabilidade em reação, condições de regeneração, propriedades mecânicas adequadas, área superficial, porosidade, inatividade catalítica e natureza química (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998; CHONG *et al.*, 2010).

2.8.1 Zeólita

As zeólitas são fortes candidatas a suportes catalíticos, devido às suas características peculiares, tais como: estabilidade, elevada área específica e o mais importante, a regularidade de sua estrutura de poros, o que confere ao catalisador suportado porosidade e resistência mecânica (BAILE *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2008; ALVER e METIN, 2012).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do alto grau de hidratação, baixa densidade e de grande volume de espaços vazios (quando desidratadas), alta estabilidade da estrutura cristalina e presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (SHINZATO, 2007; GUPTA e SUHAS, 2009).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados, de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, apresentam estruturas cristalinas altamente ordenadas, formadas por uma combinação tridimensional de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio (LUZ, 1995; CORRÊA *et al.*, 1996). Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) (PETKOWICZ, 2009; AL-ANBER e AL-ANBER, 2008).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares cujo diâmetro depende do tipo da zeólita, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento,

permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (LUZ, 1995).

Dentre as zeólitas mais comuns, estão as Zeólitas A, X e Y. A zeólita A, normalmente sintetizada na forma sódica, apresenta uma razão Si/Al = 1. A estrutura cristalina pertence ao sistema cúbico, conforme mostrado na Figura 11. Já as zeólitas X e Y embora possuam nomes diferentes, elas topologicamente apresentam a mesma estrutura cristalina. A diferença está na razão Si/Al intra-reticular: enquanto a zeólita X apresenta uma razão Si/Al compreendida entre 1,0 e 1,5, esta razão é superior a 1,5 para a zeólita Y. Por este motivo, a zeólita tipo X contém mais cátions de compensação (LUZ, 1995; PETKOWICZ *et al.*, 2010).

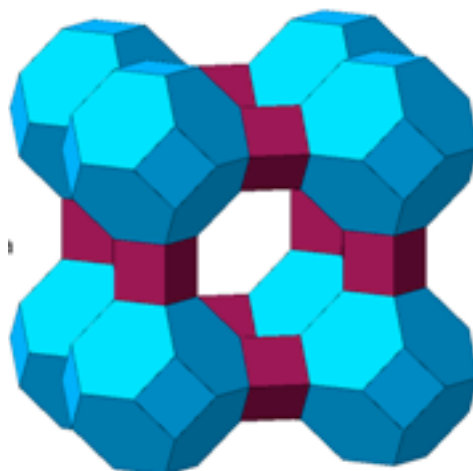


Figura 11 - Estrutura da Zeólita A
Fonte: www.iza-structure.org

Além de serem consideradas como adsorventes seletivos (ALVER e METIN, 2012) e apresentarem propriedades de troca iônica, a imobilização de óxidos em zeólitas tem sido estudada para a remoção de corantes (BRITES *et al.*, 2011; OZDEMIR *et al.*, 2009; KONDRU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008), bem como para outros poluentes (AL-ANBER e AL-ANBER, 2008; ALI *et al.*, 2012).

Brites *et al.* (2011) avaliaram a eficiência de catalisadores com 5% (m/m) ZnO e Nb₂O₅ suportados em carvão ativado e em zeólita NaX, nos processos de degradação do corante Reactive Blue BF, em concentrações de 10 e 100 mg.L⁻¹. Para o teste, foram utilizados 500 mL de solução do corante, 0,5 g.L⁻¹ de Nb₂O₅/CA, Nb₂O₅/NaX, ZnO/CA e ZnO/NaX, lâmpada de mercúrio de 250 W, emitindo um comprimento de onda de 310-350 nm, durante 5 h, com temperatura entre 25 e 30°C.

ZnO/NaX foi o catalisador que apresentou maior degradação, promovendo 98 e 50% de degradação para as soluções de 10 e 100 mg.L⁻¹, respectivamente. Quanto aos suportes, o carvão ativado não foi eficiente na fotodegradação desse corante, diferente da zeólita NaX, que mostrou elevada atividade fotocatalítica. Estes resultados podem ser observados na Figura 12.

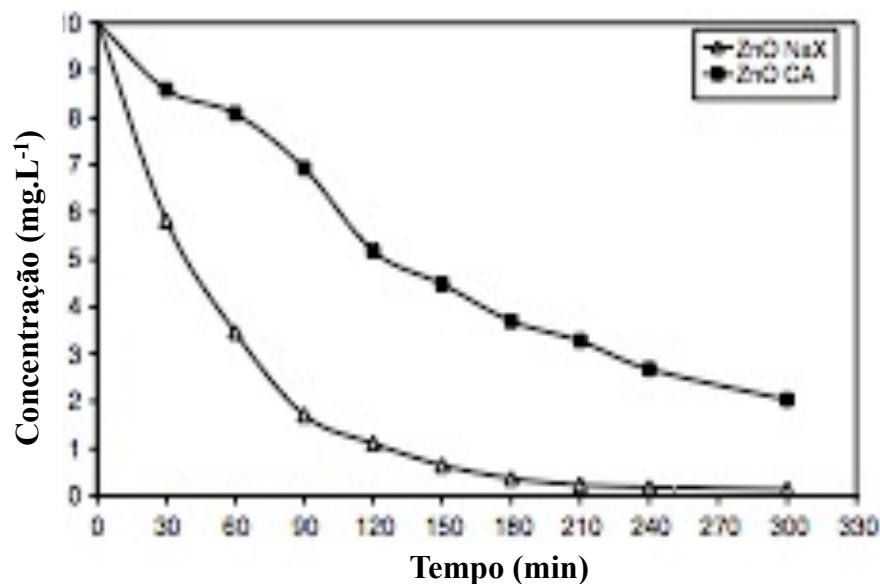


Figura 12 - Degradação fotocatalítica de solução de corantes a 10 mg.L⁻¹ usando ZnO/NaX e ZnO/CA
Fonte: BRITES *et al.* (2011)

Wang *et al.* (2008) estudaram a degradação fotocatalítica do corante Básico Violeta 10, utilizando TiO₂ suportado em zeólita NaY. Os catalisadores foram preparados usando o método de impregnação, obtendo diferentes teores de carga de TiO₂ (5, 10, 20, 30 e 50%). Para a fotodegradação foram utilizados 300 mL de solução do corante e como fonte de irradiação uma lâmpada fluorescente de baixa pressão de 15 W, com principal fração de irradiação ocorrendo em 365 nm. Em intervalos regulares de tempo, foram recolhidas amostras, centrifugadas e filtradas por um filtro Millipore, para enfim serem analisadas por espectrofotometria. O catalisador com 20% de TiO₂/NaY foi o que obteve um ótimo desempenho na degradação do corante básico.

2.9 Influência dos parâmetros reacionais

Nos processos de fotocatalise heterogênea, independente do semicondutor empregado como catalisador, existem alguns parâmetros experimentais que influenciam de forma decisiva a eficiência de degradação dos compostos orgânicos. A concentração inicial do poluente orgânico, a quantidade de catalisador empregado, a incidência de radiação luminosa, o pH e a temperatura estão entre os principais parâmetros. Além desses parâmetros, a degradação dos corantes têxteis é fortemente influenciada pela estrutura e grupos funcionais que constituem o corante.

2.9.1 Efeito da carga de catalisador

A concentração do catalisador no sistema fotocatalítico de tratamento de água, para diversas configurações de reatores, afeta a velocidade inicial de reação, indicando um regime heterogêneo. Uma dependência linear mantém-se até certo ponto, quando a quantidade de catalisador aumenta acima de um nível de saturação (levando a um estado de alta turvação), o coeficiente de absorção de luz diminui, ou seja, a penetração de luz é dificultada e somente os catalisadores que estiverem próximos da superfície conseguem ser excitados pela radiação (CHONG *et al.*, 2010).

Akpan e Hameed (2009) relatam que com o aumento da quantidade de catalisador, conseqüentemente aumenta a disponibilidade de sítios, que por sua vez favorecem a formação de radicais hidroxilos e superóxidos. Porém, quando a concentração do catalisador aumenta acima do valor ótimo, a taxa de degradação diminui devido à intercepção da luz através da suspensão. Além disso, segundo os autores, este aumento para além do ótimo pode resultar na aglomeração das partículas de catalisador, tornando parte da superfície do catalisador indisponível para a absorção de fótons, e diminuição da taxa de degradação.

Vários autores têm investigado a velocidade da reação em função da dosagem do catalisador no processo de oxidação fotocatalítica (GOUVÊA *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2008; ILINOIU *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2008) analisaram o efeito da quantidade de catalisador no tratamento de fotodegradação de um corante têxtil (C.I. Basic Violet 10). Observaram que a taxa de descoloração atingiu um máximo a uma dosagem de 5333 ppm e em seguida diminuiu com o aumento da dosagem do catalisador. Isto pode ter ocorrido devido à dispersão da luz e da redução da penetração de luz através da solução provocada como resultado do excesso de partículas de catalisador. Além disso, a

aglomeração e sedimentação das partículas do catalisador em doses elevadas podem também ter refletido em um efeito negativo sobre a taxa de descoloração.

O efeito da quantidade de catalisador no tratamento por fotodegradação de um corante têxtil (C.I. Reactive Yellow 125) foi analisado por Ilinoiu *et al.* (2013). A degradação do corante RY125 foi investigada, utilizando concentrações de catalisador no intervalo de 0,5-2 g.L⁻¹. Como pode ser observado na Figura 13, o aumento da carga de catalisador de 0,5 para 2 g.L⁻¹, aumentou a eficiência da descoloração do corante de 70 para 86%. Isto foi atribuído ao aumento da geração de OH• na superfície do fotocatalisador com base no aumento da quantidade do mesmo na solução de reação. No entanto, notaram que a eficiência da descoloração após 240 min de irradiação foi atingida por 1 e 2 g.L⁻¹, sendo que a taxa de descoloração do corante foi mais elevada para 1g.L⁻¹ de fotocatalisador. Um comportamento semelhante foi observado no caso da eficiência de abertura de anel aromático, onde houve uma melhora com o catalisador até 1 g.L⁻¹. Na quantidade mais elevada de catalisador de 2 g.L⁻¹, a eficiência foi menor (63%) em comparação a 1 g.L⁻¹ de fotocatalisador (77%). Este comportamento pode ser devido ao aumento da refletância da luz pelo catalisador e diminuindo a penetração de luz.

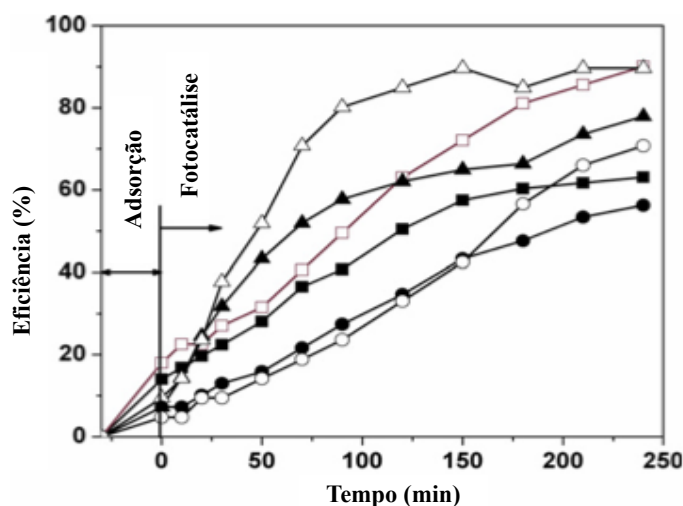


Figura 13 - Influência da carga de catalisador na descoloração e na eficiência da abertura do anel aromático sob irradiação UV; concentração inicial do corante RY 125 50 mg.L⁻¹; temperatura da reação 20 °C; pH = 3; ■ – abertura do anel aromático, 2 g Z-TiO₂-N/L; □ – descoloração, 2 g Z-TiO₂-N/L; ▲ – abertura do anel aromático, 1 g Z-TiO₂-N/L; Δ – descoloração, 1 g Z-TiO₂-N/L; ● – abertura do anel aromático, 0.5 g Z-TiO₂-N/L; ○ – descoloração, 0.5 g Z-TiO₂-N/L.

Fonte: ILINOIU *et al.* (2013)

2.9.2 Efeito da concentração inicial do poluente orgânico

Muitas pesquisas têm relatado a dependência da taxa de reação fotocatalítica sobre a concentração de contaminantes no efluente. Alguns autores (AKYOL *et al.*, 2004; CHONG *et al.*, 2010) salientam que a constante cinética das reações de fotodegradação é inversamente proporcional à concentração inicial do poluente. Portanto, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de corante até certo nível, após este valor ótimo o aumento de corante diminui a taxa de degradação do corante.

No trabalho de Akyol *et al.* (2004), os autores justificaram este efeito de duas formas: analisaram que, com o aumento da concentração de poluente, o equilíbrio de adsorção do poluente na superfície do catalisador também se altera, interferindo na formação do radical hidroxil; porém, por outro lado, os pesquisadores consideraram a lei de Beer-Lambert, que com o aumento da concentração de poluente faz com que o percurso percorrido pelos fótons diminua, reduzindo também a absorção dos fótons pelas partículas do catalisador e resultando em uma baixa degradação fotocatalítica.

Muruganandham e Swaminathan (2006) investigaram o efeito de diferentes concentrações iniciais (1×10^{-4} a 11×10^{-4} mol/l) nos processos de descoloração e degradação fotocatalítica do corante Reactive Orange 4. Os resultados estão apresentados na Figura 14. Verificaram que com o aumento da concentração do corante a taxa de remoção do corante diminuiu. Quando a concentração de corante aumenta, a quantidade de corante adsorvido na superfície do catalisador aumenta, isso afeta a atividade catalítica do TiO_2 . O aumento da concentração de corante também reduz o comprimento do caminho dos fótons de penetrar na solução de corante. Em alta concentração de corante uma quantidade significativa de luz UV pode ser absorvida pelas moléculas de corante, em vez do catalisador, o que pode também reduzir a eficiência catalítica.

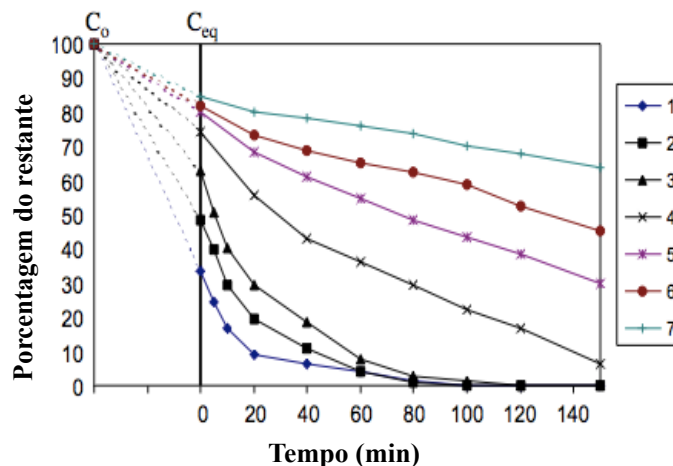


Figura 14 - Efeito das concentrações do corante na degradação de Laranja Reativo 4. $\text{TiO}_2 = 4 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, (1) $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (2) $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (3) $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (4) $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (5) $7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (6) $9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (7) $11 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
Fonte: MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN (2006)

2.9.3 Efeito do pH

Estudos indicam que o pH da solução desempenha um importante papel no mecanismo de reação que pode contribuir para a degradação do poluente (HABIB *et al.*, 2012; KHALED *et al.*, 2009; PRADO *et al.*, 2008). As variações de pH implicam na alteração das propriedades superficiais do catalisador, principalmente relacionadas com o equilíbrio ácido-base dos grupos hidroxil adsorvidos, e também alteram os níveis de energia do semicondutor, interferindo na posição das bandas de condução e de valência e conseqüentemente, na formação dos radicais hidroxil (PERALTA-ZAMORA, 1998).

Variações de pH podem influenciar na adsorção de moléculas de corante na superfície do catalisador, que é um passo importante para que a oxidação fotocatalítica ocorra. Assim, a superfície do catalisador é carregada positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 7,0$) enquanto em meio básico ($\text{pH} > 7,0$) é carregado negativamente (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Pesquisas relatam que a velocidade de degradação de alguns corantes azo aumenta com a diminuição do pH. Em meio ácido ($\text{pH} < 7,0$) a superfície do catalisador torna-se positivamente carregada, resultando em uma forte adsorção do corante nas partículas do catalisador devido à interação eletrostática entre o corante e a superfície do catalisador (HABIB *et al.*, 2012).

2.9.4 Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação

A natureza fotônica da reação fotocatalítica é evidenciada pela dependência da taxa global fotocatalítica com a fonte de luz utilizada. A intensidade da luz, no entanto, afeta o grau de reação fotocatalítica sobre os substratos orgânicos (CHONG *et al.*, 2010).

A reação fotocatalítica somente ocorre quando a energia luminosa, seja ela oriunda de fonte natural ou de fontes artificiais, é incidida sobre o semicondutor provocando a excitação dos elétrons. Esta excitação ocorre quando a energia luminosa é igual ou maior que a energia da “*band gap*” do semicondutor, o que evidencia a dependência da intensidade da luz (AHMED *et al.*, 2010).

Para atingir uma taxa de reação fotocatalítica elevada, uma intensidade luminosa deve ser alta para fornecer energia suficiente para ativar o semicondutor, promovendo a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando o par e^-/h^+ e conseqüentemente os radicais hidroxilas (CHONG *et al.*, 2010).

Herrmann (1999) explanou estudos realizados sobre o efeito da intensidade da luz e da ordem cinética na reação catalítica, evidenciando que a porcentagem de descoloração e fotodegradação aumenta com o aumento do tempo de irradiação. A velocidade de reação diminui com o tempo de irradiação se seguir uma cinética aparente de primeira ordem e adicionalmente uma competição pela degradação pode ocorrer entre o reagente e produtos intermediários.

2.9.5 Efeito da temperatura

A maioria das investigações indicou que um aumento na temperatura da reação fotocatalítica ($> 80^\circ\text{C}$), promove a recombinação dos pares de e^-/h^+ e é desfavorável para a adsorção de compostos orgânicos sobre a superfície do catalisador (GAYA e ABDULLAB, 2008). A energia de ativação real (E_t) é nula, enquanto que a energia de ativação aparente (E_a) é frequentemente muito pequena (poucos KJ.mol^{-1}), na gama de temperatura média ($20\text{-}80^\circ\text{C}$). No entanto, com temperatura muito abaixo de 20°C , a atividade diminui e a energia de ativação aparente aumenta (CHONG, 2012).

Esta ausência de aquecimento é atrativa para reações fotocatalíticas

realizadas em meio aquoso e em particular para fins ambientais. Não há necessidade de gasto energético no aquecimento de água, devido à ativação fotônica. Isto explica a vantagem de ser um processo mais econômico de energia (HERRMANN, 1999).

2.9.6 Influência da estrutura química dos corantes

Como já foi mencionado, a eficiência do processo fotocatalítico depende de diferentes parâmetros, entre eles a estrutura química dos corantes e a natureza dos grupos funcionais ligados na molécula.

Aproximadamente 50-70% dos corantes disponíveis no mercado utilizam como grupo cromóforo os compostos azo, seguidos pelo grupo antraquinona (KHATAEE *et al.*, 2009). Corantes azo podem ser divididos em classes de monoazo, diazo e triazo de acordo com a presença de uma ou mais ligações azo (-N=N-).

Geralmente, os locais próximos do grupo cromóforo são a área atacada no processo de degradação fotocatalítica, portanto, a estrutura química dos corantes orgânicos tem um efeito considerável sobre a reatividade destes corantes em um sistema de fotodegradação (VAHDAT *et al.*, 2012).

Os trabalhos encontrados relatam que o grupo azo é mais susceptível à fotodegradação, quando comparado com o grupo antraquinona. Vahdat *et al.* (2012) selecionaram três corantes reativos (C.I. Reactive Red 4, C.I. Reactive Blue 2 e C.I. Reactive Yellow 4), que apresentavam estruturas químicas diferentes, a fim de investigar como a estrutura do corante influencia no processo de descoloração. O corante azul se apresentou mais estável à fotodegradação do que os demais, sendo isto atribuído aos grupos cromóforos dos corantes. O corante azul contém um grupo cromóforo tipo antraquinona, enquanto que o grupo cromóforo dos corantes amarelo e vermelho é do tipo azo. A pequena diferença na estabilidade dos corantes vermelho e amarelo pode estar relacionada com a massa molecular, sendo que o corante vermelho possui uma massa mais elevada em comparação ao amarelo. Essa discrepância pode ser atribuída ao maior impedimento espacial da molécula do corante vermelho.

Khataee e Kasiri (2010) e Zhang *et al.* (2012) discutiram sobre a influência da estrutura química, esclarecendo a relação estrutura-degradabilidade dos corantes e relatam o efeito da estrutura química do corante sobre a eficiência do processo.

Os primeiros autores afirmam que a taxa de oxidação e de redução de corantes azo está fortemente relacionada com a nucleofilicidade e eletrofilicidade dos

corantes. Isto é, as moléculas nucleofílicas excelente, têm a capacidade elevada de liberar elétrons para oxidação, enquanto que as moléculas eletrofílicas são deficientes de elétrons para serem liberados para redução.

Portanto, os grupos substituintes podem influenciar na densidade de elétrons perto da ligação azo, afetando as taxas de degradação/descoloração. Entende-se por grupos doadores os grupos amino (NH_2); hidroxil (OH) ou alquilo (R) e por grupos receptores (SO_2), sulfonil ($\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$) ou grupo halogênio (F , Cl).

Khataee *et al.* (2009) estudaram o efeito da estrutura química de três corantes (C.I. Acid Orange 10, C.I. Acid Orange 12 e C.I. Acid Orange 8). AO10, que foi o que descoloriu mais rápido, possui em sua estrutura química dois grupos sulfônicos, exibindo uma adsorção elevada, o que pode ser atribuído tanto à massa molecular elevada, quanto ao grupo sulfônico adicional. AO8 e AO12 possuem estrutura química semelhante, porém a presença do grupo alquilo ($-\text{CH}_3$) na estrutura diminuiu ligeiramente a adsorção desses corantes. Cada grupo que tende a diminuir a solubilidade das moléculas em água, desfavorece a degradação, como é o caso da cadeia lateral de alquilo.

Porém, de acordo com Zhang *et al.* (2012), corantes que contêm mais grupos receptores e mais impedimento estérico em torno da ligação azo, tendem a ser mais resistentes à descoloração oxidativa. A presença de grupo halogêneo, por exemplo cloro, diminui a eficiência do processo fotooxidativo, uma vez que a degradação conduz a compostos clorados incolores e a remoção de átomos de cloro na matéria orgânica, preferencialmente, realiza-se com estes produtos orgânicos. Esta reação, no entanto, vai competir com a destruição do grupo cromóforo do corante, consumindo radicais hidroxilos.

Dentro deste contexto, é válido ressaltar que a taxa de degradação fotocatalítica de corantes azo é maior do que da estrutura de antraquinona. A presença de radical metilo e cloro diminui a eficiência do processo, enquanto que um grupo nitrito acentua esta eficiência. E quanto mais substituintes sulfônicos menos reativo será o processo fotocatalítico, enquanto que um grupo hidroxila intensifica a taxa de degradação.

Vinu *et al.* (2010) estudaram 16 diferentes estruturas de corantes. Analisaram que o primeiro passo na fotodegradação de qualquer corante que contêm em sua estrutura sulfonato, envolve a formação de íons inofensivos (SO_4^{2-}). Este é formado pela clivagem da ligação C-S, formando $-\text{SO}_3^\bullet$, seguido pela reação com ânions

hidroxilos (OH^-). A ordem de reatividade para a formação de íons sulfato é a seguinte: SO_3 ligado ao anel benzênico $>$ SO_3 conectado ao anel naftênico $>$ $=S^+$ ligado ao anel aromático. Os autores discutiram também sobre a presença de mais de um grupo azo na estrutura e demonstraram que a descoloração do corante, que possuía dois grupos azo em sua estrutura, um grupo amino e um grupo nitro, foi mais intensa, além de apresentar maior taxa de mineralização, quando comparado com o corante que apresentava apenas um grupo azo.

2.10 Cinética de Degradação

O mecanismo do processo de fotooxidação de corante é caracterizado inicialmente pela adsorção do corante na superfície do catalisador, seguida pela reação do substrato com os radicais livres na superfície do material. A reação de fotodegradação segue um ciclo de sucessivos processos de adsorção e reações na superfície do óxido (BOLZON, 2007).

De acordo com trabalho publicado por Akyol *et al.* (2004), a degradação fotocatalítica de vários corantes pode ser descrita pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas para a fotooxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas, na qual a velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração do composto orgânico em baixas concentrações e é independente da concentração do composto orgânico em altas concentrações (ALMQUIST e BISWAS, 2001). Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um correspondente ao pré-equilíbrio de adsorção e outro correspondente à velocidade específica da reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (7)$$

Sendo **k** a constante de velocidade; **K** a constante de equilíbrio de adsorção e **C** a concentração de reagente.

Para sistemas em recirculação e em baixa concentração ($\leq 50 \text{ mg.L}^{-1}$), a lei de velocidade pode ser simplificada a partir da consideração de que $K \cdot C \ll 1$ e a cinética pode ser considerada como de primeira ordem aparente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot K \cdot C = k_{ap} \cdot C \quad (8)$$

Sendo k_{ap} a constante de velocidade aparente de reação de pseudo-primeira ordem.

Integrando, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (9)$$

Onde t é o tempo de exposição.

O estudo publicado por Hachen *et al.* (2001) mostra que como a adsorção e a reatividade desempenham um papel importante na cinética, é difícil obter uma descrição satisfatória do mecanismo geral de degradação de corantes, visto que a degradação ocorre em sítios específicos do catalisador. Dessa forma, os autores sugerem que em determinados casos a cinética é de ordem zero e em outros de primeira ordem.

Dentro deste contexto, para soluções concentradas, a lei de velocidade pode ser simplificada a partir da consideração de que $K \cdot C \gg 1$ e a cinética pode ser então considerada como de ordem zero aparente.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k = k_{ap} \quad (10)$$

Integrando, tem-se:

$$C - C_0 = -k_{ap} \cdot t \quad (11)$$

ou:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{ap}}{C_0} \cdot t \quad (12)$$

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo evidencia a metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores suportados, as técnicas de caracterização, os procedimentos reacionais e a análise da eficiência de degradação nos testes fotocatalíticos.

A parte experimental dessa pesquisa foi realizada nos laboratórios de catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá-UEM.

3.1 Preparação dos Catalisadores Suportados

Foram preparados 20 g de catalisadores suportados em zeólita NaA (LINDE A - LTA), fornecida pela BAYER (3 mm). As metodologias de síntese foram por impregnação úmida de 5% e 10% de Nb₂O₅ e de ZnO em NaA e por troca iônica.

3.1.1 Metodologia de Impregnação

Na preparação dos catalisadores impregnados partiu-se de soluções de nióbio e zinco. Para a solubilização do ácido nióbico (HY-340 CBMM, com 76,2% de Nb₂O₅), o mesmo foi suspenso em solução de ácido oxálico (SYNTH P.A 0,5mol.L⁻¹) na proporção de 34,3 mL de solução/g de ácido nióbico. A suspensão reagiu por 24 h a 70°C, obtendo-se no final uma solução límpida. No preparo da solução de zinco, utilizou-se nitrato de zinco DINÂMICA P.A., solubilizado em quantidade suficiente de água deionizada.

A metodologia por impregnação úmida consistiu em pesar o suporte (previamente seco por 24 h) para massa final de 20 g de catalisador suportado, adicionar Nb₂O₅ ou ZnO solubilizados em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor desejado de fase ativa (5 e 10%) e levar ao evaporador rotativo a vácuo, até a completa secagem do material. Em seguida, o material passou por uma peneira grossa para retirar os finos gerados durante a secagem e posteriormente foi calcinado a 500°C por 5 h.

3.1.3 Metodologia de Troca Iônica

A troca iônica do sódio pelo Zn^{+2} e Nb^{+5} foi procedida de maneira direta. A troca foi realizada em um reator tipo batelada, e o teor de sólidos no reator, tomando-se como razão massa de zeólita/massa total, foi de 15%. A solução de sal de zinco foi adicionada no reator de teflon sob agitação até a estabilização da temperatura interna do reator em 75°C. Estabilizada a temperatura, foi adicionado a zeólita. Após 30 min de agitação no banho, a suspensão foi filtrada em funil de Büchner em trompa de vácuo. A torta foi lavada três vezes, sendo: 1ª lavagem com 70% do volume da torta em água deionizada com a mesma quantidade de cátion utilizado na troca. A 2ª e 3ª lavagem foram realizadas com 70% do volume da torta da água deionizada cada uma. As lavagens foram realizadas à mesma temperatura da troca. Após a lavagem da torta, esta foi seca em estufa a 110°C por 12 h.

A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita NaA foi determinada a partir da análise de RMN e da cela unitária da zeólita $Na_{96}(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96}.27H_2O$. Portanto, para 20g de NaA, foram necessários 0,54 g de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, porém, para garantir a troca completa, foram colocadas duas vezes a quantidade necessária, ou seja, para 20 g de NaA utilizou-se 1,1 g de sal de zinco.

Após a preparação dos catalisadores, estes foram caracterizados e posteriormente submetidos aos testes de fotocatalise.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados foram caracterizados por Absorção Atômica (AA), Análise Textural a partir de Isotermas de Adsorção de N_2 , Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Nula, Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP- NH_3), Espectroscopia ao Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

3.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Antes da leitura do teor de ZnO por absorção atômica, foi necessário fazer a abertura das amostras seguindo a metodologia: em um recipiente de teflon, foi pesado

200 mg de amostra. Adicionou-se 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ a 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico. Esta solução foi levada para uma chapa de aquecimento, e mantida até o volume do líquido ser reduzido. Após esta redução, a solução foi resfriada, para assim adicionar 10 mL de água deionizada, 5 mL de H_3BO_3 a 4% e 1 mL de HCl concentrado. A solução foi levada novamente para a chapa de aquecimento para a solução tornar-se um líquido translúcido. Após o resfriamento, esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL.

Foram realizadas as diluições necessárias e em seguida as amostras foram encaminhadas para a análise.

A análise de absorção atômica permite determinar quantitativamente, com sensibilidade suficiente, a presença de metais nos catalisadores. A análise foi realizada no equipamento SpectrAA (Atomic Absorption Spectrometer), modelo 50B da VARIAN do Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Catálise – UEM.

3.2.2 Análise Textural

Para analisar o comportamento cinético dos catalisadores foi necessário realizar a análise textural com a finalidade de determinar parâmetros tais como área específica total, volume total de poros, distribuição de tamanho de poros e diâmetro médio de poros.

A determinação da área específica total dos catalisadores suportados foi realizada utilizando a adsorção física de moléculas de N_2 a 77 K, empregando-se método BET (Brunauer – Emmett – Teller). A distribuição de tamanhos de poros, assim como o volume de mesoporos foram determinados utilizando o método BJH na curva de dessorção, enquanto que o volume de microporos foi avaliado empregando o método-t.

Esses parâmetros foram obtidos a partir da isoterma de N_2 em equipamento Quanta Chrome NOVA do Laboratório de Catalise DEQ/UEM. A temperatura de ativação das amostras foi de 300°C (temperatura determinada em estudos prévios como sendo suficiente para eliminar espécies adsorvidas).

O método BET é o procedimento mais utilizado para a determinação da área específica de materiais sólidos. No entanto, este método é fisicamente explicável para

materiais macroporosos. Como foi ressaltado, a zeólita é um material microporoso, ou seja, foge da idealização do BET, em função disso a técnica deve ser usada com restrições para materiais zeolíticos.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X permite identificar a estrutura cristalina dos componentes do catalisador. Para a realização desta análise, um feixe de raios X com comprimento de onda λ incide sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar d .

A identificação da estrutura cristalina é feita relacionando-se a distância interplanar d e o ângulo de incidência pela Lei de Bragg (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1989):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (13)$$

Em que,

n é um número inteiro;

λ é o comprimento de onda do raios X;

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

Os parâmetros foram determinados por meio do difratômetro de Raios X Bruker D8 Advance, 2-theta de 5 a 85°, radiação $\text{CuK}\alpha$, 0,24°/min na varredura, 40 kV e 50 mA do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM. Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS (1995).

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de obter imagens de alta resolução da superfície dos catalisadores suportados. As amostras

foram metalizadas com ouro no equipamento SHIMADZU IC-50 ION COAT, após metalização as análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS-550, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

3.2.6 Ponto de Carga Nula (pH_{ZPC})

A determinação do ponto de carga nula (pH_{ZPC}) do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes em solução. Se a solução em contato com o catalisador tiver pH maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente, e para valores de pH abaixo do pH_{ZPC} , a superfície estará carregada positivamente. Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico, pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador.

Para a determinação do ponto de carga nula, 1 g do catalisador foi mantido em agitação com 20 mL de água deionizada por 24 h. Após esse período, o pH da suspensão foi medido em pHmetro TECNAL pH METER TEC-2, do Laboratório de Catálise DEQ/UEM.

3.2.7 Termodesorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃)

A análise de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃) teve como objetivo identificar e quantificar a acidez dos catalisadores. Esta análise foi realizada no laboratório de Catálise do DEQ/UEM no equipamento CHEMBET 3000 da Quanta Chrome Instruments.

3.2.8 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para esta análise foi utilizado o equipamento FTIR BOMEM-MB-Hartmann&Braun, série 100, com transmitância em pastilha KBr de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, e com aproximadamente 10 mg de KBr e 5 mg de amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Química da UEM.

3.2.9 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para sólidos

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em um Varian, modelo Mercury plus 300, que opera a 59,6 MHz para a frequência do núcleo de ^{29}Si , equipado com sonda de sólidos CP/MAS 7 mm. Utilizou-se a técnica MAS e os principais parâmetros utilizados foram: tempo de aquisição 0,050 s, pulso de 90 graus, temperatura ambiente e tempo de espera para reciclagem (d1) de 20 s. As amostras foram analisadas em rotor de zircônia, 7 mm de diâmetro, com tampa de Kel-F, e a velocidade de rotação foi de 3,5 KHz. Os espectros têm como referência externa o sinal do caulim (-91,16 ppm).

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si provê uma prova direta da substituição de grupos (-O-Al-O-) por grupos (-O-Si-O-), permitindo uma determinação quantitativa da distribuição das diferentes unidades de construção $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ e, conseqüentemente, da razão Si/Al intrarreticular. Isso porque o deslocamento químico dos átomos de Si está diretamente relacionado com a distância existente entre eles. De modo geral, os espectros de ressonância magnética nuclear do isótopo ^{29}Si sob rotação no ângulo mágico (^{29}Si MAS RMN) de zeólitas mostram um máximo de 5 picos razoavelmente bem resolvidos, como pode ser observado na Figura 15.

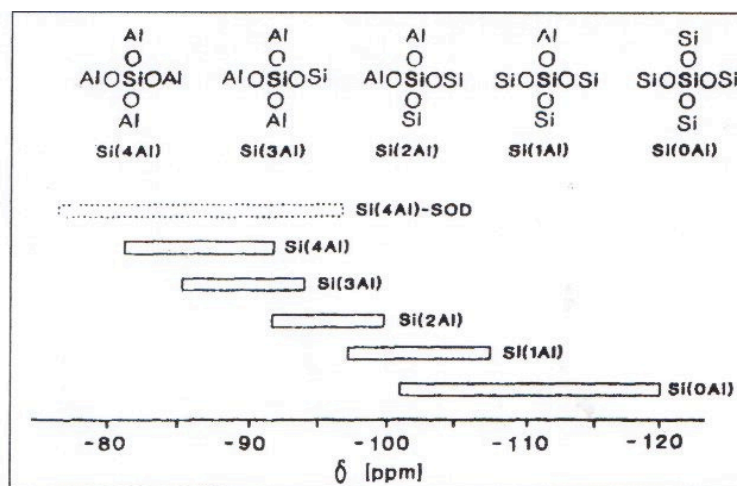


Figura 15 - Deslocamento químico característico dos 5 ambientes químicos experimentados pelos átomos de Si
Fonte: GIANETTO *et al.* (2000)

Os 5 picos mostrados na Figura 15 correspondem às 5 distribuições possíveis dos átomos de Si e Al em torno de um núcleo de Si em um centro tetraédrico SiO_4 . As

possibilidades consistem em Si[4Al]; Si[3Al]; Si[2Al]; Si[1Al]; e Si[0Al].

Considerando a regra de Loewenstein, que postula que a ligação Al-O-Al não ocorre nesses sistemas, a razão Si/Al pode ser calculada a partir do espectro de ^{29}Si , de acordo com a Equação 14 (GIANETTO *et al.*, 2000).

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (14)$$

Sendo que I representa a intensidade do sinal de RMN da unidade Si(n Al).

3.3 Preparo da Solução de Corante

Foram utilizados dois corantes aplicados industrialmente no tingimento de artigos têxteis, o corante Azul Reativo (C.I. Reactive Blue 222) e o corante Azul Reativo (C.I. Reactive Blue 250), cujas estruturas moleculares estão representadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

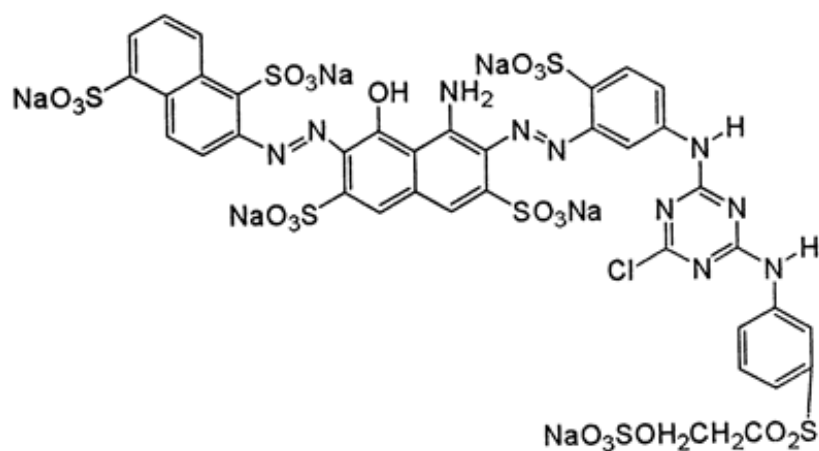


Figura 16 - Estrutura Molecular do corante C.I. Reactive Blue 222
Fonte: www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-222

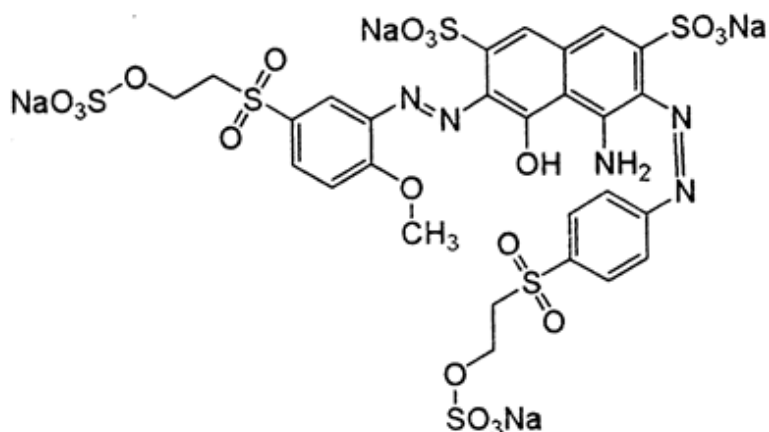


Figura 17 - Estrutura Molecular do corante C.I. Reactive Blue 250
Fonte: www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-250

As soluções aquosas do corante Azul Reativo 250 sintético foram preparadas em concentrações de 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} , enquanto que as soluções do corante Azul Reativo 222 foram preparadas apenas em concentração de 10 mg.L^{-1} .

3.4 Metodologia Experimental

3.4.1 Parâmetros Avaliados

Nos testes de fotodegradação dos corantes foram avaliados os seguintes parâmetros:

Concentração inicial do corante: Corante Azul Reativo 250 com concentração de 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} e corante Azul Reativo 222 com concentração de 10 mg.L^{-1} .

Presença e tipo de catalisador: ZnO, Nb₂O₅.

Presença de suporte: NaA

Tipo de corante: corante reativo monobifuncional e heterobifuncional.

3.4.1.1 Unidade Reacional

A unidade reacional era composta de uma camisa de refrigeração de alumínio e de um recipiente de vidro tipo PYREX. A temperatura foi mantida em $\pm 28^\circ\text{C}$, controlada por refrigeração com banho termostático. Foi acoplada no topo do sistema uma lâmpada de vapor de mercúrio (250 W), com intensidade de

3.570 mW/cm^2 , sem a cobertura de vidro e emitindo preferencialmente radiação UV na faixa de 310-350 nm, por 300 min. Os detalhes da unidade são mostrados na Figura 18.



Figura 18 - Unidade Reacional – Laboratório de catálise (DEQ)

3.4.1.2 Metodologia do Teste de Degradação Fotocatalítica do Corante

Foram adicionadas 500 mL de solução de corante em determinada concentração à unidade reacional juntamente com 0,5 g de catalisador suportado. A reação ocorreu durante 5 horas, e a fotodegradação foi acompanhada pela coleta de alíquotas de 5 mL em intervalos de 30 min para avaliação da cinética reacional. Nestes intervalos, foi verificada a temperatura e o pH foi medido utilizando um medidor de pH digital. Não houve injeção de oxigênio durante os testes.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em duas etapas:

1^a etapa – Foram realizados experimentos na ausência de catalisadores para verificar o grau de degradação fotoquímica (fotólise) do corante. Posteriormente, foram feitos experimentos utilizando 5 e 10% (m/m) de Nb_2O_5 e ZnO suportados em zeólita NaA por impregnação e por troca iônica, totalizando 6 tipos de catalisadores suportados.

2^a etapa – Realizaram-se testes fotocatalíticos com os catalisadores, ZnO e Nb_2O_5 em suspensão, na concentração de 10 mg.L^{-1} , para ambas soluções de corantes.

3.4.2 Eficiência do processo fotocatalítico

3.4.2.1 Espectrofotometria UV-Vis

O objetivo desta análise foi verificar a redução da cor característica dos corantes sintéticos após o tratamento fotocatalítico utilizando o Espectrofotômetro HACH Lange CADAS-DR 5000 do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do DEQ/UEM. Os comprimentos de onda utilizados para a leitura da absorbância foram 615 nm para RB250 e 614 nm para RB222, correspondente à máxima absorção, determinado por varredura de 200 a 800 nm.

A eficiência de degradação (%) foi calculada conforme a Equação 15.

$$\text{Descoloração \%} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (15)$$

Em que,

C_0 = Concentração inicial de corante

C = Concentração de corante após o tratamento fotocatalítico.

3.4.2.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada para medição da DQO foi baseada no descrito em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, conforme apresentado no Anexo I (APHA, 1995).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Os teores de óxido de zinco suportado em zeólita NaA foram determinados por espectrometria de absorção atômica de chama. A Tabela 4 apresenta o percentual de ZnO incorporado por impregnação na zeólita. Observa-se que os resultados mostraram valores efetivos de impregnação nos suportes. O catalisador preparado por troca iônica, no entanto, apresentou resultado mais elevado que o valor teórico esperado, que era de 0,6% de Zn trocado com NaA, mostrando que houve impregnação além da troca.

Não foi possível realizar análise de absorção atômica dos catalisadores de pentóxido de nióbio, porque a concentração de nióbio na solução gerada após a abertura de amostras dos catalisadores ficou muito abaixo da faixa de concentração da curva de calibração recomendada pelo manual do equipamento, não sendo possível quantificar o teor de nióbio nos catalisadores.

Tabela 4—Teores de óxido de zinco incorporados nas amostras preparadas por impregnação e por troca iônica

Catalisadores Suportados	% Zn	% ZnO
10% ZnO/NaA	8,4	10,4
5% ZnO/NaA	4,2	5,2
Zn-NaA	1,7	2

4.1.2 Análise Textural

Na Tabela 5, são apresentados dados da análise textural dos catalisadores suportados, tais como área superficial, tamanho e volume de poros.

A zeólita NaA é um material microporoso, com canais da ordem de 4Å, o que leva a erros na técnica BET. A técnica foi utilizada com o objetivo de se fazer

uma análise qualitativa da influência da impregnação dos óxidos na porosidade da zeólita. Porém foi observada uma redução da área maior nos catalisadores obtidos por troca iônica, quando o mais provável seria uma maior redução com a impregnação. Tal fato pode ser atribuído aos aglomerados de óxidos formados no interior dos poros. Para uma melhor análise dos resultados foi incluído o valor da constante C na tabela. Em geral, para materiais em que o método BET é aplicável, os valores de C encontram-se na faixa de 50 a 300 (PINTO *et al.*, 2008). Apenas os catalisadores 5% Nb₂O₅/NaA e Nb-NaA apresentaram valores de C nessa faixa. Isso explica os valores de área específica encontrados, muito abaixo do que deveria ser.

Analisando os dados da Tabela 5, nota-se que todas as amostras analisadas são essencialmente microporosas, pois apresentam a maior parte da área superficial total como área de microporos. Comparando os semicondutores ZnO e Nb₂O₅ suportados em zeólita NaA, pode-se observar que ocorreu uma redução na área superficial específica, 70% para Nb₂O₅ e 20% para ZnO resultante da obstrução parcial dos poros por pequenos aglomerados de óxidos gerados durante a calcinação. A redução de área é menos acentuada para catalisadores com 10% de fase ativa, possivelmente pela maior geração de porosidade nos cristalitos da fase ativa.

As isotermas de adsorção/dessorção do suporte e dos catalisadores não estão apresentadas, pois as mesmas não seguiram as características dos materiais analisados, ficando na maioria das vezes abertas, mesmo depois de quatro repetições da análise.

Tabela 5 - Isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para catalisadores suportados

Catalisadores Suportados	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Área Externa (m ² .g ⁻¹)	Área Microporos (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)	Volume Total poros (cm ³ .g ⁻¹)x10 ³	C
NaA	28,36	7,43	20,92	22,90	0,02	-33,05
5% ZnO/NaA	22,08	7,14	14,93	19,66	0,02	-18,56
10%ZnO/NaA	14,55	6,45	8,09	19,93	0,01	-189,6
Zn-NaA	8,92	3,30	5,62	18,36	0,008	-103,01
5% Nb ₂ O ₅ /NaA	8,64	1,74	6,90	20,77	0,01	95,13
10%Nb ₂ O ₅ /NaA	7,65	1,11	6,54	21,58	0,01	8,47
Nb-NaA	7,64	0,26	7,37	23,26	0,008	129,81

4.1.3 Difração de Raios X

Os catalisadores estudados foram submetidos à análise de difração de raios X. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados JCPDS, e podem ser visualizados nas Figuras 19 e 20. A análise do suporte puro mostrou que este apresenta estrutura típica da zeólita NaA, de acordo com o padrão de difração mostrado no Anexo II.

De uma forma geral, verifica-se que os métodos utilizados para obtenção dos catalisadores preservaram a estrutura característica da zeólita, quando comparada com o difratograma da zeólita NaA de partida. No entanto, não foi possível detectar picos de pentóxido de nióbio ou de óxido de zinco impregnados em NaA, mesmo resultado encontrado por Brites *et al.* (2011), assim como para o catalisador com troca iônica (Figura 19 e 20) resultados semelhantes aos de Petkowicz *et al.* (2010). Tal acontecimento pode ser atribuído ao fato de que o Nb_2O_5 torna-se cristalino somente após ser calcinado a 500°C (FERRARI, 2011) e pode não ter sido totalmente cristalizado na superfície da zeólita com o tempo igual a 5 h. Ou então sua não detecção pode estar relacionada ao tamanho das partículas, menores que 20 nm, devido ao pequeno diâmetro de poros da zeólita.

Os valores de 2θ , da distância interplanar (d) e da intensidade relativa (I/I_0) encontram-se no Anexo III.

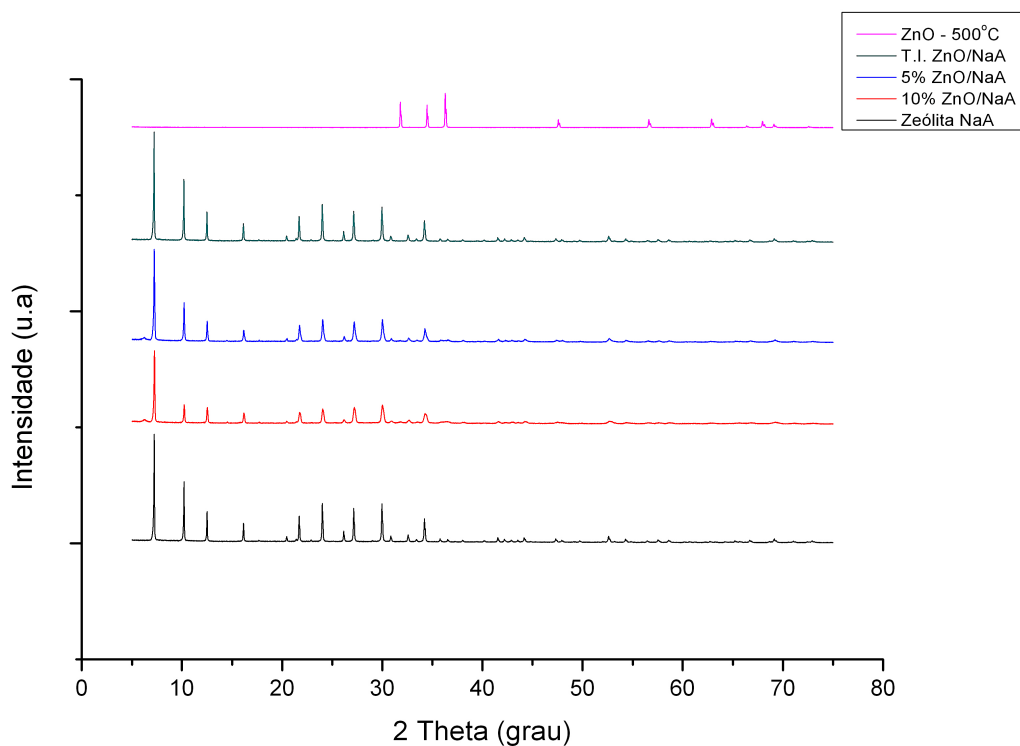


Figura 19 - Difratoograma de Raios-X do óxido de zinco suportado na zeólita NaA.

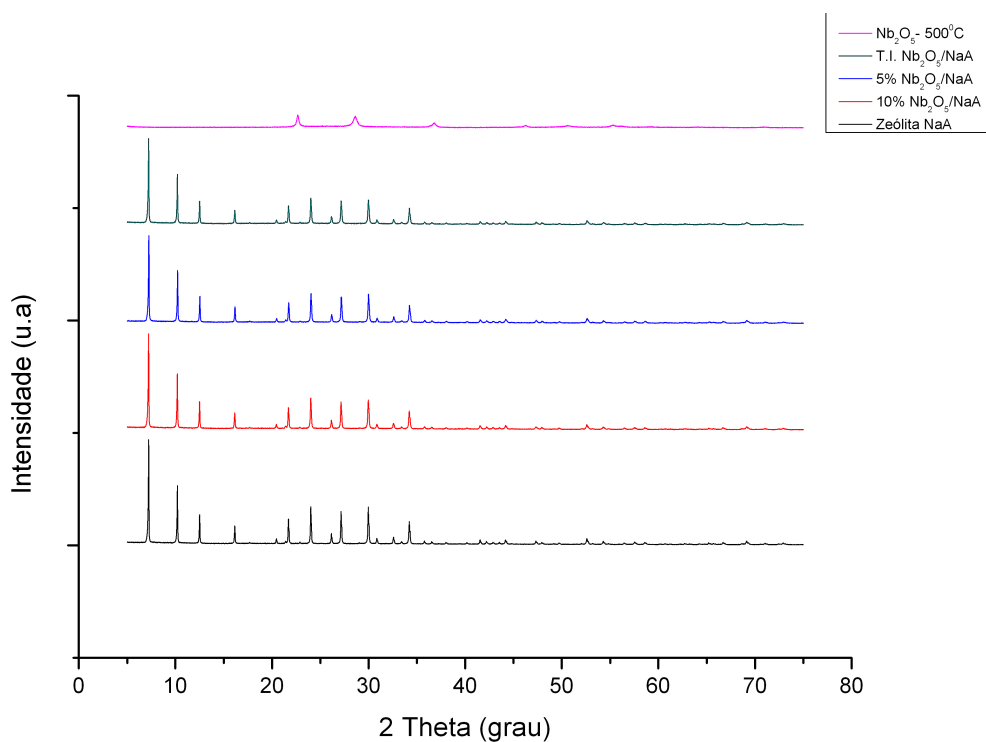


Figura 20 - Difratoograma de Raios-X do pentóxido de nióbio suportado na zeólita NaA.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias do suporte e dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com alta resolução. A Figura 21 mostra a superfície da zeólita NaA sem óxidos impregnado, apresentando-se com formato esférico na ampliação de 40x (Figura 21.A) e formato cubico, característicos das zeólitas NaA, na ampliação de 4000x (Figura 21.B).

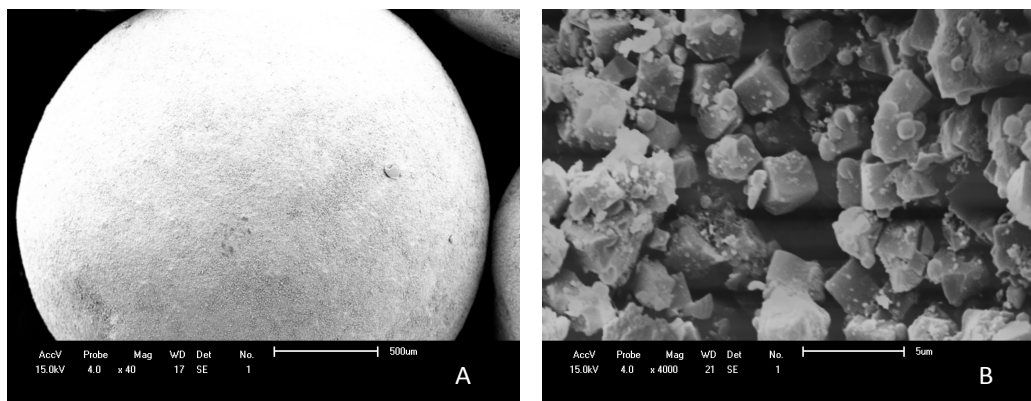


Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA. Ampliação: (A) 40x e (B) 4000x.

Na Figura 22 estão apresentadas as micrografias dos catalisadores preparado com ZnO. Observa-se que há presença de cristais de ZnO suportado na zeólita NaA, representadas na forma de partículas esféricas. A existência de aglomerados de partículas encontrados nos três catalisadores pode estar associada ao tratamento térmico a que os catalisadores foram submetidos.

Analizando as Figuras 22 A e B, nota-se que os catalisadores com 10% de ZnO apresentam mais aglomerados de partículas esféricas comparando com 5% de ZnO, isso ocorre quando se tem mais óxido impregnado. Este comportamento pode ser atribuído ao pequeno diâmetro dos poros presentes na zeólita (4\AA), o que torna a incorporação dos óxidos mais difícil, podendo promover a formação de aglomerados de óxido de zinco e pentóxido de nióbio sobre a superfície da zeólita. Tal configuração pode acarretar em uma menor homogeneização na distribuição dos catalisadores.

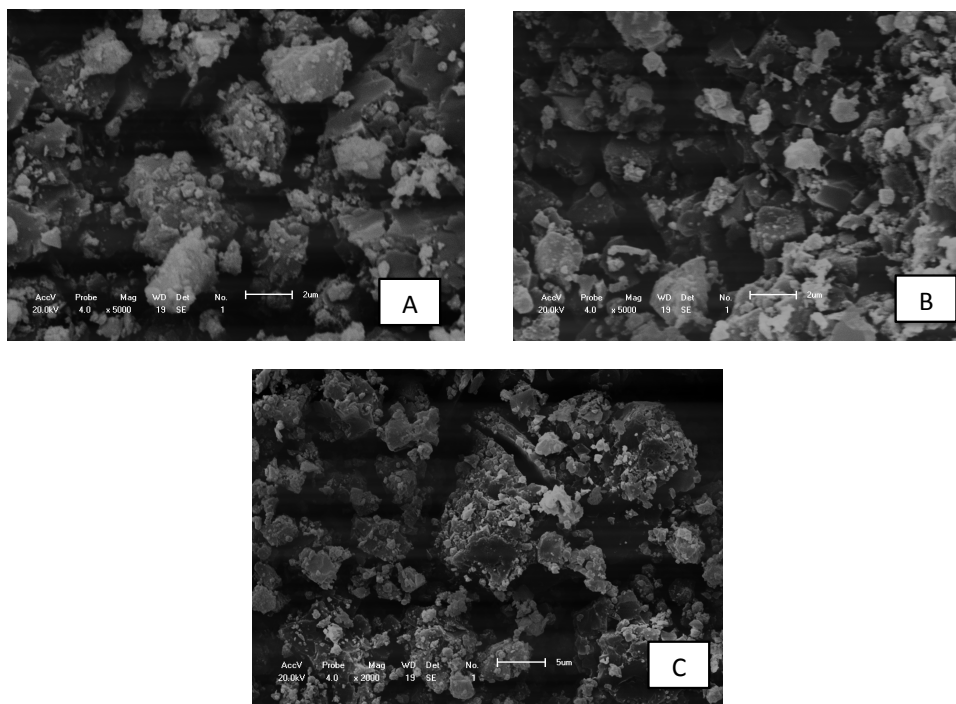


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA: (A) 10%ZnO; (B) 5% ZnO e (C) Zn-NaA.

As micrografias dos catalisadores preparados com Nb_2O_5 estão apresentadas na Figura 23. Observa-se que o pentóxido de nióbio apresentou uma superfície menos rugosa. A mesma comparação feita com os catalisadores de ZnO é válida para os catalisadores preparados com pentóxido de nióbio. Entretanto foi possível ver mais aglomerados nítidos de partículas esféricas nos catalisadores com 10% de Nb_2O_5 , ou seja, este acontecimento independe do óxido.

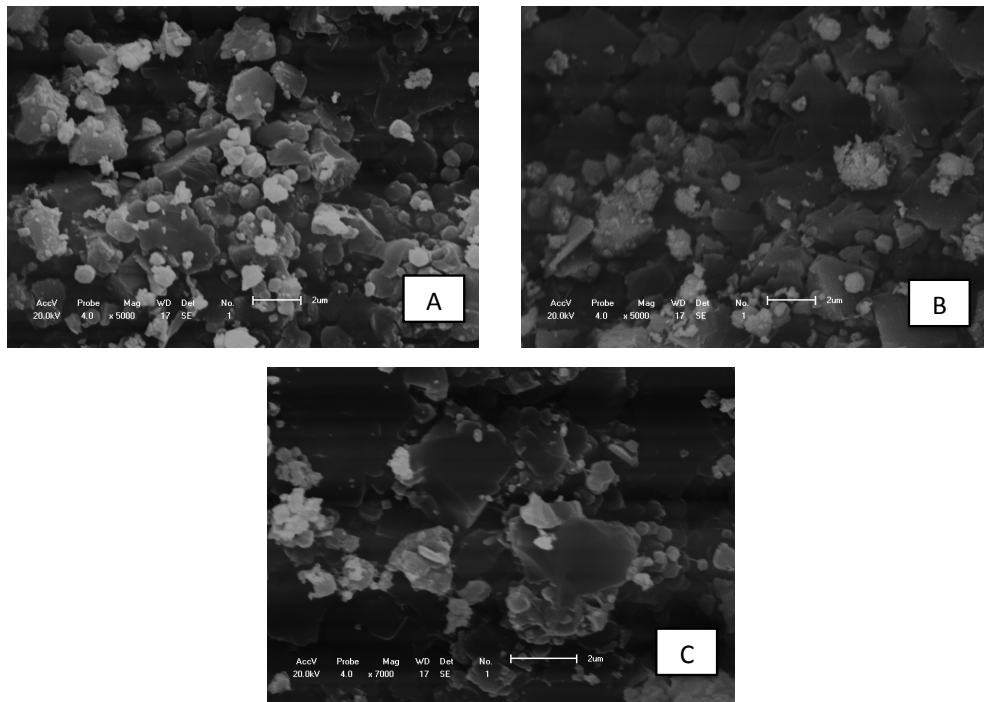


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaA: (A) 10% Nb₂O₅; (B) 5% Nb₂O₅ e (C) Nb-NaA.

É interessante observar que partículas micrométricas permitem procedimentos mais simples de filtração e, portanto, de reutilização, enquanto que partículas nanométricas são de difícil recuperação.

4.1.6 Ponto de Carga Nula (pH_{ZPC})

Para se entender o mecanismo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero do adsorvente (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). No processo fotocatalítico, a adsorção é necessária para que ocorra a interação das moléculas do corante com os catalisadores suportados oxidando-as, no entanto esta interação não pode ser forte a ponto de sobrecarregar os catalisadores, o que impediria que a energia luminosa alcançasse os sítios ativos, diminuindo assim a atividade catalítica.

O pH do meio reacional tem um efeito complexo sobre a atividade fotocatalítica, e geralmente esse efeito depende dos poluentes presentes e do ponto de carga nula do semiconductor. Segundo Gogate e Pandit (2004), um efluente que tenha pH próximo ao pH_{ZPC} do catalisador favorece o processo catalítico.

Os valores do pH_{ZPC} encontrados para os óxidos e para o suporte puro são apresentados na Tabela 6. A zeólita NaA, o ZnO e Nb_2O_5 , apresentaram propriedades básica, neutra e acida, respectivamente.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos na análise de ponto de carga nula dos catalisadores suportados. O pH_{ZPC} do Nb_2O_5 acompanhou o suporte NaA, tornando um catalisador básico, embora ele sozinho apresente um pH ácido, enquanto que o aumento da basicidade ocasionado pelo ZnO foi maior. Observa-se que os seis catalisadores apresentaram valores próximos de pH_{ZPC} , além de possuírem pH básico em sua superfície. Assim sendo, em meios de pH ácido, a superfície carregada positivamente promove uma adsorção mais eficiente.

Considerando um efluente real de indústria têxtil, o efeito do pH_{ZPC} sobre a eficiência do processo fotocatalítico não pode ser generalizado. Devido especialmente à composição variada dos poluentes presentes na solução, são necessários estudos para estabelecer as melhores condições operacionais de pH. No caso dos catalisadores estudados, como não houve variação significativa nos valores do pH_{ZPC} , as diferentes atividades catalíticas encontradas não são devidas ao pH_{ZPC} dos mesmos.

Tabela 6 - Resultados do ponto de carga nula dos óxidos e suporte puro

Catalisadores	$\text{pH}_{(\text{ZPC})}$
ZnO	7,17
Nb_2O_5	3,59
NaA	9,80

Tabela 7 - Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores suportados

Catalisadores Suportados	$\text{pH}_{(\text{ZPC})}$
10% ZnO/NaA	10,96
5% ZnO/NaA	10,56
Zn-NaA	10,88
10% Nb_2O_5 /NaA	11,43
5% Nb_2O_5 /NaA	10,74
Nb-NaA	9,56

4.1.7 Termodessorção à Temperatura Programada

Os resultados da análise de quimissorção de amônia no suporte puro e nos catalisadores Nb₂O₅ e ZnO suportados em zeólita NaA estão apresentados na Tabela 8.

Todos os catalisadores apresentaram acidez, características dos óxidos impregnados. O aumento do teor de óxido teve maior influência na acidez dos catalisadores com ZnO e apesar da zeólita ser básica quando não suportada, ela não foi capaz de anular a acidez das fases ativas.

A Figura 24 apresenta o pico de dessorção de NH₃ da zeólita NaA pura, nota-se que esta apresentou duas espécies de sítios determinados pela temperatura máxima de dessorção; sítios fracos com máximo em torno de 300°C e sítios fortes com máximo a cerca de 500°C.

Tabela 8 - Resultado da análise de DTP em catalisadores suportados

Catalisador	T (°C) 1° Pico	mmol NH₃ g/cat
NaA	312,0	1,348
10% ZnO/NaA	282,0	1,367
5% ZnO/NaA	253,8	1,115
Zn-NaA	306,0	1,470
10% Nb ₂ O ₅ /NaA	313,2	1,780
5% Nb ₂ O ₅ /NaA	312,3	1,774
Nb-NaA	308,0	1,507

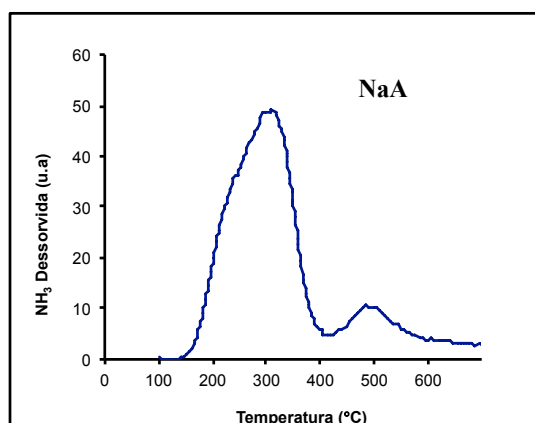


Figura 24 - Pico de desorção de NH_3 da Zeólita NaA.

Nota-se que houve modificações no perfil de desorção com o aumento do teor de óxido dos catalisadores de ZnO (5 e 10%), como observado na Figura 25. Com 5% da fase ativa de ZnO, existem duas espécies de sítios para o mesmo catalisador, com máximo de desorção a 282°C , característico de sítios fracos, e outro máximo de desorção à temperatura de 410°C , característicos de sítios moderados. Com o aumento da fase ativa para 10% de ZnO a quantidade desorvida de NH_3 nos sítios fortes foi maior. Observa-se que o catalisador que foi preparado por troca iônica apresentou um ligeiro aumento na acidez (Figura 25C).

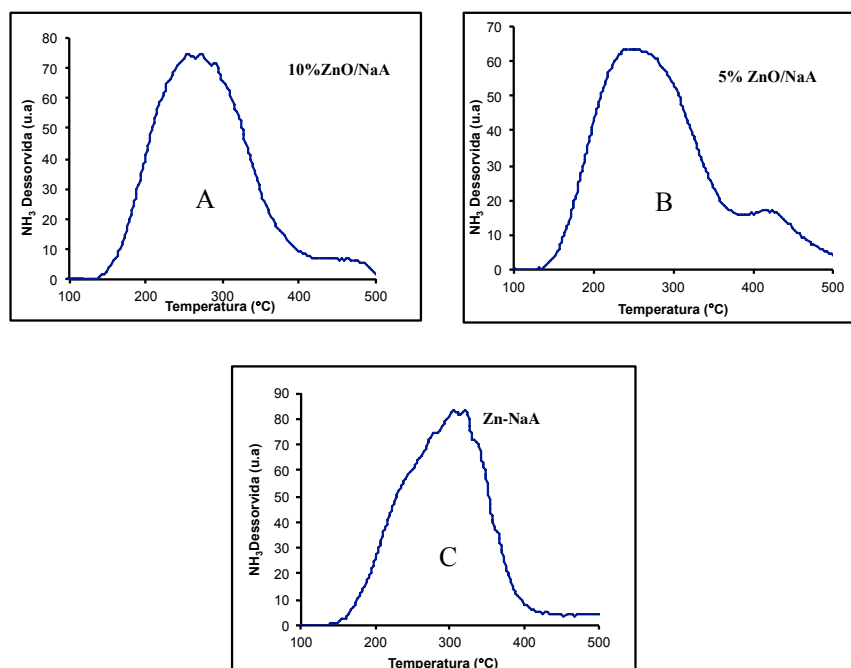


Figura 25 - Pico de desorção de NH_3 do óxido de zinco em zeólita NaA: (A) 10% de fase ativa, (B) 5% de fase ativa, (C) troca iônica.

Na Figura 26 estão apresentados os picos de dessorção de NH_3 para o pentóxido de nióbio e não foram verificadas modificações no perfil de dessorção com o aumento do teor da fase ativa entretanto, observou-se uma leve diminuição na acidez do catalisador preparado por troca iônica. Esses catalisadores apresentaram apenas um tipo de sítio (fraco) com máximo de dessorção em torno de 310°C , resultando em catalisadores com maior número de sítios ácidos.

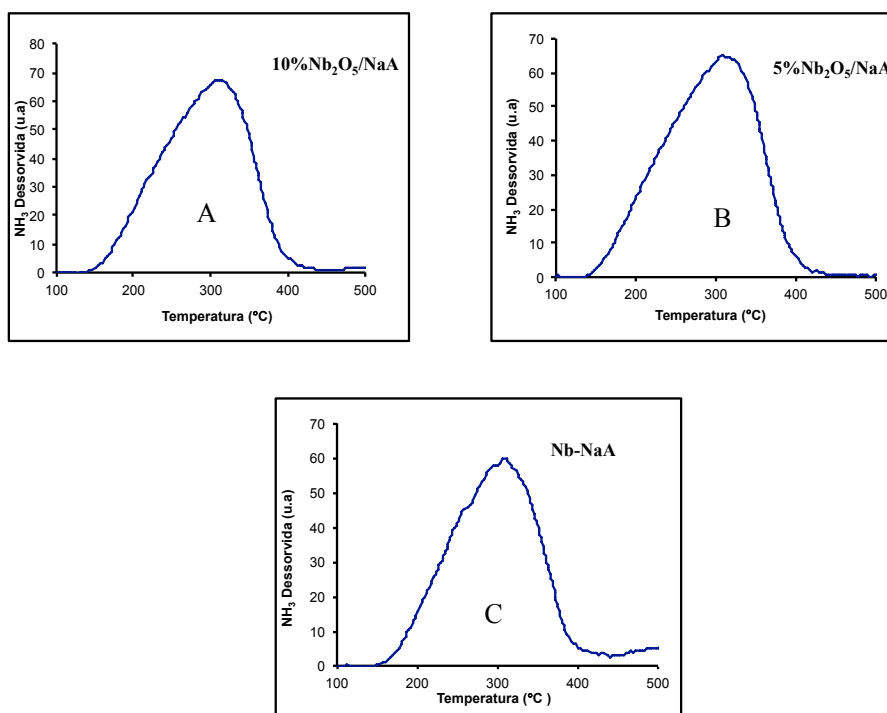


Figura 26 - Pico de dessorção de NH_3 do pentóxido de nióbio em zeólita NaA: (A) 10% de fase ativa, (B) 5% de fase ativa, (C) troca iônica.

4.1.8 Espectroscopia no Infravermelho

A análise de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier foi realizada nos catalisadores suportados após o tratamento fotocatalítico com as soluções de corantes a 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} , no suporte puro e no corante Azul Reativo 250. Esta análise tem como objetivo verificar a presença de resíduos de corante ou intermediários adsorvidos nos catalisadores após os testes fotocatalíticos.

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR dos catalisadores 10% ZnO/NaA e 10% Nb₂O₅/NaA após a utilização nos testes fotocatalíticos com solução de corante RB 250 à concentração de 10 mg.L^{-1} , da zeólita NaA e do

corante RB250. Observa-se a presença de perfil de absorção característico de zeólita NaA em torno de 980 cm^{-1} bem acentuado, pico em 1600 e em 3400 cm^{-1} . O fotocatalisador $10\% \text{ Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$ acompanhou a característica da NaA pura. Já o catalisador $10\% \text{ ZnO}/\text{NaA}$ apresentou um pico a mais em 1385 cm^{-1} , pico característico do óxido de zinco.

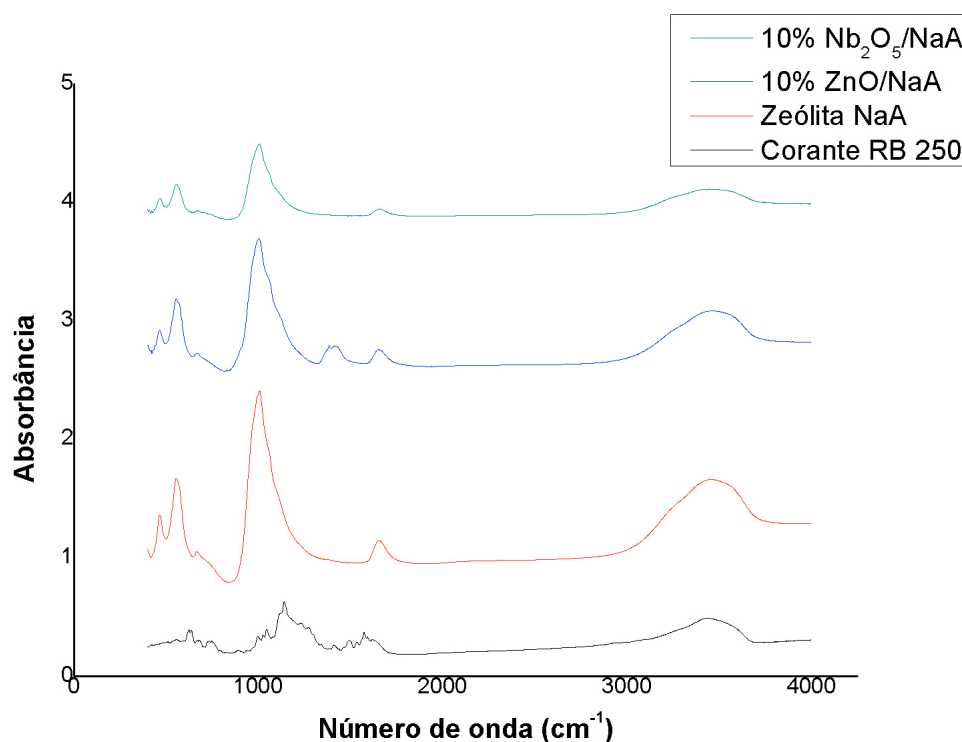


Figura 27 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 10% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L^{-1} de corante sintético RB250.

Resultados semelhantes foram encontrados para os fotocatalisadores suportados em NaA com teor de óxido de 5% e por troca iônica, utilizados em testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L^{-1} , conforme pode ser observado nas Figuras 28 e 29.

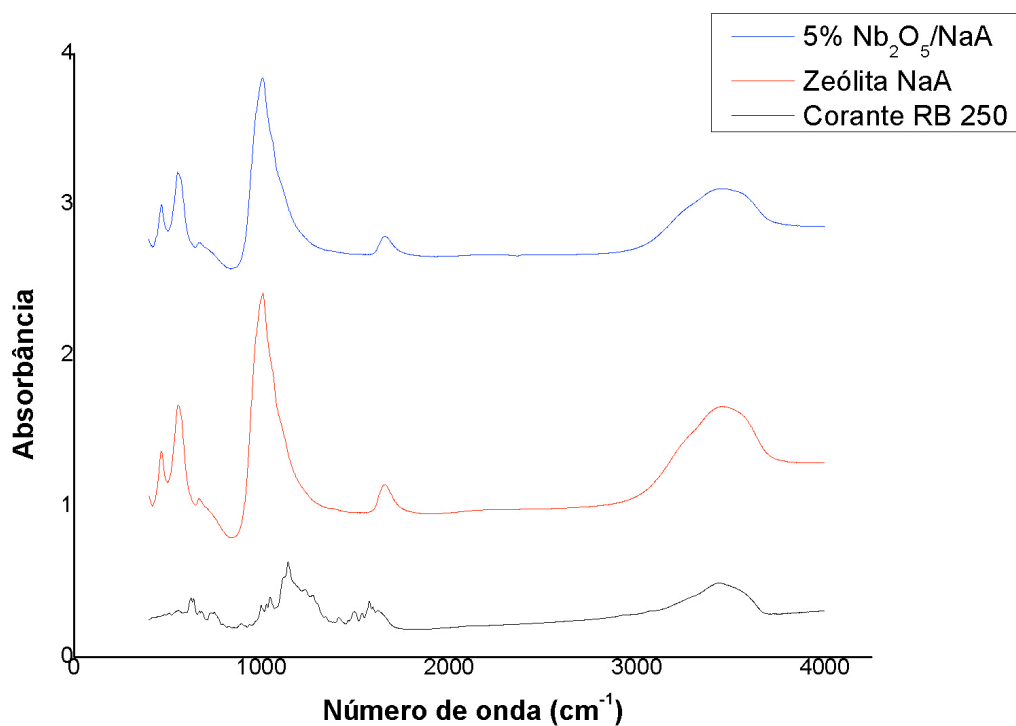


Figura 28 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 5% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L⁻¹ de corante sintético RB250.

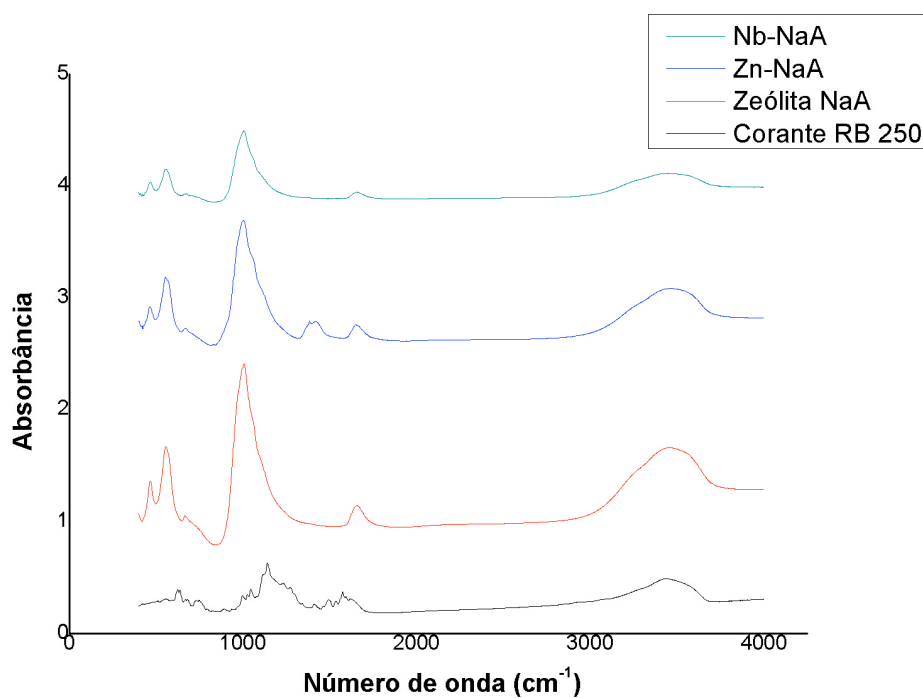


Figura 29 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores preparados por troca iônica utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L⁻¹ de corante sintético RB250.

O espectro dos fotocatalisadores suportados na zeólita NaA após o teste fotocatalítico em solução de 100 mg.L^{-1} mostrou que não houve modificação nos espectros, para qualquer catalisador, conforme pode ser visualizados nas Figuras 30, 31 e 32.

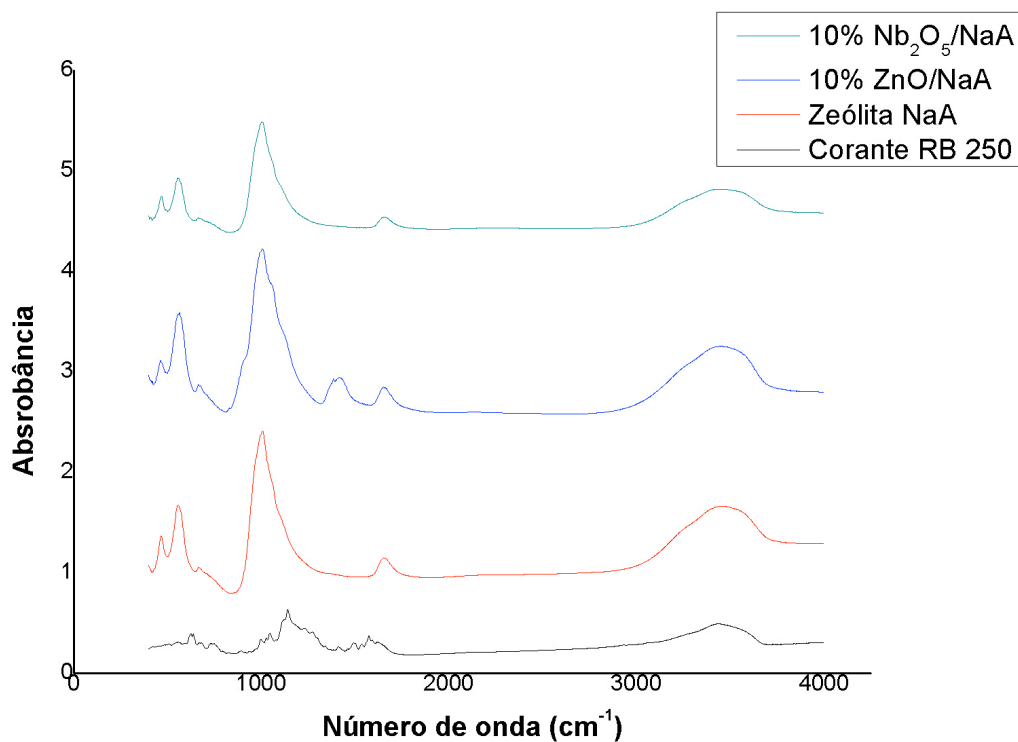


Figura 30 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 10% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L^{-1} de corante sintético RB250.

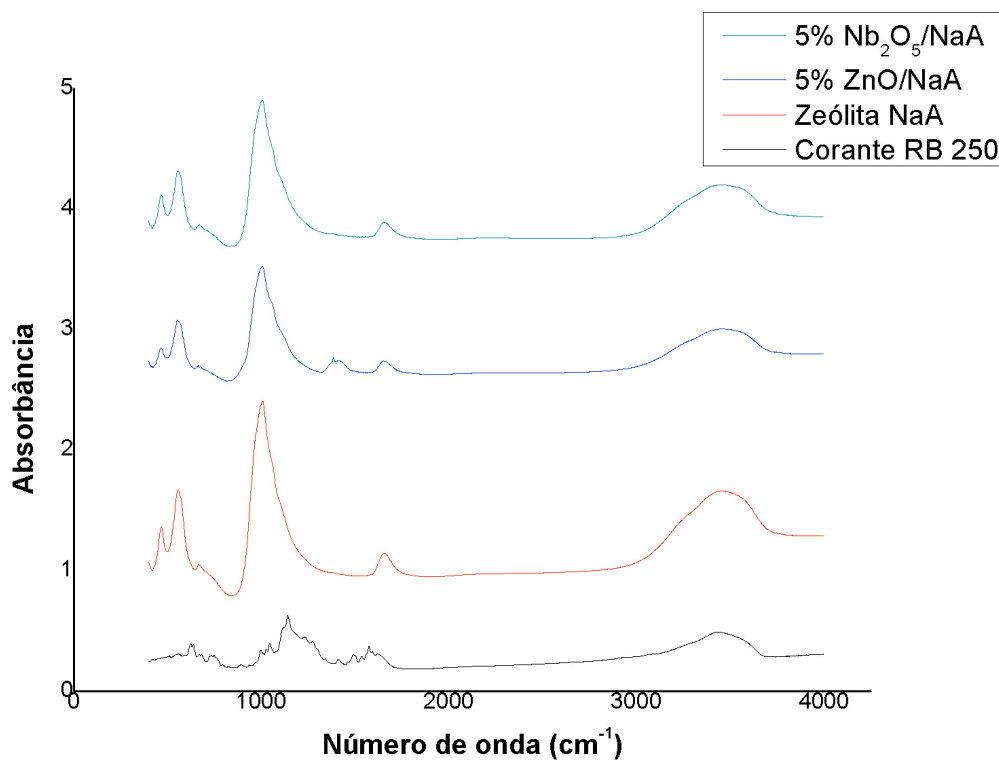


Figura 31 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores suportados com 5% da fase ativa utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L⁻¹ de corante sintético RB250.

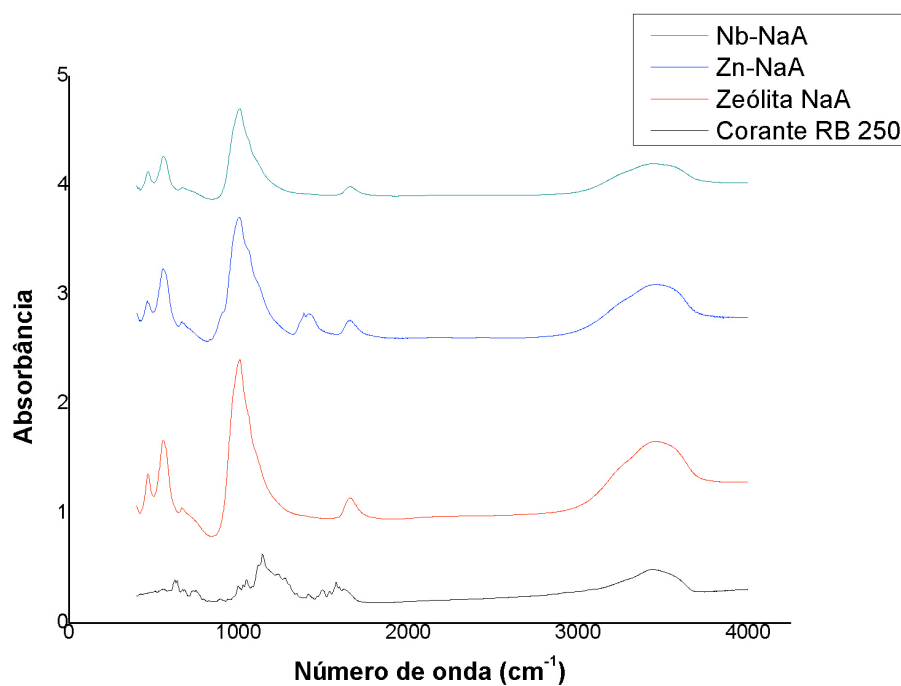


Figura 32 - Espectro no infravermelho dos fotocatalisadores preparados com troca iônica utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L⁻¹ de corante sintético RB250.

Com base nesses resultados, é válido afirmar que não houve intermediários adsorvidos na superfície catalítica após os testes fotocatalíticos. No entanto, não é possível comprovar que não há resíduos de corantes nos catalisadores, visto que picos de corante encontram-se na mesma região da zeólita NaA. Foi observado visualmente que os catalisadores, após teste com solução de corante a 100 mg.L^{-1} , apresentaram-se ligeiramente azulados, conforme mostrado na Figura 33.



Figura 33–Fotografia de catalisadores após teste com solução corante a 100 mg.L^{-1} .

4.1.9 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

A Figura 34 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das zeólitas NaA, NaX e NaY. A partir desses espectros e utilizando a Equação 14, foram determinadas as razões molares Si/Al estruturais dos catalisadores e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 9.

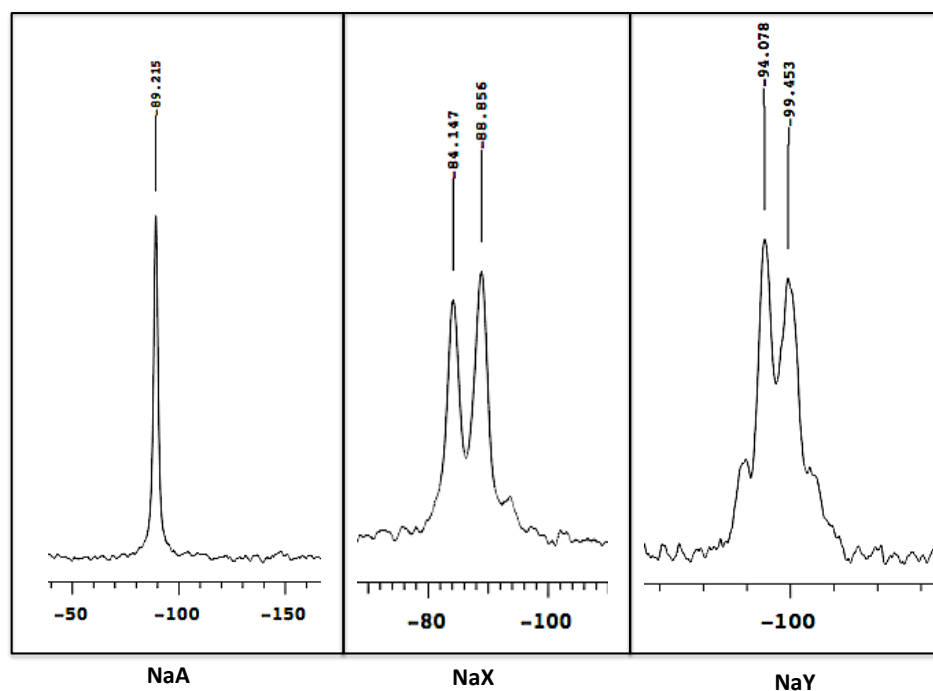


Figura 34 - Espectros de RMN de ^{29}Si dos materiais zeolíticos selecionados.

Na Figura 34, o espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita NaY revelou a presença dos ambientes Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al) ao redor dos tetraedros de Si, como encontrado na literatura (GIANETTO *et al.*, 2000). Enquanto que para a zeólita NaA, o pico encontrou-se na região de Si(3Al), como relatado por Tounsi *et al.* (2009), para a NaX o pico encontrou-se em três ambientes, Si(4Al), Si(3Al) e Si(2Al), esses resultados estão de acordo com os encontrados por Liu *et al.* (2008).

Tabela 9 - Razões molares Si/Al estrutural dos materiais zeolíticos

Materiais zeolíticos	Razão molar Si/Al estrutural (RMN de ^{29}Si)
NaA	1,33
NaX	1,18
NaY	2,57

4.2 Degradação Fotocatalítica

4.2.1 Avaliação da remoção da cor do corante sintético Azul Reativo 250 (RB250) com catalisadores suportados

Inicialmente, foram utilizados seis catalisadores suportados para verificar a eficiência de degradação, utilizando a solução de corante RB250 em concentrações de 10 e 100 mg.L⁻¹. A solução de corante Reactive Blue 250 foi submetida à fotocatalise sob radiação UV. Os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos para o corante sintético encontram-se na Tabela 10. Avaliando a absorvância das soluções antes e após o tratamento verificou-se que o tratamento proporcionou a quebra dos grupos cromóforos dos corantes, promovendo a descoloração na região do visível, uma vez que houve redução de absorvância.

Tabela 10 - Remoção Percentual de Corante Azul Reativo 250

Catalisador	% Remoção da cor	
	10 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
-	61	8
NaA	88	16
NaX	92	13
NaY	84	10
5% ZnO/NaA	92	14
5% Nb ₂ O ₅ /NaA	89	11
10% ZnO/NaA	93	15
10% Nb ₂ O ₅ /NaA	92	13
Zn-NaA	90	10
Nb-NaA	88	10

Verificou-se que na ausência do catalisador ocorreu uma grande descoloração em baixa concentração, já em alta concentração praticamente não houve descoloração do corante sintético, ocorrendo pouca fotólise, evidenciando a necessidade de catalisadores para uma eficiente degradação do corante. Observou-se também que apenas com a presença do suporte, NaA, houve aumento da descoloração. A fim de verificar a capacidade das estruturas zeolíticas, sem a presença de um fotocatalisador, em descolorir corantes têxteis, foram utilizadas as zeólitas NaX e NaY. Isso foi comprovado, as três zeólitas foram capazes de descolorir a solução. Como não há evidência de corante adsorvido nos grãos de zeólita, pode-se inferir sobre a capacidade das zeólitas promover a fotólise. A variação de porcentagem de redução de cor entre as zeólitas estudadas é de

aproximadamente 4%, evidenciando a função da zeólita como adsorvente que promove a fotólise.

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os perfis de descoloração ao longo do tempo com os catalisadores 10 e 5% de fase ativa de ZnO e Nb₂O₅ suportados em NaA, e os preparados por troca iônica, para solução de corante de 10 mg.L⁻¹. O catalisador com 10% ZnO/NaA foi o mais eficiente, alcançando 93,28% de descoloração, como pode ser observado na Figura 35. Observa-se que com o baixo teor da fase ativa não há diferença de atividade entre Zn e Nb, quer seja por impregnação quer seja por troca iônica. Petkowicz *et al.* (2010) também encontraram baixa atividade em catalisadores Ti-NaA preparados por troca iônica e atribuíram a baixa atividade ao fato do titânio não estar na forma de óxido semiconductor (nem anatase, nem rutilo) que é sua forma ativa para a fotocatalise. Com baixo teor de Zn e Nb pode ter ocorrido troca iônica durante a impregnação, o que explicaria o mesmo desempenho dos catalisadores não havendo presença dos óxidos, apenas dos cátions compensando a carga zeolítica.

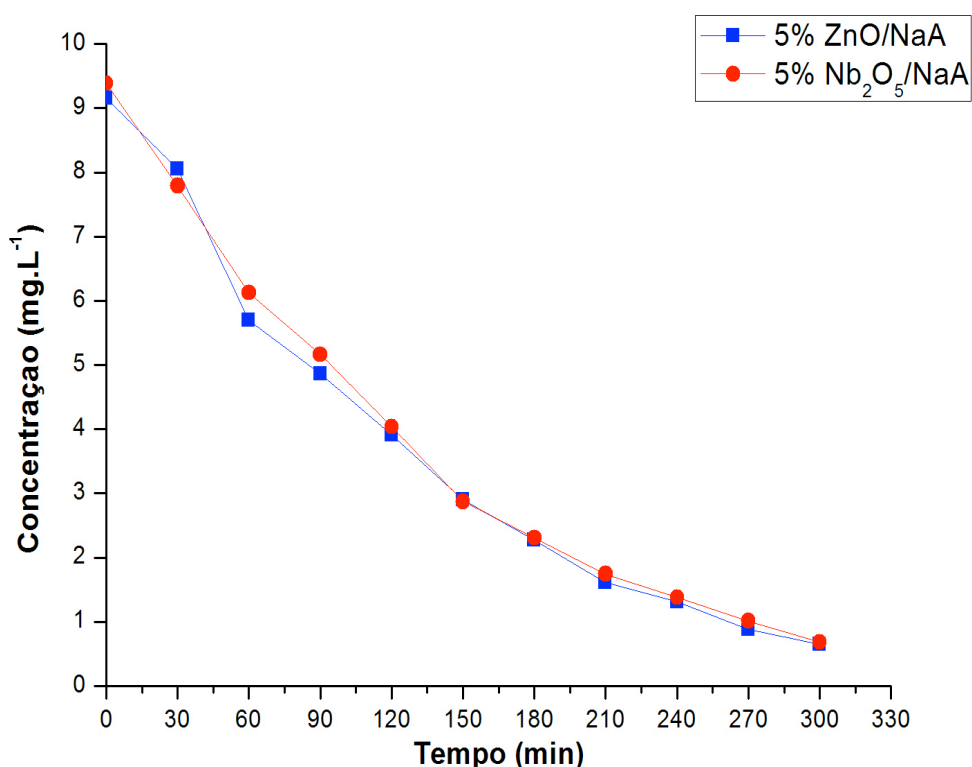


Figura 35 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados 5% de fase ativa.

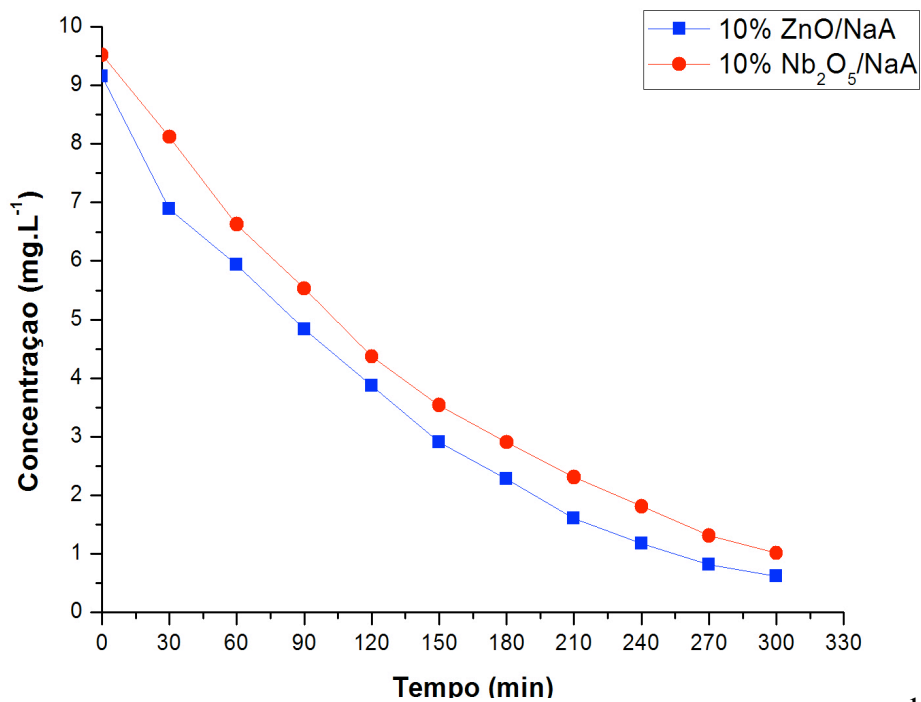


Figura 36 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa.

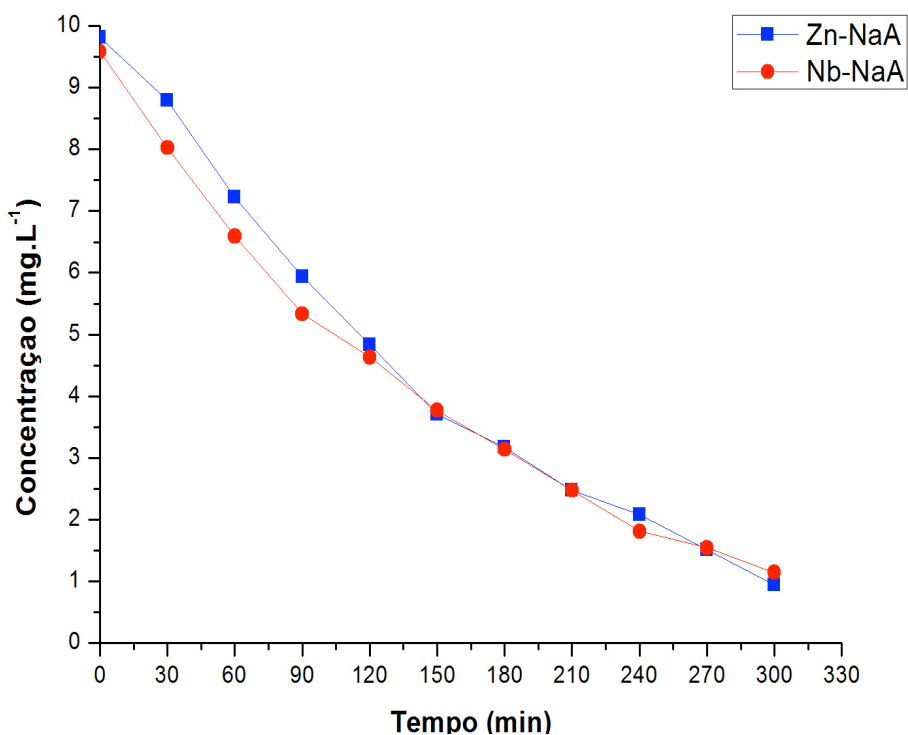


Figura 37 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisadores preparados por troca iônica.

Os testes realizados com catalisadores suportados com 10% de fase ativa

foram ligeiramente mais eficientes que os catalisadores com 5% de fase ativa, conforme Tabela 10. Esses resultados mostraram que o fato de estarem dispersos na fase zeolítica praticamente igualou as atividades dos semicondutores, o que não ocorre quando ambos estão dispersos em solução. Prado *et al.* (2008) encontraram maior atividade para ZnO do que para Nb₂O₅ quando ambos estão em suspensão, na degradação do corante índigo carmim.

Com o aumento da concentração do corante para 100 mg.L⁻¹ (Figuras 38, 39 e 40), ocorreu uma redução na eficiência do processo em todos os testes, indicando a influência da concentração inicial do efluente, ou seja, com o aumento da concentração do corante, elevada quantidade de corante pode ser adsorvida na superfície do catalisador, afetando assim a atividade catalítica do mesmo. Outro fator que pode diminuir a eficiência catalítica em relação a altas concentrações é que uma quantidade significativa de luz UV pode ser adsorvida pelas moléculas de corantes antes de alcançar o catalisador. Tais resultados estão de acordo com o relatado por Muruganandham e Swaminathan (2006), em seu trabalho sobre o efeito da concentração de corante no meio.

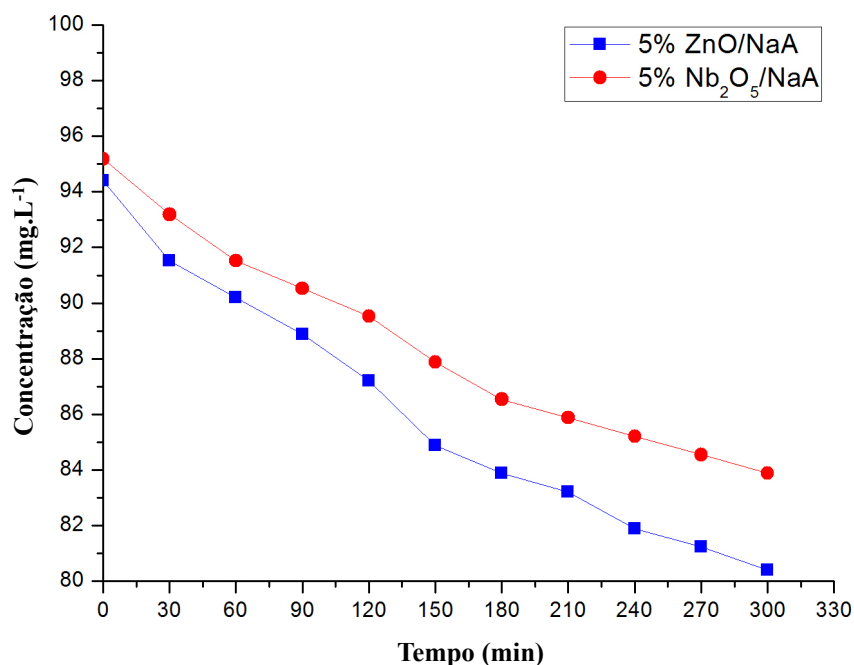


Figura 38 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 5% de fase.

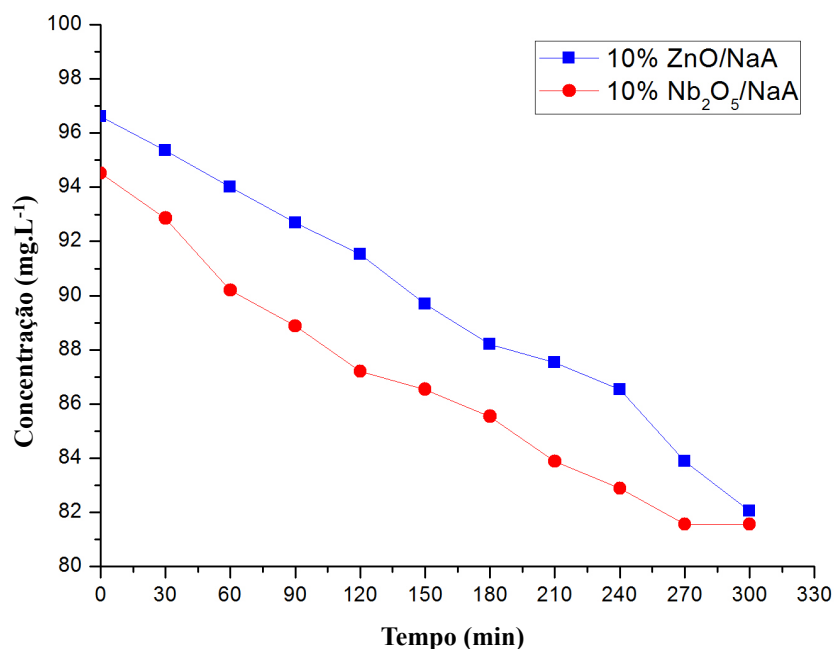


Figura 39 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa.

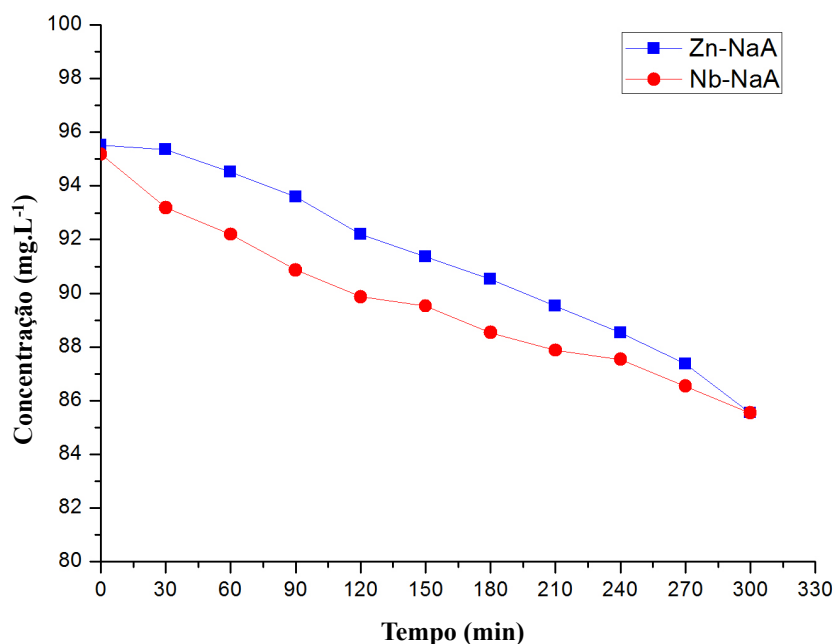


Figura 40 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L⁻¹ empregando catalisadores preparados por troca iônica.

Tanto 10%Nb₂O₅/NaA quanto 10%ZnO/NaA apresentaram alta degradação do corante RB250. O catalisador impregnado com 10% de fase ativa de pentóxido de nióbio obteve menor área, enquanto que 10%ZnO/NaA foi o que apresentou maior área. A literatura relata que a diminuição da área provoca uma redução na eficiência da degradação fotocatalítica (HUANG *et al.*, 2008), o que não

ocorreu com 10%Nb₂O₅/NaA. Neste caso, o efeito sinérgico positivo entre o óxido e o suporte provavelmente prevaleceu.

Avaliando o potencial catalítico de ambos os óxidos, ZnO e Nb₂O₅, preparados tanto por impregnação quanto por troca iônica e utilizando a zeólita NaA como suporte, todos os seis catalisadores foram eficientes na descoloração do corante têxtil. De fato pode-se inferir sobre o efeito sinérgico positivo entre o óxido e o suporte.

A Figura 41 mostra os perfis de redução de cor quando são utilizadas as zeólitas NaA, NaX e NaY puras. Nota-se comportamentos idênticos ao longo das 5 h de teste, com flutuação aproximada de 4%. Isso confirma a atuação da zeólita em facilitar a fotólise pela área de contato, originando uma função não catalítica. Visualmente não foi observado coloração nas zeólitas, como mostrado na Figura 42.

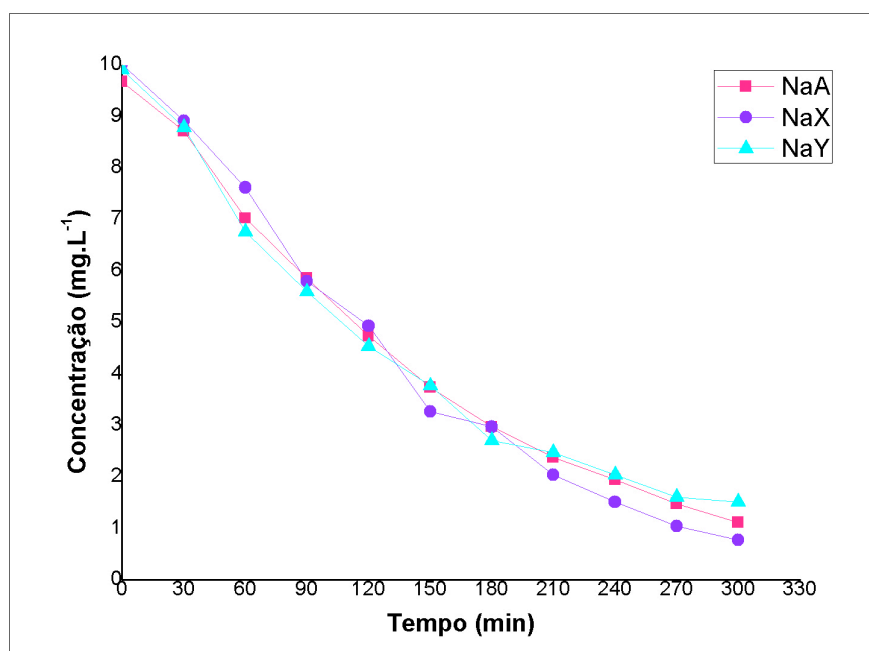


Figura 41 - Degradação fotocatalítica com NaA, NaX e NaY em solução de corante RB250 a 10 mg.L⁻¹.



Figura 42–Fotografia das zeólitas utilizadas após teste fotocatalítico com concentração inicial 10 mg.L^{-1} .

4.2.2 Comparação da remoção da cor dos corantes sintéticos Reativo Azul 250 e Reativo Azul 222 com catalisadores suportados

Os resultados obtidos dos testes fotocatalíticos para os corantes RB250 e RB222 encontram-se na Tabela 11. Nota-se que as diferentes estruturas dos corantes estão diretamente relacionadas com as taxas de degradação, uma vez que, para o corante RB250, obteve-se uma taxa de degradação em torno de 50% maior que para o corante RB222.

Tabela 11 - Remoção Percentual dos Corantes RB250 e Rb222

Catalisador	% Remoção da cor	
	Corante RB250	Corante R222
NaA	88	44
NaX	92	66
NaY	84	23
5% ZnO/NaA	92	35
5% Nb ₂ O ₅ /NaA	89	33
10% ZnO/NaA	93	40
10% Nb ₂ O ₅ /NaA	92	64
Zn-NaA	90	23
Nb-NaA	88	21

As Figuras 43, 44, 45e 46 apresentam os perfis de descoloração ao longo do tempo para os catalisadores com 10% e 5% de fase ativa e os preparados por troca iônica, respectivamente. Observa-se que para a solução de corante RB250, as taxas de degradação foram conseguidas num espaço de tempo relativamente curto,

180 min, ao passo que, para o corante RB222, o catalisador 10%Nb₂O₅/NaA, que foi o catalisador de maior eficiência, degradou 64% em 300 min.

A razão presumida está relacionada com a nucleofilicidade e eletrofilicidade dos corantes que contêm grupos azos na estrutura molecular. Isto é, moléculas de nucleofilicidade excelente, têm uma elevada capacidade de liberar elétrons para ser oxidado. Por outro lado, as moléculas eletrofílicas apresentam-se deficientes de elétrons para ser reduzidos.

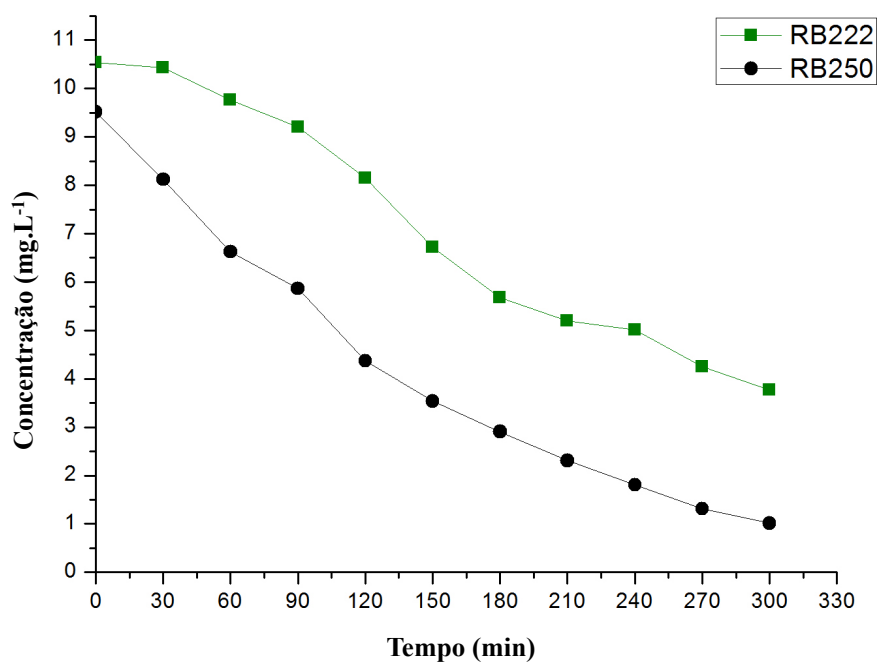


Figura 43 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando 10% Nb₂O₅/NaA.

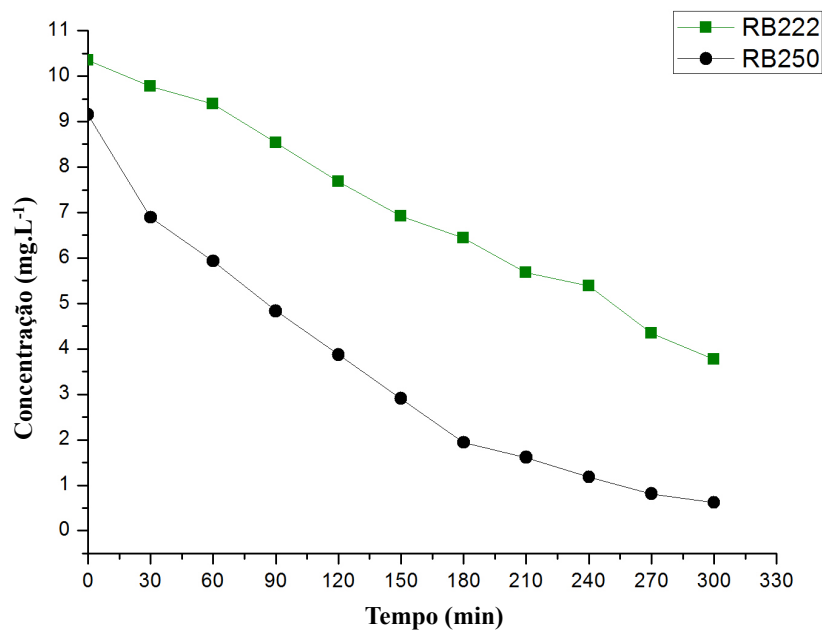


Figura 44 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando 10% ZnO/NaA.

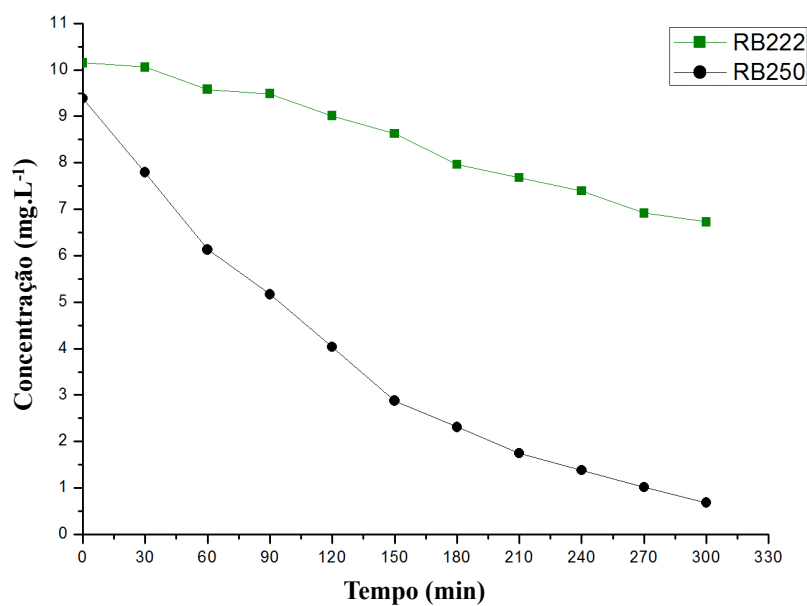


Figura 45 - Degradação fotocatalítica do corante sintético RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando 5% Nb₂O₅/NaA.

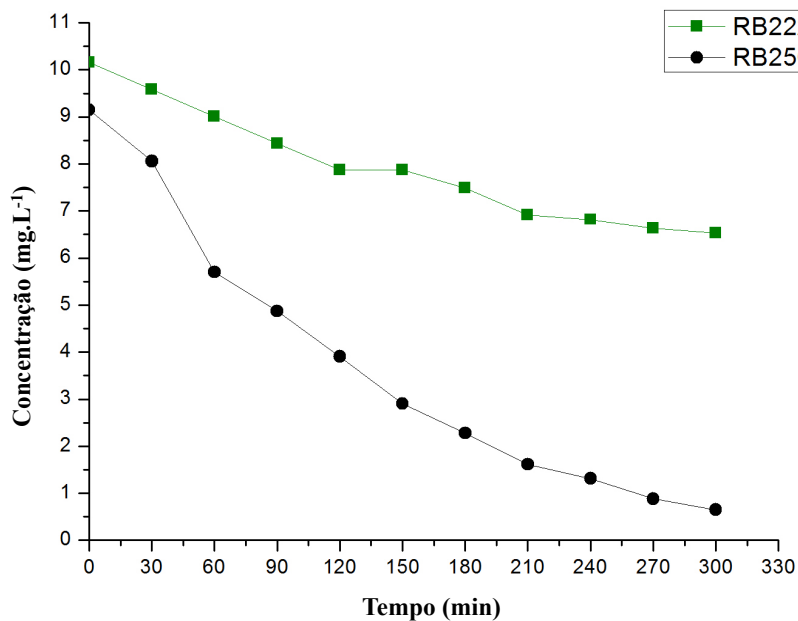


Figura 46 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando 5% ZnO/NaA.

Os resultados encontrados com o corante RB222 comprovam que o tipo de fotocatalisador só é relevante em altas concentrações, no caso estudado 10%. Já em baixas concentrações de fotocatalisador, a atividade ocorre principalmente pela ação da zeólita que auxilia o processo de fotólise.

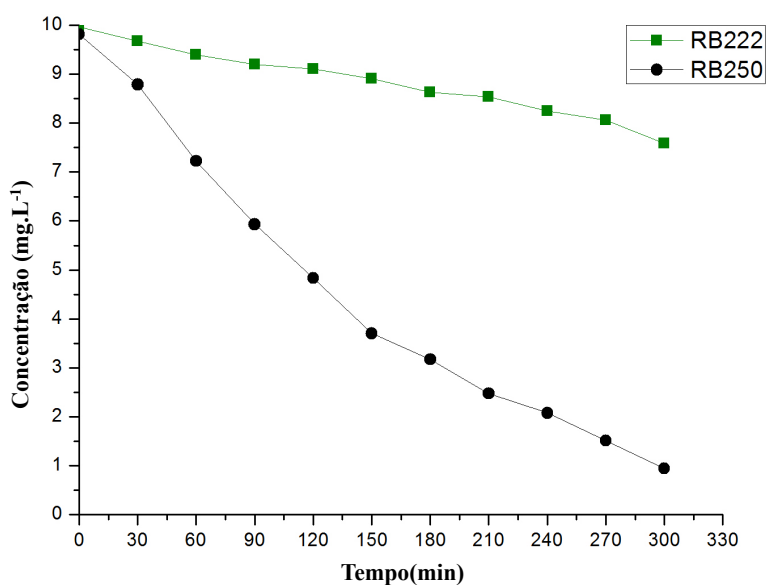


Figura 47 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisador preparado por troca iônica: Zn-NaA.

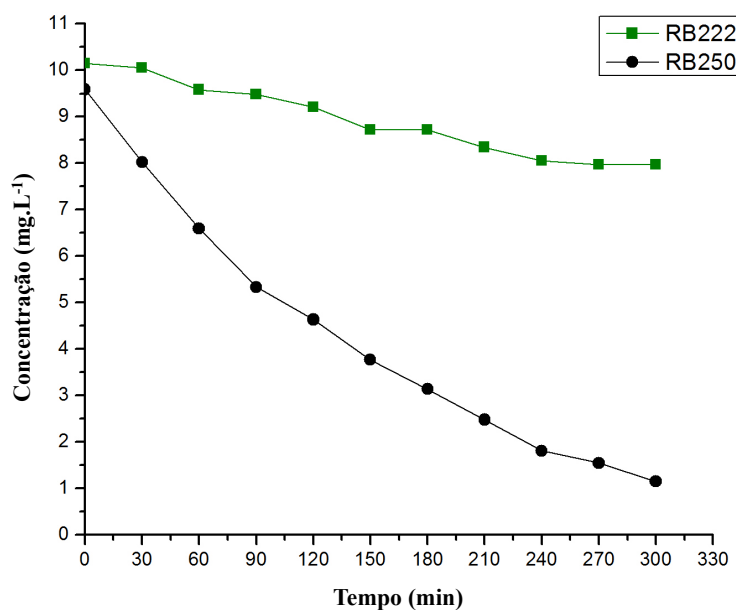


Figura 48 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB 222 e RB 250 a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisador preparado por troca iônica: Nb-NaA.

O corante RB250 foi o que apresentou a maior taxa na degradação fotocatalítica na presença de ZnO e Nb₂O₅ suportados em NaA. Este fato ocorreu devido aos fortes elétrons doadores, características dos grupos amino localizado na posição *orto* em relação à ligação azo, que aumentou a densidade dos elétrons em torno desta ligação. Além disso, RB250 apresenta em menor quantidade os grupos receptores quando comparado com o corante RB222. A taxa de degradação oxidativa do RB222 foi classificada como lenta, devido à presença de um átomo de cloro, com eletronegatividade elevada, ligado a 1,3,5-triazina, que resulta em reduções significativas na densidade de elétrons perto da ligação azo. Outro fator é que para o corante RB250 houve menor impedimento estérico em torno da ligação azo, enquanto que para o RB222 o grupo sulfona na posição *orto* em relação à ligação azo, aumentou o impedimento estérico, além de diminuir a densidade de elétrons perto das ligações azo. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang *et al.* (2012), o corante Reactive Black 5, que apresenta em sua estrutura molecular grupos amino e hidroxilos na posição *orto* em relação à ligação azo, apresentou taxas de degradação mais elevadas, enquanto que Reactive Yellow 84 apresentou menor taxa de degradação, devido ao átomo de cloro ligado a 1,3,5-triazina.

A Figura 49 apresenta a descoloração fotocatalítica com as três zeólitas

analisadas (NaA, NaX e NaY). Observa-se que há uma considerável diferença entre o desempenho das zeólitas frente ao corante RB222. O corante RB222 apresentou maior dificuldade na degradação, a zeólita NaX foi a mais eficiente, obtendo-se uma degradação total de 67%. Isso pode ser explicado pela razão silício-alumínio menor que da NaY e com abertura de poros maior que da NaA. Para o corante RB250 essas diferenças foram tamponadas pela alta reatividade da molécula (Figura 41).

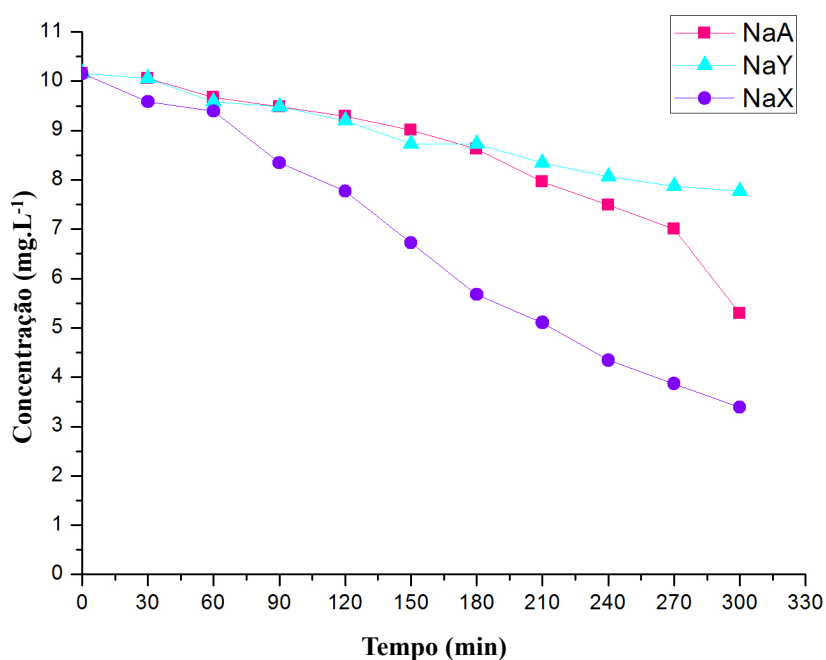


Figura 49 - Degradação fotocatalítica com NaA, NaX e NaY em solução de corante RB222 a 10 mg.L⁻¹.

4.2.3 Avaliação da remoção da cor dos corantes sintéticos RB222 e RB250 com catalisadores em suspensão

Os resultados da descoloração dos corantes sintéticos por fotocatalise utilizando catalisadores em suspensão estão apresentados na Tabela 12. Observa-se que sem o uso do suporte, os catalisadores ZnO e Nb₂O₅ obtiveram altas taxas de degradação, chegando a 98% para ZnO.

Tabela 12 - Remoção Percentual dos corantes RB250 e RB222 (10 mg.L⁻¹) com os catalisadores em suspensão

Catalisador	% Remoção da cor	
	Corante RB250	Corante RB222

Nb ₂ O ₅	82	79
ZnO	98	81

Comparando com os resultados obtidos na fotodegradação utilizando catalisadores suportados em NaA para solução do corante RB250, nota-se que o óxido de zinco obteve uma melhor eficiência, o que pode ser explicado pela formação de hidrocolóides de alta estabilidade na solução. A baixa estabilidade de Nb₂O₅ provoca a precipitação do óxido e, como consequência, reduz a sua atividade catalítica. Por outro lado, a estabilidade do ZnO dificulta a sua separação da solução.

O ligeiro aumento da taxa de degradação do Nb₂O₅, de 82% para 93%, quando está suportado em NaA, evidencia o efeito sinérgico entre a fase ativa e a zeólita. Esse aumento na atividade catalítica deve-se provavelmente ao fato da zeólita possuir cátions de compensação que estabilizam os elétrons promovidos à banda de condução, facilitando o processo fotocatalítico.

Para a solução do corante RB222, ambos os catalisadores apresentaram taxas maiores de degradação, quando estes foram utilizados em suspensão, conforme pode ser observado nas Figuras 50 e 51.

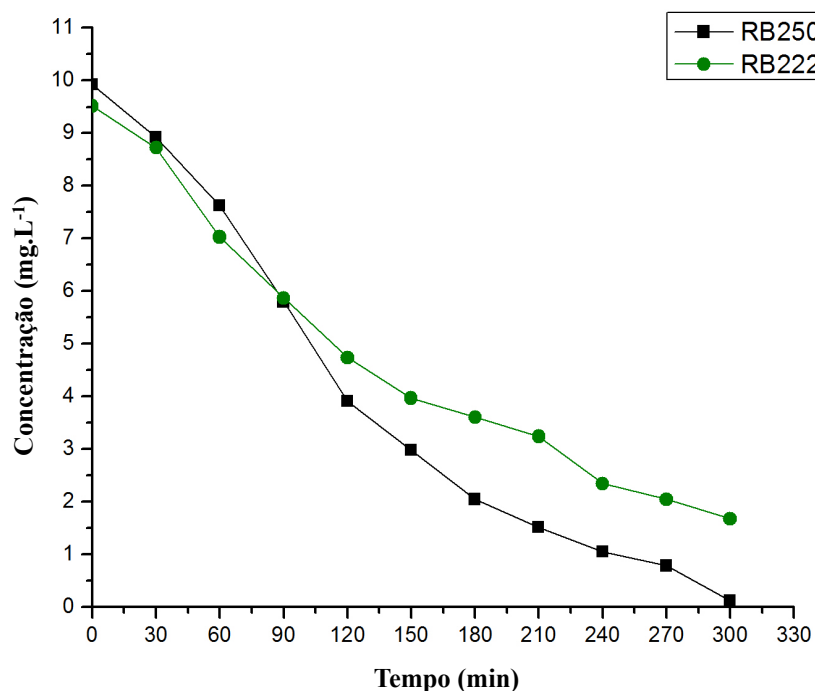


Figura 50 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB222 e RB250 a 10 mg.L⁻¹ empregando óxido de zinco em suspensão.

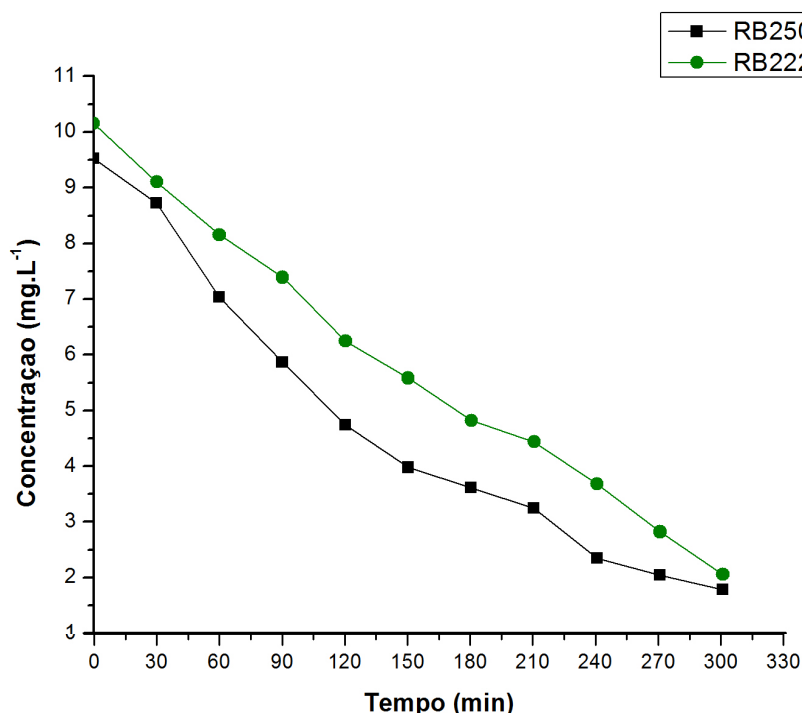


Figura 51 - Degradação fotocatalítica dos corantes sintéticos RB222 e RB250 a 10 mg.L⁻¹ empregando pentóxido de nióbio em suspensão.

Os resultados encontrados nos testes de degradação fotocatalítica utilizando o catalisador em suspensão se mostraram análogos aos testes realizados com catalisadores suportados, especialmente para solução do corante RB250. Isto indica que o uso de suportes pode ser proveitosamente projetado para descolorir e descontaminar águas residuais, evitando ainda o processo de filtração final, que aumenta significativamente o custo global do tratamento (GUILLARD *et al.*, 2003; ALINSAFI *et al.*, 2007).

4.2.4 Cinética da Reação Fotocatalítica

Para o ajuste cinético, partiu-se de dez pontos experimentais. Foram consideradas linearizações com no mínimo sete pontos e um coeficiente de correlação maior que 0,98.

A Tabela 13 apresenta os resultados dos testes realizados com o corante RB250 com concentração de 10 mg.L⁻¹, os quais seguiram cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 9). Observou-se que a reação de degradação do efluente sintético com 5% ZnO/NaA ocorreu rapidamente, a concentração foi reduzida em

50% em 83 min de teste. Com 10% de fase ativa, a concentração foi reduzida em 50% em 80 min, não sendo esta diferença de grande relevância. Para o catalisador preparado por troca iônica, Zn-NaA, foram necessários 106 min para atingir a mesma redução.

A degradação fotocatalítica com Nb₂O₅/NaA apresentou um percentual de degradação semelhante ao observado em relação ao ZnO/NaA. Com 10% de fase ativa, este catalisador removeu mais de 90% da coloração da solução de corante. No entanto, o catalisador necessitou de 85 min para reduzir a concentração pela metade. Para os catalisadores com 5% de fase ativa e o preparado por troca iônica, foram necessários 88 e 103 min para a concentração ser reduzida em 50%, respectivamente.

Nesta mesma Tabela 13 estão apresentados os resultados dos testes realizados com catalisadores em suspensão. Observa-se que para ZnO, a concentração foi reduzida em 50% em apenas 51 min de teste, enquanto que para Nb₂O₅ foram necessários 92 min para a concentração ser reduzida pela metade. Os resultados do ajuste cinético estão em consonância com os encontrados a partir da curva de descoloração, mostrando bom ajuste.

Tabela 13 - Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores para solução de 10 mg.L⁻¹ do corante RB250

Catalisador	Degradação (%)	k _{ap} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
10%ZnO/NaA	93	0,0086	80	0,9871
10%Nb ₂ O ₅ /NaA	93	0,0081	85	0,9886
5%ZnO/NaA	93	0,0083	83	0,9863
5%Nb ₂ O ₅ /NaA	89	0,0078	88	0,9908
Zn-NaA	90	0,0065	106	0,9886
Nb-NaA	88	0,0067	103	0,9916
ZnO	98	0,0134	51	0,9850
Nb ₂ O ₅	90	0,0075	92	0,9983

As velocidades específicas aparentes para os testes realizados com o corante R222 com concentração de 10 mg.L⁻¹, são apresentadas na Tabela 14, os quais também seguiram cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 9). Observou-se que para ambos os óxidos, a eficiência foi maior com 10% de fase ativa, sendo

que para ZnO/NaA foram necessária 4 h para reduzir a concentração em 50% e para Nb₂O₅, pouco mais de 3 h. Esses resultados são bastante próximos, evidenciando a alta capacidade catalítica dos dois óxidos. Essa análise reflete nos catalisadores com 5% de fase ativa, e nota-se que para o catalisador preparado por troca iônica houve uma diminuição no percentual de degradação, aumentando o tempo (14 h) para reduzir a concentração pela metade.

Os ensaios realizados com catalisadores em suspensão mostraram-se mais eficientes, como era esperado, sendo que para ZnO, a concentração foi reduzida em 50% em 120 min de teste, e para Nb₂O₅, 135 min.

Observa-se que a degradação do corante RB250 foi duas vezes mais rápida do que a degradação do corante RB222. Tal acontecimento evidencia a influência do tipo de corante no tratamento fotocatalítico (KHATAEE *et al.*, 2009; SOUTSAS *et al.*, 2010).

Tabela 14 - Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores para solução de 10 mg.L⁻¹ do corante RB222

Catalisador	Degradação (%)	k _{ap} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	t _{1/2} (h)	R ²
10%ZnO/NaA	63	0,0027	256,72	4	0,9876
10%Nb ₂ O ₅ /NaA	64	0,0033	210,04	3,5	0,9853
5%ZnO/NaA	35	0,0016	433,21	7	0,9861
5%Nb ₂ O ₅ /NaA	33	0,0014	495,10	8	0,9899
Zn-NaA	23	0,0008	866,43	14	0,9956
Nb-NaA	21	0,0008	866,43	14	0,9802
ZnO	81	0,0056	123,77	2	0,9924
Nb ₂ O ₅	79	0,0050	138,62	2,3	0,9863

Em relação aos testes realizados com uma concentração maior (100 mg.L⁻¹), estes seguiram cinética de ordem zero aparente (Equação 12) e os resultados encontram-se na Tabela 15. Novamente, o óxido de zinco impregnado na zeólita NaA foi o que apresentou maior eficiência, reduzindo a concentração pela metade em 1050 min com 5% de fase ativa e 942 min para o catalisador com 10% de fase ativa. Porém, para o catalisador preparado por troca iônica, o que apresentou

maior eficiência foi o Nb-NaA, sendo necessários 1501 min para reduzir a concentração em 50%, enquanto que Zn-NaA precisou de 1565 min.

Tabela 15 - Cinética de reação de ordem zero dos catalisadores para solução de 100 mg.L⁻¹ do corante RB250

Catalisador	Degradação (%)	k _{ap} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	t _{1/2} (h)	R ²
10%ZnO/NaA	15	0,0501	942	15	0,9840
10%Nb ₂ O ₅ /NaA	14	0,0468	1009	16	0,9889
5%ZnO/NaA	15	0,0460	1050	17	0,9915
5%Nb ₂ O ₅ /NaA	12	0,0386	1232	20	0,9911
Zn-NaA	10	0,0305	1565	26	0,9850
Nb-NaA	10	0,0317	1501	25	0,9945

Para Nb₂O₅, independente da fase ativa, o tempo de meia-vida foi maior, entre 16 e 25 h de reação. Resultados menos eficientes do que com solução diluída, o que era de se esperar, pois ocorre no processo uma diminuição da penetração da luz em soluções concentradas reduzindo a geração de radicais •OH na superfície do catalisador, além de possivelmente formar várias camadas na superfície do catalisador pela adsorção das moléculas orgânicas, inibindo assim a reação das moléculas adsorvidas com as lacunas fotogeradas (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

4.2.4 Demanda Química de Oxigênio

Para verificar se além da descoloração está ocorrendo também degradação, foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) nos resultados que se apresentaram mais eficientes. A Tabela 16 apresenta os resultados da DQO das soluções testadas com corante RB250 a 10 mg.L⁻¹.

Tabela 16–Redução percentual de DQO

Amostras	DQO _{inicial} (mg.L ⁻¹ de O ₂)	DQO _{final} (mg.L ⁻¹ de O ₂)	% redução
NaA	101,6	49,2	52
10 % ZnO/NaA	101,6	17,1	83
10 % Nb ₂ O ₅ /NaA	101,6	25,4	75

Uma redução de DQO acima de 80% pode ser observada para o catalisador 10% ZnO/NaA, comprovando que além da remoção da cor das soluções, a fotocatalise heterogênea é capaz de reduzir corantes reativos em intermediários facilmente degradados a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. Observa-se que na presença da NaA pura houve uma redução de 50% da DQO, indicando que a zeólita, mesmo pura, tem um papel importante no processo fotoquímico não catalítico.

5. CONCLUSÃO

Os métodos de preparação dos catalisadores, impregnação e troca iônica dos óxidos ZnO e Nb₂O₅ em zeólita NaA, geraram fotocatalisadores com alta atividade catalítica, obtendo-se resultados promissores nos testes fotocatalíticos com corante sintético.

Neste trabalho comparou-se a eficiência dos catalisadores preparados em duas diferentes soluções de corantes sintéticos, Azul Reativo 250 e Azul Reativo 222, verificando a influência da estrutura química dos corantes no tratamento de fotodegradação. Para o corante RB250, foram analisadas duas concentrações, 10 e 100 mg.L⁻¹. Ambos os óxidos com 10% (m/m) apresentaram altas taxas de descoloração com solução de 10 mg.L⁻¹, porém, ZnO se mostrou ligeiramente mais eficiente. Com o aumento da concentração da solução (100 mg.L⁻¹), a eficiência fotocatalítica diminuiu, evidenciando que com o aumento da concentração do corante há redução na geração de radicais hidroxila pela menor penetração de luz.

Quanto ao tratamento fotocatalítico do corante RB222, o mesmo foi mais resistente à fotodegradação. Tal fato foi atribuído à presença de um átomo de cloro na estrutura química do corante, que o torna mais resistente à degradação oxidativa. O catalisador que alcançou maior taxa de degradação foi 10% Nb₂O₅/NaA com 64%.

As zeólitas utilizadas no tratamento fotocatalítico apresentaram uma grande capacidade de redução de cor, promovendo a fotodegradação devido ao seu alto teor de alumínio, o que favorece a absorção de água. A natureza hidrofílica da zeólita provavelmente aumenta a formação de radical hidroxila a partir de OH^- , auxiliando o processo fotoquímico. As análises de espectroscopia ao infravermelho confirmaram que não houve intermediários após o tratamento fotocatalítico, no entanto, não foi possível afirmar que não há presença de resíduos de corantes na superfície dos catalisadores.

Dentre os catalisadores estudados, ZnO e Nb₂O₅, foram realizados testes com eles em suspensão. O pentóxido de nióbio aumentou a taxa de degradação quando este foi impregnado na zeólita NaA, evidenciando o efeito sinérgico entre a fase ativa e a zeólita. No entanto, pode-se dizer que o uso de suportes consegue ser proveitosamente projetado para descolorir soluções de corantes sintéticos, evitando o processo de filtração final.

Os testes de redução de DQO das soluções do corante RB250 mostraram que houve uma grande diminuição após o uso dos fotocatalisadores suportados, indicando que os processos degradativos são capazes de reduzir corantes reativos em intermediários facilmente degradados a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

Dentre os catalisadores suportados testados na degradação fotocatalítica dos corantes têxteis, o 10% ZnO/NaA foi o que teve melhor eficiência na remoção de cor (93%) com redução superior a 80% da DQO. Porém, o catalisador 10% Nb_2O_5 /NaA apresentou taxas de redução de cor elevadas também (93%), com redução de DQO de 75%. Desta forma, pode-se considerar que ambos os fotocatalisadores são alternativas viáveis para o tratamento do efluente sintético.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenol in wastewater: A review on current status and developments*. Desalination, 2010, 261: 3–18.
- AKPAN, U.G., HAMEED, B.H. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 520–529.
- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. *Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2005, B124: 241–246.
- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. *The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor*. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47: 2150–2156.
- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. *Photocatalytic performance of ZnO coated tubular reactor*. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180: 466-473.
- AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. *Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 54: 19-24.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. *A química do processamento têxtil*. Química Nova, 1996, 19: 320-330.
- ALINSAFI, A.; EVENOU, F.; ABDULKARIM, E. M.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NEJMEDDINE, A. *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. Dyes and Pigments, 2007, 74: 439-445.
- ALMQUIST, C. B., BISWAS, P., *A Mechanistic Approach to Modeling the Effect of Dissolved Oxygen in Photo-Oxidation Reactions on Titanium Dioxide in Aqueous Systems*. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 3421-3430.
- ALLÉGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. *Treatment and reuse of reactive dyeing effluents*. Journal of Membrane Science, 2006, 269:15–34.
- AL-ANBER, M.; AL-ANBER, Z. A. *Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron*. Desalination, 2008, 225: 70–81.
- ALI, I., ASIM, M., KHAN, T. A. *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater*. Journal of Environmental Management, 2012, 113: 170-183.
- ALVER, E.; METIN, A. U. *Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies*. Chemical Engineering Journal, 2012, 200–202: 59–67.

- ANANDAN, S.; KUMAR, P. S.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MADHAVAN, J.; MARATHAMUTHU, P. *Effect of loaded silver nanoparticles on TiO₂ for photocatalytic degradation of Acid Red 88*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 929–937.
- APHA. *Standard Methods for Examination of water and wastewater*. 18 ed. American Public Health Association. Washington, D.C., 1995.
- ARAÚJO, F.V.F., YOKOYAMA, L. *Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV*. Química Nova, 2006, 29 (1): 11-14.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. *Manual de Engenharia Têxtil*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984, I, 2^a Ed.
- ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M.S. *Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite*. Desalination, 2004, 170: 33-39.
- ASPLAND, J. R. *What are dyes? What is dyeing?* Textile Chemist and Colorist. 1980, 12(1): 40-42.
- BAHNEMANN, D. *Photocatalytic water treatment: Solar Energy Applications*; Solar Energy, 2004, 77: 445-459.
- BAILE, J. E.; HUTCHINGS, G. J.; O'LEARY, S. *Supported Catalysts*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2008, 8986-8990.
- BARAKAT, M. A. *Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension*. Journal of Hydro-environment Research, 2011, 5: 137-142.
- BELTRAME, L.T.C.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; NASCIMENTO J.E. *Microemulsão. A nova tecnologia na remoção da cor de efluentes*. Química Têxtil, 2004, 76: 65-75.
- BELTRAME, L.T.C. *Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal-RN, 2006.
- BERGAMINI, R. B. M., AZEVEDO, E. B., ARAÚJO, L. R. R. *Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2009, 149: 215–220.
- BOUZAIDA, I., FERRONATO, C., CHOVELON, J.M., RAMMAH, M.E., HERRMANN, J.M. *Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 168: 23–30.
- BOLZON, L.B. *Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de Índigo de Carmim*.

- Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2007.
- BRITES, F. F. *Efeito do suporte na degradação fotocatalítica de efluente têxtil*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.
- BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. *Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Dye*. *Top in Catalysis*, 2011, 54: 264-269.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. *Processos Avançados de Oxidação de compostos fenólicos em efluente industriais*. *Química Nova*, 2008, 31(1): 114-122.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. *Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis*. *Química Nova*, 2006, 29: 983-989.
- CHATTI, R.; RAYALU, S. S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. *Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91: 180-190.
- CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *WaterResearch*, 2010, 44: 2997- 3027.
- CORRÊA, M. L. S., WALLAU, M., SCHUCHARDT, U. *Zeólita do tipo Aipo: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas*. *Química Nova*, 1996, 19(1): 43-50.
- COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S; ALVES-Jr, S.; KIMINAMI, R.H.G.A. *Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini*. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2007, 2.3: 14-19.
- COSTA, E., ZARBIN, A. J. G., PERALTA-ZAMORA, P. *Multivariateoptimisationof TiO₂/carbonnanocomposites for photocatalyticdegradationof a reactivetextiledye*. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 581–586.
- CUZZOLA, A., BERNINI, M., SALVADORI, P., *A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzenesulphonic acids by H₂O₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36: 213-237.
- DAMARDJI, B.; KHALAF, H.; DUCLAUX, L.; DAVID, B. *Preparation of TiO₂ - pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye*. *Applied Clay Science*, 2009, 45: 98–104.

- ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M., *Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation*, Water Research, 2002, 36: 1034-1042.
- FERRARI, A. M. C. C. *Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatálise*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.
- FERREIRA, I. V. L.; *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto secundário*. Tese de Doutorado, Escola de engenharia de São Paulo, São Carlos, 2005.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.
- FOO, K. Y., HAMEED, B. H. *Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159: 130–143.
- FORGACS, E.; CSERHÁTIA, T.; OROSB, G. *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environment International, 2004, 30: 953–971.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. *Heterogeneous Photocatalysis*. Chemistry, 1993, 93: 341- 345.
- FUNAR-TIMOFEI, S.; FABIAN, W. M. F.; KURUNCZI, L.; GOODARZI, M.; ALI, S. T.; HEYDEN, Y. V. *Modelling heterocyclic azo dye affinities for cellulose fibres by computational approaches*. Dyes and Pigments, 2012, 94: 278-289.
- GAYA, U. I.; ABDULLAB, A. H. *Heterogeneous degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. Journal of photochemistry and photobiology, 2008, 9: 1-12.
- GIANETTO, P. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTE, G. R. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. 2a Ed. Venezuela. Editorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV, pp 351, 2000.
- GIBSON, P. J. *Os corantes reativos: histórico e princípios básicos*. Química Têxtil. 1986, 14: 16- 24.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004, 8: 501–551.
- GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Semiconductor-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution*. Chemosphere, 2000, 40: 433-440.

- GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. *A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Management, 2012, 110: 33-39.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. *CorantesTêxteis*. Química Nova, 2000, 23(1): 71-78.
- GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. M. *Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 158: 27–36.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 2313–2342.
- HABIB, A.; ISMAIL, I. M. I.; MAHMOOD, A. J.; ULLAH, R. *Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO₂ and ZnO suspensions*. Journal of Saudi Chemical Society, 2012, 16: 423–429.
- HACHEN, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*. Dyes and pigments, 2001, 49: 117-125.
- HARRELKAS, F.; PAULO, A.; ALVEZ, M. M.; KHADIR, L. E.; ZAHRAA, O.; PONS, M. N.; VAN DER ZEE, F. P. *Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes*. Chemosphere, 2008, 72: 1816–1822.
- HERRMANN, J-M. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, 1999, 53: 115–129.
- HERRMANN, J-M. *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 216: 85–93.
- HEWER, T.L.R. *Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos*. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2006.
- HUANG, M.; XU, C.; WU, Z.; HUANG, Y.; LIN, J.; WU, J. *Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeólita*. Dyes Pigments, 2008, 77: 327-334.
- ILINOIU, E. C.; PODE, R.; MANEA, F.; COLAR, L. A.; JAKAB, A.; ORHA, C.; RATIU, C.; LAZAU, C.; SFARLOAGA, P. *Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO₂ modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44: 270–278.

- JARDIM, F. J., *Fotocatálise: Aplicações Ambientais*. Instituto de Química-UNICAMP, 1996.
- JCPDS – *Joint Commite on Powder Diffraction Standars*. International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA, (CDROM), 1995.
- KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. *Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon*. *Desalination*, 2009, 238: 210–232.
- KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 328: 8–26.
- KHATAEE, A. R.; PONGS, M. N.; ZAHRAA, O. *Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 451–457.
- KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. B. *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*. *Desalination*, 2011, 268: 27-37.
- KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. *The Effect of Operational Parameters and TiO₂-Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes*. *Catalysis Today*, 1999, 54: 119-130.
- KONDRU, A. K.; KUMAR, P.; CHAND, S. *Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 347- 354.
- KONSTANTINOOU, I. K; ALBANIS, T. A. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations, a review*. *AppliedCatalysis. B, Environmental*, 2004, 49: 1-14.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. *Química Nova*, 2002, 25 (1): 78-82.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. *Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 252: 131-144.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. *Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes*. *Journal of Biotechnology*, 2000, 89: 175-184.
- LEWIS, D. *Coloração*. *Química Têxtil*. 2000, 58: 59-61.

- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995, 95:735-758.
- LIU, S.; CAO, X.; LI, L.; LI, C.; JI, J.; XIAO, F. *Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, 2008, 318: 269–274.
- LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H.D. *Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions*. Catalysis Today, 2002, 76: 235–246.
- LUCAS, M.; JEREMIAS, O. F. P. T.; ANDREAS, J.; BARCELLOS, I. O.; PERALTA-ZAMORA, P. *Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico*. Química Nova, 2008, 31(6): 1362-1366.
- LUZ, A. B. *Zeólita: Propriedades e usos industriais*. Série de Tecnologia Mineral, 1995, 68: 35.
- MAHMOUD, A. S.; BROOKS, M. S.; GHALY, A. E. *Decolorization of Remazol Brilliant Blue Dye Effluent by Advanced Photo Oxidation Process (H₂O₂/UV system)*. American Journal of Applied Sciences, 2007, 4(12): 1054-1062.
- MARQUES, R.G. *Decomposição fotocatalítica de gasolina sintética e comercial*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 2005.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. *Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process*. Dyes and pigments, 2006, 68: 133-142.
- NEEDLES, H. L. *Textile fibers, dyes, finishes and processes. A concise guide*. Davis: University of California, 1986.
- NEPPOLIAN, B.; CHOIA, H. C. SAKTHIBELB, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. *Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes*. Journal of Hazardous Material, 2002, B89: 303-317.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; BANAN, Z. *A comparison between the efficiency of CdS nanoparticles/zeolite A and CdO/zeolite A as catalysts in photodecolorization of crystal violet*. Desalination, 2011, 279: 146–151.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*. Química Nova, 1998, 21(1): 69-72.
- OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. *Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton*. Química Nova, 2009, 32(9): 2282-2286.

- OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M. S. *Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals*. *DyesandPigments*, 2009, 62: 49-60.
- PEIXOTO, A. F. V.; MENDES, L. G. T. *Inovações para o enobrecimento têxtil*. *Textílica*, 2012, 85: 42-56.
- PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. *Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis*. *Water Reseach*, 2006, 40: 1276-1286.
- PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; FREIRE Jr., M.; REYES, J.; MANSILLA, H; DURÁN, N. *Evaluation of ZnO, TiO₂ and dupported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents*. *Chemosphere*, 1998, 36(9): 2119-2133.
- PETKOWICZ, D. I. *Zeólita sintetizada com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocátalise*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, 2009.
- PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; ROCHAC, Z. N.; SANTOS, J. H. Z. *Catalyticphotodegradationofdyesby in situ zeolite-supportedtitania*. *ChemicalEngineeringJournal*, 2010, 158: 505–512.
- PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. *Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas*. *Química Nova*, 2008, 31(3): 562-568.
- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.; *Nb₂O₅ as efficientandrecyclablephotocatalyst for indigo carmine degradation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008,82: 219-224.
- PRIETO, O.; FERMOSE, J; NUÑEZ, Y.; DEL VALLE, L. J.; IRUSTA, R. *Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂*. *Solar Energy*, 2005, 79: 376-383.
- QUADROS, S. S. *Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão*. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.
- RAMOS, I. R. A. - *Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2002.
- RIBEIRO, V. A. S. *Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR,2010.

- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. *Bioresource Technology*, 2001, 77: 247-255.
- RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. *Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172: 1551-1559.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *The Role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. *Carbon*, 1998, 36: 159-175.
- ROSA, J. M. *Reativo ou tina? Vantagens e desvantagens no tingimento de fios de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas*. *Química Têxtil*, 2008, 93: 12-28.
- SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. *Beneficiamento Têxtil na Prática*. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.
- SALEM, V. *Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.
- SANTANA, V. S. *Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação Vis, UV e solar*. Tese de Doutorado – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.
- SANTANA, V.S; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Degradação de efluente de indústria têxtil empregando TiO_2 e Nb_2O_5 , sob radiação visível*. *Acta Scientiarum*, 2002, 24(6): 1681-1686.
- SANTANA, V.S.; MITUSHASI, E.O.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb_2O_5* . *Acta ScientiarumTechnology*, 2010, 32(1): 55-61.
- SANTOS, S.K. *Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos realcitrantes*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2007.
- SAPKAL, T.T.; SHINDE, S.S.; MAHADIK, M.A.; MOHITE, V.S.; WAGHMODE, T.R.; GOVINDWAR, S.P.; RAJPURE, K.Y.; BHOSALE, C.H. *Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thinfilms*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2012, 114: 102-107.
- SERPONE, N.; EMELINE, A. V., *Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis*, *International Journal of Photoenergy*, 2002, 4: 91-13.
- SHINZATO, M. C. *Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais:*

- revisão Crítica*. Revista do Instituto Geológico; São Paulo, 2007, 65-78.
- SILVA, S. S.; MAGALHAES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. *Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos*. Química Nova, 2010, 33: 85-89.
- SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO*. Separation and Purification Technology, 2008, 56: 101-107.
- SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, X. K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. *Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes*. Desalination, 2010, 250: 345-350.
- STEINHART, M. R. V. *Auxiliares têxteis do ponto de vista dos tensoativos*. Química Têxtil, 2000, 76-80.
- SUN, J.; YAN, X.; LV, K.; SUN, S.; DENG, K.; DU, D. *Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 367: 31-37.
- TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. *Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea*. Química Nova, 2011, 34(1): 101-105.
- TANABE, K. *Catalytic application of niobium compounds*. Catalysis Today, 2003, 78: 65-77.
- TANG, C.; CHEN, V. *The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in annular photoreactor*. Water Research, 2004, 38: 2775-2781.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. *Caderno temático – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Vol.3. Campinas-SP, 2004.
- TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. *Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap*. Physics Procedia, 2009, 2: 1065-1074.
- UEDA, A.C. *Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2006.
- VAHDAT, A.; BAHRAMI, S. H.; ARAMI, M.; BAHJAT, A.; TABAKH, F.; KHAIRKHAH, M. *Decoloration and mineralization of reactive dyes using electron beam irradiation, Part I: Effect of the dye structure, concentration and absorbed dose (single, binary and ternary systems)*. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81: 851-856.

- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of Emerging Technologies*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1998, 72: 289-302.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. Journal of Environmental Management, 2012, 93: 154-168.
- VINU, R.; AKKI, S. U.; MADRAS, G. *Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2010, 43: 760–766.
- WANG, C. C.; LEE, C. K.; LYU, M. D.; JUANG, L. C. *Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters*. Dyes and Pigments, 2008, 76: 817-824.
- ZANELLA, G. *Estudo de soluções para problemas de poluição na indústria têxtil utilizando-se processos oxidativos avançados*. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
- ZHANG, Q.; JING, Y. H.; SHIUE, A.; CHANG, C.; CHEN, B.; HSUEH, C. *Deciphering effects of chemical structure on azo dye decolorization/degradation characteristics: Bacterial vs. photocatalytic method*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43: 760–766.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; *Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂*. Química Nova, 1998, 21(3): 319-325.
- ZOLLINGER, H. R. *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley -VCH: Weinheim, New York, 2nd Edition, 1991.

SITE ELETRÔNICO:

International Zeolite Association
www.iza-structure.org acesso em Janeiro 2013

World Dye Variety

www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-222 acesso em Fevereiro 2013
www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-250 acesso em Fevereiro 2013

ANEXOS

ANEXO I

DETERMINAÇÃO DE DQO POR MICRO MÉTODO (APHA, 1995)

Reagentes:

- a) Solução Oxidante: dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco à 103°C por 2 h, 33,3 g de $HgSO_4$ e adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000 mL com água destilada.
- b) Solução Catalítica: dissolver 10 gramas de Sulfato de Prata (Ag_2SO_4) em 1 litro de ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
- c) Solução padrão: pesar 0,8509 g de Biftalato de Potássio P.A. ($C_8H_5KO_4$) seco em estufa à 1000C por 2 horas e dissolver em água destilada, logo após completar o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2/L .

Procedimento:

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O_2/L a partir da solução padrão de acordo com a Tabela I.

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, seguir o procedimento de determinação de DQO (item seguinte) para cada solução e determinar a absorbância das mesmas e construir uma reta de calibração. O branco é preparado substituindo-se a amostra por água destilada.

Tabela 17 - Série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O₂/L a partir da solução padrão

Volume da solução padrão a elevar a 100 mL	Concentração (mg de O ₂ /L)
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Determinação da DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante; 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de O₂/ L); 3,5 mL de solução catalítica. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 1500°C durante duas horas. Ler a absorbância a 620 nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

Obs.: Se a amostra contiver íons cloreto, a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons cloreto precipitam com a prata, a frio, interferindo na leitura.

ANEXO II

Padrão de difração de raios-X da zeólita LINDE A-LTA.

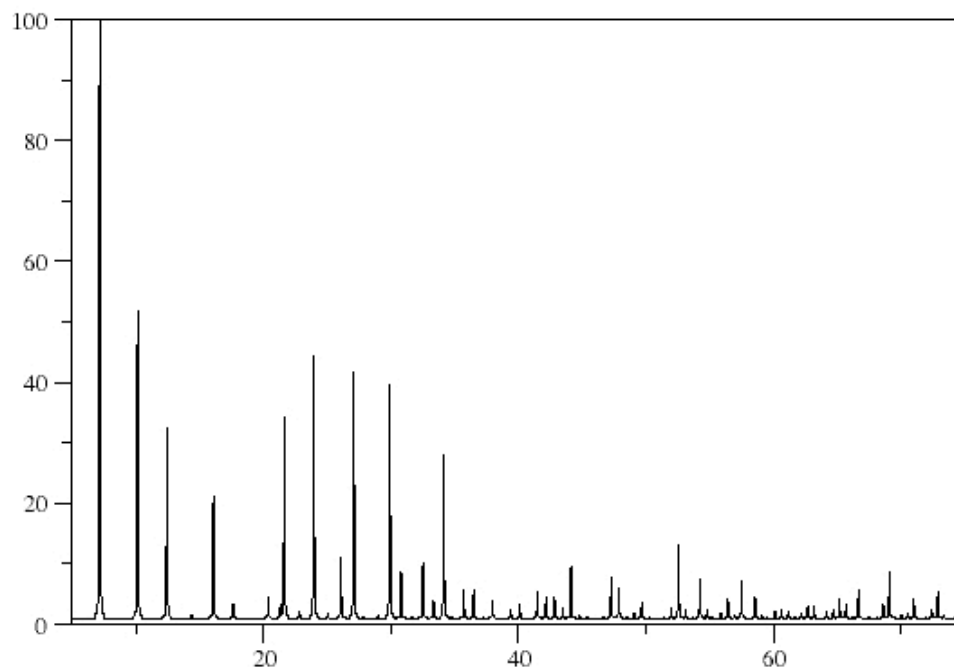


Figura 52 - Difratoograma de Raio-X da zeólita Linde A-LTA
Fonte: www.iza.org

ANEXO III

DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) E INTENSIDADE RELATIVA (I/I₀) DOS CATALISADORES

Tabela 18 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) da Zeólita NaA

Pico	2θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	7,24	100,00	12,20
2	10,22	55,56	8,65
3	12,50	27,36	7,07
4	16,15	16,55	5,48
5	21,71	23,22	4,09
6	24,02	35,11	3,70
7	26,15	9,19	3,40
8	27,15	30,80	3,28
9	29,97	34,93	2,98
10	34,20	21,12	2,62

Tabela 19 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do Nb₂O₅

Pico	2θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	22,68	100,00	3,92
2	28,64	82,39	3,11
3	36,72	35,13	2,45

Tabela 20 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do ZnO

Pico	2θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	31,81	100,00	2,81
2	34,46	87,69	2,60
3	36,30	133,73	2,47
4	47,57	31,30	1,91
5	56,60	31,21	1,62
6	62,87	33,59	1,48
7	67,96	24,07	1,38
8	69,09	13,09	1,36

Tabela 21 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do 10% ZnO/NaA

Pico	2 θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	7,23	100,00	12,22
2	10,21	57,39	8,66
3	12,49	27,95	7,08
4	16,15	16,23	5,48
5	21,70	21,59	4,09
6	24,02	31,78	3,70
7	26,14	8,48	3,41
8	27,15	28,24	3,28
9	29,97	30,42	2,98
10	31,23	18,56	2,62

Tabela 22 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do 5% ZnO/NaA

Pico	2 θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	7,24	100,00	12,20
2	10,22	41,50	8,65
3	12,52	21,07	7,06
4	16,18	11,56	5,47
5	21,74	16,50	4,08
6	24,06	23,04	3,70
7	26,14	9,04	3,41
8	27,20	21,10	3,28
9	30,02	(2,33)	2,97
10	34,26	13,55	2,62

Tabela 23 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do Zn-NaA

Pico	2 θ	I/I ₀ (%)	d (nm)
1	7,22	100,00	12,23
2	10,20	56,29	8,67
3	12,49	26,07	7,08
4	16,14	15,60	5,49
5	21,69	22,00	4,09
6	24,02	33,20	3,70
7	26,13	8,51	3,41
8	27,13	27,11	3,28
9	29,97	31,09	2,98
10	34,20	18,41	2,62

Tabela 24 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do 10% Nb₂O₅/NaA

Pico	2θ	I/I₀ (%)	d (nm)
1	7,23	100,00	12,22
2	10,20	57,45	8,67
3	12,49	28,00	7,08
4	16,15	16,24	5,48
5	21,69	21,90	4,09
6	24,02	32,02	3,70
7	26,14	8,44	3,41
8	27,13	27,74	3,28
9	29,97	30,30	2,98
10	34,21	18,51	2,62

Tabela 25 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do 5% Nb₂O₅/NaA

Pico	2θ	I/I₀ (%)	d (nm)
1	7,26	100,00	12,17
2	10,24	58,92	8,63
3	12,53	29,28	7,06
4	16,17	17,38	5,48
5	21,74	21,97	4,09
6	24,05	33,00	3,70
7	26,18	8,51	3,40
8	27,17	28,88	3,28
9	29,99	32,14	2,98
10	34,23	18,72	2,62

Tabela 26 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do Nb-NaA

Pico	2θ	I/I₀ (%)	d (nm)
1	7,23	100,00	12,22
2	10,21	57,60	8,66
3	12,50	26,11	7,07
4	16,14	15,28	5,49
5	21,72	19,73	4,09
6	24,02	30,05	3,70
7	26,16	8,01	3,40
8	27,16	26,72	3,28
9	30,00	27,77	2,98
10	34,22	17,97	2,62