

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

**EFEITO DO SUPORTE NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
EFLUENTE TÊXTIL.**

Fernanda de Freitas Brites

Engenheira Sanitarista e Ambiental, UNILESTE-MG, 2005

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

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Veronice Slusarski Santana

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.

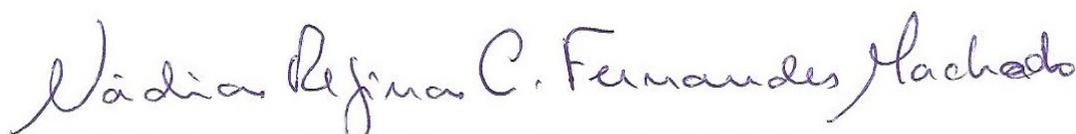
Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2011

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

Está é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Fernanda de Freitas Brites perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 11 de Fevereiro de 2011.

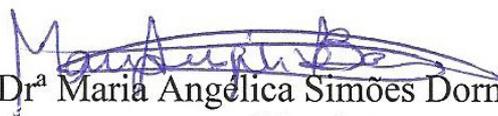
COMISSÃO JULGADORA



Prof^a Dr^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora



Prof^a Dr^a Veronice Slusarski Santana
Coorientadora



Prof^a Dr^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro



Dr^a Andréia Cristina Furtado
Membro

Dedico à minha mãe, Alba Maria,
pelo seu amor incondicional,
dedicação e força.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelos seus feitos em minha vida. Por me dar saúde e paz para me manter distante de minha família, alegria e empatia para conquistar meus amigos, força e perseverança para alcançar meus objetivos, e acima de tudo fé, para acreditar que tudo é possível na presença do Senhor.

À minha amada mãe, por depositar em mim confiança, por me dar força nos momentos de fraqueza, por me dar amor nos momentos em que sentia saudades. Mulher forte, batalhadora, amável, digna de todo respeito, gratidão e afeto.

Ao meu marido, Jadielson, pela confiança, amor, e credibilidade. Por estar sempre presente em minha vida. Por me incentivar, se alegrar nos momentos de vitórias, e me erguer nos momentos em que me sentia incapaz de caminhar nesta jornada.

À minha orientadora Nádia Regina, por sua dedicação e desempenho em me ensinar com ética e profissionalismo o ofício da profissão. Pela paciência e confiabilidade. Pela amizade construída ao longo destes anos.

À co-orientadora Veronice S. Santana, pela dedicação, paciência, atenção e amizade. Por me estimular a aprimorar meus conhecimentos.

Ao Valmir, pela sua constante dedicação, atenção, paciência e amizade.

Às minhas amigas: Gisele Sora, pela amizade construída ao longo deste tempo, força e companheirismo nas horas difíceis e pelas várias risadas. Ao Paulo Oliveira, pela dedicação e atenção. À Cynthia Algayer, pela ajuda e dedicação. Pessoas que participaram efetivamente em minha vida. Também aos amigos: Renata Padilha, Renata Bonatti, Valquíria Ribeiro, Andréia, Rosane, Fernanda Lini, José Tomadon Júnior, Priscila Perin, Josiane, Juliana. A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

Ao COMCAP, pelo apoio técnico.

Ao CNPq pelo incentivo a pesquisa.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Química.

E a UEM pela oportunidade a mim concedida.

“O futuro não nos dá nada. Nós que, para construí-lo, devemos dar-lhe tudo”.

Simone Weil,
Filosofa e ativista.

EFEITO DO SUPORTE NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE TÊXTIL.

AUTOR: FERNANDA DE FREITAS BRITES

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

PROF.^a DR.^a VERONICE SLUSARSKI SANTANA

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 11 de fevereiro de 2011. 121 p.

RESUMO

O efluente têxtil é um agente potencialmente poluidor. Este efluente contém compostos orgânicos tóxicos de coloração característica, recalcitrantes e de difícil remoção por tratamento convencional. Em função do grande volume de efluente têxtil gerado, de sua composição diversificada e da peculiaridade das técnicas de tratamento destes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tornaram-se uma alternativa promissora para o tratamento deste efluente, em particular a fotocatalise heterogênea. Este trabalho objetivou a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluente têxtil *in natura* e sintético (solução de corante Azul Reativo 222, à concentração de 10 e 100 mg.L⁻¹), utilizando radiação artificial UV-Vis, potência de 250 W, durante 5h e como catalisadores: 5 e 10% (m/m) de Nb₂O₅ e ZnO suportados em carvão ativo e zeólita NaX e TiO₂, com e sem tratamento térmico, Nb₂O₅ e ZnO imobilizados em lâminas de vidro. Os catalisadores suportados e imobilizados foram primeiramente caracterizados para identificar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas. Esses catalisadores foram utilizados na degradação fotocatalítica da solução de corante sintético com diferentes concentrações (10 e 100 mg.L⁻¹). Os fotocatalisadores que obtiveram melhor desempenho foram utilizados no tratamento do efluente têxtil de lavanderia *in natura*. Entre os óxidos estudados, ZnO/NaX foi o fotocatalisador mais eficiente. 10%ZnO/NaX atingiu 99% de descoloração e 81% de

degradação para a solução de 10 mg.L^{-1} de corante sintético, em 5h de reação. O fotocatalisador com $10\% \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ reduziu a cor em 96% e mineralizou a solução de corante de 10 mg.L^{-1} em 44%. 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. Os fotocatalisadores 5% e $10\% \text{ZnO}/\text{NaX}$ e $10\% \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ também obtiveram bons resultados na degradação do efluente industrial de lavanderia *in natura*. Dentre estes, $10\% \text{ZnO}/\text{NaX}$ descoloriu 89% e mineralizou 80% do efluente têxtil. Os testes com catalisadores impregnados em lâminas de vidro mostraram que ZnO , TiO_2 sem tratamento térmico e TiO_2 calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas tiveram desempenho fotocatalítico semelhante. No entanto, ZnO mostrou-se mais eficiente do que o TiO_2 na descoloração do corante: aproximadamente 93% e 63% em 10 e 100 mg.L^{-1} respectivamente.

EFFECT OF SUPPORT ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TEXTILE EFFLUENT

AUTHOR: FERNANDA DE FREITAS BRITES

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

PROF. DR. VERONICE SLUSARSKI SANTANA

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 February 11th 2011. 121 p.

ABSTRACT

Textile effluents are potential polluting agents. These effluents contain toxic organic compounds, with characteristic color, which are recalcitrant and difficult to remove by conventional treatment. Due to the large volume of textile effluents, to their diverse composition, and to the peculiarity of their treatment techniques, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have become a promising alternative for the treatment of these effluents, particularly heterogeneous photocatalysis. This work aimed at applying heterogeneous photocatalysis in the treatment of synthetic (Reactive Blue 222 dye solution, at concentrations of 10 and 100 mg.L⁻¹) and raw textile effluents, using artificial UV-Vis radiation (250 W for 5h) and catalysts: 5 and 10% (m/m) Nb₂O₅ and ZnO, supported on activated carbon and zeolite NaX, and TiO₂ (with and without thermal treatment), ZnO, and Nb₂O₅, immobilized on glass slides. The supported and immobilized catalysts were first characterized to identify the structural, textural, and morphological properties. The catalysts were then used in the photocatalytic degradation of synthetic dye solution at different concentrations (10 and 100 mg.L⁻¹). The photocatalysts that presented better performance were used in the treatment of raw textile effluent from industrial laundry. Among the studied oxides, ZnO/NaX was the most efficient photocatalyst. 10% ZnO/NaX reached 99% decolorization and 81% degradation of the 10 mg.L⁻¹ synthetic dye solution after 5 h of reaction. The

photocatalyst with 10% Nb₂O₅/NaX reduced color by 96% and the 10 mg.L⁻¹ dye solution was 44% mineralized. Diluted solutions were more easily degraded, following pseudo-first order kinetics, whereas the degradation of concentrated solutions was lower, with apparent zero order kinetics. The photocatalysts 5% and 10% ZnO/NaX and 10% Nb₂O₅/NaX also showed good results in the degradation of raw effluent from industrial laundry. Among these, 10% ZnO/NaX decolorized the textile effluent by 89% and mineralization reached 80%. The tests with catalysts impregnated on glass slides showed similar photocatalytic performance for ZnO, TiO₂ without heat treatment, and TiO₂ calcined at 1000°C for 10 hours. However, ZnO was more effective than TiO₂ in decolorizing the dye: about 93% and 63% for 10 and 100 mg.L⁻¹, respectively.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	EFLUENTES TÊXTEIS	5
2.2	CORANTES	7
2.2.1	<i>Corantes reativos</i>	9
2.3	A FOTOCATÁLISE E A QUÍMICA VERDE	10
2.4	PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE	12
2.4.1	<i>Influência dos parâmetros reacionais</i>	13
2.4.1.1	Concentração inicial do corante	14
2.4.1.2	Efeito da carga de catalisadores	14
2.4.1.3	Efeito do pH	14
2.4.1.4	Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação	15
2.4.1.5	Efeito da temperatura	15
2.5	FOTOCATALISADORES	16
2.6	SUPORTES CATALÍTICOS	18
2.6.1	<i>Carvão ativado</i>	18
2.6.2	<i>Zeólitas</i>	19
2.7	ADSORÇÃO	20
2.7.1	<i>Adsorção física e química</i>	21
2.7.2	<i>Fatores que influenciam na adsorção</i>	21
2.7.3	<i>Cinética de adsorção</i>	23
2.7.4	<i>Isoterma de adsorção</i>	23
2.7.4.1	Isoterma de Langmuir	24
2.7.4.2	Isoterma de Freundlich	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL	27
3.2	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES	28
3.2.1	<i>Degradação fotocatalítica com TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ dispersos na solução de corante</i>	29
3.2.2	<i>TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ imobilizados em lâminas de vidro no tratamento fotocatalítico de corante</i>	33
3.2.3	<i>Tratamento Fotocatalítico com TiO₂ e ZnO suportado em carvão ativado e zeólita</i>	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS	45
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES IMOBILIZADOS	46
4.2.1	<i>Preparação da fase ativa</i>	46

4.2.2	<i>Imobilização em lâminas de vidro</i>	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
4.3.1	<i>Análise Textural</i>	48
4.3.2	<i>Difração de Raios-X – DRX</i>	49
4.3.3	<i>Dessorção à Temperatura Programada de Amônia – DTP-NH₃</i>	49
4.3.4	<i>Ponto de Carga Nula – pH_{zpc}</i>	49
4.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i>	50
4.3.6	<i>Espectroscopia ao Infravermelho – FTIR</i>	50
4.4	PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE.....	50
4.5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	51
4.5.1	<i>Isoterma de adsorção</i>	51
4.5.1.1	Metodologia do teste de adsorção	52
4.5.2	<i>Tratamento fotocatalítico do corante</i>	52
4.5.2.1	Unidade Reacional	53
4.5.2.2	Metodologia do Teste de Degradação Fotocatalítica do Corante	53
4.5.3	<i>Eficiência do processo fotocatalítico</i>	54
4.5.3.1	Espectrofotometria UV-Vis.....	54
4.5.3.2	Carbono Orgânico Total – COT	54
4.5.3.3	Teste de Toxicidade: Artemia salina	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
5.1.1	<i>Análise Textural</i>	56
5.1.1.1	Catalisadores Suportados em zeólita - NaX e carvão ativado - CA	56
5.1.1.2	Isoterma de adsorção – dessorção de N ₂ dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidros ..	59
5.1.2	<i>Difração de Raios-X</i>	62
5.1.3	<i>Determinação da Acidez (DTP)</i>	66
5.1.4	<i>Ponto de carga nula (pH_{zpc})</i>	69
5.1.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	70
5.1.2	<i>Espectroscopia ao Infravermelho</i>	74
5.1.3	<i>Isoterma de Adsorção</i>	77
5.2	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	81
5.2.1	<i>Avaliação da remoção da cor do corante sintético com catalisadores suportados</i>	81
5.2.2	<i>Cinética da Reação Fotocatalítica</i>	86
5.2.3	<i>Avaliação da mineralização do corante</i>	91
5.2.4	<i>Avaliação da remoção da cor do corante sintético com catalisadores imobilizados em lâminas de vidro</i>	95
5.2.5	<i>Degradação do efluente têxtil</i>	97

5.2.6	<i>Avaliação da Toxicidade no efluente in natura</i>	101
6	CONCLUSÃO	106
	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	108
	ANEXOS	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE	12
FIGURA 2 - ESTRUTURA CRISTALINA: (A) ANATASE; (B) BROOKITE E (C) RUTILE	16
FIGURA 3 – ESTRUTURA DA ZEÓLITA X E Y	20
FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DOS TIPOS DE ISOTERMA.....	24
FIGURA 5 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE INDIGO UTILIZANDO 1 G.L ⁻¹ ZNO (□), TiO ₂ (●) E Nb ₂ O ₅ (▲)	30
FIGURA 6 - PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE NA PRESENÇA DE ZNO E TiO ₂ (ANATASE E RUTILE).....	31
FIGURA 7 – REATOR UTILIZADO PARA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA: (A) SUPORTE DE LÂMPADA; (B) REATOR DE QUARTZO; (C) LÂMPADA UV; (D) E (E) ENTRADA DE AR; (F) MEDIDOR DE VAZÃO; (G) PONTO DE AMOSTRAGEM; (H) INTERRUPTOR DE LÂMPADA; (I) BANHO FRIO; (J) PLACAS COM ZNO E (K) AGITADOR	35
FIGURA 8 – DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO RB 8 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	36
FIGURA 9 – DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO RB220 COM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	36
FIGURA 10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO 9%CA/ZNO.....	40
FIGURA 11 – ANÁLISE DE FTIR DO DB53 ADSORVIDO EM PASTILHAS DE KBR: (A) CA/ZNO; (B) CA/ZNO DEPOIS DA ADSORÇÃO DE DB53 E (C) CA/ZNO DEPOIS DA COMPLETA DEGRADAÇÃO DO DB53	41
FIGURA 12 – MUDANÇA RELATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE COM ILUMINAÇÃO UV FONTE: FU ET AL. (2004).....	43
FIGURA 13 – FOTO DOS SUPORTES CATALÍTICOS: (A) ZEÓLITA NAX E (B) CARVÃO ATIVO.....	46
FIGURA 14 - FOTO DOS CATALISADORES IMOBILIZADOS NAS LÂMINAS DE VIDRO E DISPOSTOS NO RECIPIENTE REACIONAL.....	48
FIGURA 15 – FOTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO 222 À CONCENTRAÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹ E 100 MG.L ⁻¹	51
FIGURA 16 – FOTOS DO BANHO TÉRMICO – LABORATÓRIO DE CATÁLISE DO DEQ	52
FIGURA 17 – UNIDADE REACIONAL – LABORATÓRIO DE CATÁLISE – DEQ	53
FIGURA 18 – FOTO DO NÁUPLIO: ARTEMIA SALINA	55
FIGURA 19 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ : (A) CARVÃO ATIVO E (B) ZEÓLITA NAX.....	58
FIGURA 20 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ DOS CATALISADORES SUPORTADO SEM NAX: (A) 5 E 10% DE Nb ₂ O ₅ (B) 5 E 10% DE ZNO.....	58
FIGURA 21 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM CA: (A) 5E 10% DE Nb ₂ O ₅ E (B) 5 E 10% DE ZNO	58
FIGURA 22 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO TiO ₂ SC	60
FIGURA 23 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS CATALISADORES: TiO ₂ A, TiO ₂ B E TiO ₂ C	61

FIGURA 24 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂ DO Nb ₂ O ₅ CALCINADO A 500 °C	61
FIGURA 25 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESORÇÃO DE N ₂ DO ZNO CALCINADO A 400°C.....	62
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 5 E 10% DE FASE ATIVA SUPPORTADO NA ZEÓLITA NAX.....	63
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ÓXIDO DE ZINCO COM 5 E 10% DE FASE ATIVA SUPPORTADO NA ZEÓLITA NAX	63
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 5 E 10% DE FASE ATIVA SUPPORTADO NO CARVÃO ATIVADO	64
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ÓXIDO DE ZINCO COM 5 E 10% DE FASE ATIVA SUPPORTADO NO CARVÃO ATIVADO	65
FIGURA 30 – DIFRATOGRAMA DO TiO ₂ SEM CALCINAR E CALCINADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	66
FIGURA 31 – PICO DE DESORÇÃO DE NH ₃ DO ÓXIDO DE ZINCO SUPPORTADO EM ZEÓLITA NAX (A) 5% DE FASE ATIVA, (B) 10% DE FASE ATIVA	68
FIGURA 32– PICO DE DESORÇÃO DE NH ₃ DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO SUPPORTADO EM ZEÓLITA NAX (A) 5% DE FASE ATIVA, (B) 10% DE FASE ATIVA	68
FIGURA 33 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA SUPERFÍCIE DA ZEÓLITA NAX (A) E CARVÃO ATIVO (B) AMPLIADAS A 500mm.....	71
FIGURA 34 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA SUPERFÍCIE DA ZEÓLITA NAX: (C) 5% Nb ₂ O ₅ ; (D) 5% ZNO; (E) 10% Nb ₂ O ₅ E (F) 10% ZNO	72
FIGURA 35 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVO: (G) 5% Nb ₂ O ₅ ; (H) 5% ZNO; (I) 10% Nb ₂ O ₅ E (J) 10% ZNO	73
FIGURA 36 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS FOTOCATALISADORES SUPPORTADOS UTILIZADOS NOS TESTES FOTOCATALÍTICOS COM SOLUÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹ DE CORANTE SINTÉTICO.....	74
FIGURA 37– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS FOTOCATALISADORES SUPPORTADOS UTILIZADOS NOS TESTES FOTOCATALÍTICOS COM SOLUÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹ DE CORANTE SINTÉTICO.....	75
FIGURA 38 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS FOTOCATALISADORES SUPPORTADOS UTILIZADOS NOS TESTES FOTOCATALÍTICOS COM SOLUÇÃO DE 100 MG.L ⁻¹ DE CORANTE SINTÉTICO.....	76
FIGURA 39– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS FOTOCATALISADORES SUPPORTADOS UTILIZADOS NOS TESTES FOTOCATALÍTICOS COM SOLUÇÃO DE 100 MG.L ⁻¹ DE CORANTE SINTÉTICO.....	76
FIGURA 40 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVO E ZEÓLITA NAX PUROS.....	77
FIGURA 41 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO Nb ₂ O ₅ E ZNO SUPPORTADOS EM ZEÓLITA E CARVÃO ATIVO COM 5% DE FASE ATIVA.....	79
FIGURA 42 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO Nb ₂ O ₅ E ZNO SUPPORTADOS EM ZEÓLITA E CARVÃO ATIVO, COM 10% DE FASE ATIVA.....	81
FIGURA 43 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE SINTÉTICO A 10 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO CATALISADORES SUPPORTADOS COM 5% DE FASE ATIVA	83
FIGURA 44 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE SINTÉTICO A 100 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO CATALISADORES SUPPORTADOS COM 5% DE FASE ATIVA	84

FIGURA 45 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE SINTÉTICO A 10 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO CATALISADORES SUPORTADOS COM 10% DE FASE ATIVA	84
FIGURA 46 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE SINTÉTICO A 100MG.L ⁻¹ EMPREGANDO CATALISADORES SUPORTADOS COM 10% DE FASE ATIVA	85
FIGURA 47 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM NAX E CA EM SOLUÇÃO DE CORANTE À 10 E 100 MG.L ⁻¹	86
FIGURA 48 - ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS COM 10 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO 10%NB ₂ O ₅ /NAX.....	91
FIGURA 49 – ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS COM 10 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO 5%ZNO/NAX	92
FIGURA 50 – ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS COM 10 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO 10%ZNO/NAX	92
FIGURA 51 – ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS COM 100 MG.L ⁻¹ EMPREGANDO 10%ZNO/NAX	93
FIGURA 52 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE COM CATALISADORES IMOBILIZADOS EM LÂMINAS DE VIDRO, COM CONCENTRAÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹	96
FIGURA 53 - DESCOLORAÇÃO DO CORANTE COM CATALISADORES IMOBILIZADOS EM LÂMINAS DE VIDRO, COM CONCENTRAÇÃO DE 100 MG.L ⁻¹	97
FIGURA 54 – VARREDURA DO EFLUENTE TÊXTIL <i>IN NATURA</i> APÓS TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM 10%NB ₂ O ₅ /NAX	98
FIGURA 55 - VARREDURA DO EFLUENTE <i>IN NATURA</i> APÓS TRATAMENTO COM 5% ZNO/NAX	99
FIGURA 56 - VARREDURA DO EFLUENTE <i>IN NATURA</i> APÓS TRATAMENTO COM 10%ZNO/NAX	99
FIGURA 57 - DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL DE LAVANDERIA.....	100
FIGURA 58- GRÁFICO ESTIMADO DA QUANTIDADE DE ARTEMIA <i>SALINA</i> VIVA E MORTA EM FUNÇÃO DE LOG DA CONCENTRAÇÃO DO DICROMATO DE POTÁSSIO.....	102
FIGURA 59 - GRÁFICO ESTIMADO A PARTIR DA QUANTIDADE DE ARTEMIA <i>SALINA</i> MORTA E VIVA EM FUNÇÃO DO LOG DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL <i>IN NATURA</i> SEM TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO.....	103
FIGURA 60 - GRÁFICO ESTIMADO DA QUANTIDADE DE ARTEMIA <i>SALINA</i> VIVA E MORTA EM FUNÇÃO DE LOG DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO COM 5%ZNO/NAX.....	103
FIGURA 61 - GRÁFICO ESTIMADO DA QUANTIDADE DE ARTEMIA <i>SALINA</i> VIVA E MORTA EM FUNÇÃO DE LOG DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO COM 10%ZNO/NAX.....	104
FIGURA 62 - GRÁFICO ESTIMADO DA QUANTIDADE DE ARTEMIA <i>SALINA</i> VIVOS E MORTOS EM FUNÇÃO DE LOG DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO COM 5% Nb ₂ O ₅ /NaX	105

Lista de Tabelas

TABELA 1 - ÁREA SUPERFICIAL, CRISTALINIDADE E VOLUME DE POROS.....	40
TABELA 2 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ PARA CATALISADORES SUPORTADOS	57
TABELA 3 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N ₂ PARA CATALISADORES IMOBILIZADOS	59
TABELA 4 – RESULTADO DA ANÁLISE DE DTP EM CATALISADORES SUPORTADOS.....	67
TABELA 5 – RESULTADOS DO PONTO DE CARGA NULA DOS CATALISADORES NÃO SUPORTADOS E SUPORTES PUROS.....	70
TABELA 6- RESULTADOS DO PONTO DE CARGA NULA DOS CATALISADORES SUPORTADOS.....	70
TABELA 7 – PARÂMETROS DO AJUSTE DE LANGMUIR DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO COM CATALISADORES COM 5% DE FASE ATIVA	78
TABELA 8 – PARÂMETROS DO AJUSTE DE LANGMUIR DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO COM CATALISADORES COM 10% DE FASE ATIVA	80
TABELA 9 – REMOÇÃO PERCENTUAL DE CORANTE AZUL REATIVO	82
TABELA 10 – CINÉTICA DE REAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DOS CATALISADORES COM 5% DE FASE ATIVA PARA SOLUÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹	89
TABELA 11 – CINÉTICA DE REAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DOS CATALISADORES COM 10% DE FASE ATIVA PARA SOLUÇÃO DE 10 MG.L ⁻¹	89
TABELA 12 – CINÉTICA DE REAÇÃO DE ORDEM ZERO DOS CATALISADORES DE 5% DE FASE ATIVA PARA SOLUÇÃO DE 100 MG.L ⁻¹	90
TABELA 13 – CINÉTICA DE REAÇÃO DE ORDEM ZERO DOS CATALISADORES DE 10% DE FASE ATIVA PARA SOLUÇÃO DE 100 MG.L ⁻¹	90
TABELA 14 – PORCENTAGEM DE MINERALIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE SINTÉTICO	94
TABELA 15 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DA COR COM CATALISADORES IMOBILIZADOS	96
TABELA 16 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DA COR EM EFLUENTE TÊXTIL <i>IN NATURA</i>	98
TABELA 17 - PORCENTAGEM DE MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL	100
TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO LETAL (CL ₅₀) DOS EFLUENTES TÊXTEIS APÓS OS TESTES FOTOCATALÍTICOS	101

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

As modificações ambientais, decorrentes do processo antrópico de ocupação de espaços e urbanização que ocorre em escala global, especialmente as que vêm acontecendo desde o século XIX, impõem taxas de degradação incompatíveis com a capacidade de absorção dos ecossistemas naturais, provocando a degradação dos recursos naturais.

As indústrias, de um modo geral, contribuem para a contaminação dos corpos hídricos. Em particular, as indústrias têxteis que consomem grande volume de água, pois para tratar 1 kg de fibra de algodão necessita-se de cerca de 80 a 100 L de água (KRITIKOS *et al.*, 2007), gerando grande quantidade de efluentes, os quais apresentam carga orgânica tóxica e coloração característica e são altamente persistentes à biodegradação e aos tratamentos convencionais. Os corantes sintéticos são geralmente resistentes à oxidação degradativa, pois são projetados para resistir aos processos químicos, biológicos e até mesmo luminosos que podem causar o desbotamento da coloração.

Neste contexto, os métodos de tratamento convencionais têm como principal desvantagem a necessidade de requererem outros métodos subsequentes para tratarem os resíduos gerados e amplo espaço territorial. O método de tratamento biológico, mesmo sendo um método ecologicamente correto, exige muito tempo para que o efluente alcance os padrões de qualidade exigidos pela legislação ambiental, não sendo efetivo na remoção de cor e na degradação de compostos tóxicos (MISHRA e TRIPATHY, 1993; PIERCE, 1994; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Devido ao fato dos corantes serem facilmente detectáveis, mesmo em pequenas concentrações ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$) (PIERCE, 1994) e, em se tratando de corantes reativos, a concentração limite detectável é ainda menor ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), o desenvolvimento de novos métodos de tratamento tornou-se necessário (MISHRA e TRIPATHY, 1993). Dentre os métodos alternativos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo

largamente estudados, pois visam mineralizar os poluentes, ou seja, convertê-los em CO_2 , H_2O e ácidos minerais como HCl .

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 (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea é a mais utilizada por ser um método de descontaminação efetivo e sustentável, além de partir do princípio da química verde (PRADO, 2003). O processo fotocatalítico envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. O potencial energético tem que ser suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet\text{OH}$, a partir de moléculas de água e grupos OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor e da quebra de moléculas de H_2O_2 adicionadas ao efluente ou formadas a partir dos radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), os quais podem oxidar as moléculas do poluente. Sua eficiência compete entre o processo em que o elétron é retirado da banda de valência do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

TiO_2 tem sido o semicondutor mais estudado na fotocatalise por possuir um *band gap* entre 3,1 e 3,2 eV, dependendo da fase cristalina, ser ativado por energia luminosa UV-Vis, ser fotoquimicamente estável e não tóxico (KUO e HO, 2001). Tem sido empregado em suspensão ou imobilizado (FERNANDES-MACHADO SANTANA, 2008; PARE *et al.*, 2008 e SOUZA, 2010) para remover poluentes em soluções aquosas. Como alternativa para o dióxido de titânio, alguns pesquisadores têm estudado a atuação do óxido de zinco e do pentóxido de nióbio como fotocatalisadores (RAJESHWAR *et al.*, 2008; FERNANDES-MACHADO e SANTANA, 2008, SOUZA, 2010), os quais possuem o *band gap* similar ao do TiO_2 . 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, a aplicação prática de dióxido de titânio em meio aquoso é limitado, porque na maioria dos trabalhos, os investigadores trabalham com partículas muito pequenas de semicondutores, que são difíceis de filtrar e recuperar. Portanto, pesquisas recentes têm sido direcionadas para a imobilização do semicondutor em uma matriz de apoio adequada (SOBANA e SWAMINATHAN, 2007a; SOBANA *et al.*, 2008; SANTANA *et al.*, 2010).

Segundo Petkowicz (2009), uma alternativa para aproveitar as vantagens do sistema em suspensão, sem grandes perdas de atividade fotocatalítica, é utilizar óxidos catalíticos em uma matriz, tais como: zeólita, sílica, argilas naturais, cerâmicas entre outros.

Neste trabalho, foi avaliada a eficiência de diferentes fotocatalisadores na degradação fotocatalítica de solução sintética do corante Azul Reativo BF 222 a 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} e de efluente industrial de lavanderia.

O corante Azul Reativo foi escolhido por representar cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis, tendo função azo que se caracteriza pelo grupo $-\text{N}=\text{N}-$ ligado a anéis aromáticos e um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com diversos grupos, tais como amino, hidroxila e tióis presentes nas fibras (MALPASS *et al.*, 2007; CASTANHO *et al.*, 2006). O efluente têxtil descartado no corpo d'água sem qualquer tipo de tratamento possui elevada coloração, cuja concentração varia entre 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} de corante, ditada pelas tendências da moda mundial e uma substancial carga de compostos orgânicos e metais pesados (ALLÉGRE *et al.*, 2006).

Foram utilizados como fotocatalisadores, 5% e 10% (m/m) de Nb_2O_5 e ZnO suportados em carvão ativo (CA) e zeólita NaX e Nb_2O_5 , ZnO e TiO_2 imobilizados em lâminas de vidros. Os catalisadores suportados e imobilizados foram caracterizados por análise textural, difração de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, dessorção à temperatura programada de amônia, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga nula e avaliados quanto à capacidade máxima de adsorção (Isoterma de Langmuir) e à eficiência fotocatalítica na descoloração (espectrofotometria UV-Vis, carbono orgânico total e toxicidade por *Artemia salina*) do corante Azul Reativo BF.

Os catalisadores ZnO e TiO₂ são frequentemente utilizados no tratamento fotocatalítico de corantes, em suspensão e/ou imobilizados. Já o Nb₂O₅ muito raramente é citado na literatura como fotocatalisador. Daí, o interesse em desenvolver novos catalisadores e métodos de impregnação que sejam altamente eficientes no processo fotocatalítico.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Efluentes Têxteis

As indústrias têxteis apresentam um especial destaque devido à geração de um grande volume de efluentes, os quais, quando não tratados corretamente, podem causar problemas ambientais irreversíveis devido à contaminação dos recursos hídricos.

O efluente têxtil possui como característica marcante uma intensa coloração que além de ser desagradável esteticamente impede a penetração de luz no meio aquático inibindo o processo de fotossíntese das plantas, acarretando até mesmo a destruição da flora e fauna aquáticas (ARMAGAN *et al.*, 2004). Também possui, em sua composição, compostos orgânicos e metais pesados acima do nível permitido pela legislação ambiental, podendo ocasionar mutações em espécies aquáticas e a geração de compostos carcinogênicos (HOLME, 1984; BOOTH *et al.*, 1985; KUNZ *et al.*, 2002).

A produção mundial de corantes e pigmentos está estimada entre 750.000 e 800.000 t/ano (HOLME, 1984; BOOTH *et al.*, 1985) e cerca de 26.500 t/ano são consumidas no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002). Desta quantidade, aproximadamente 12% dos corantes são perdidos durante o processo de beneficiamento.

O beneficiamento têxtil é a transformação do tecido quanto à aparência, à capacidade de absorção de água, ao aumento de resistência entre outras características necessárias que aprimorem a qualidade do tecido (ALCÂNTARA e DALTIM, 1995).

O processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis é denominado de tingimento, que tem como objetivo modificar a cor do substrato têxtil com corantes e pigmentos (o pigmento difere do corante por não apresentar afinidade química ou física com a fibra). De acordo com Alcântara e Daltin (1995), o tingimento deve atender às seguintes características:

- Afinidade – O corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento;

- Equalização – a cor aplicada deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil;
- Resistência (solidez) – resistir aos agentes desencadeadores do desbotamento, como a lavagem, o suor, água clorada, luz, etc.;
- Economia – o tingimento deve ter todas as características anteriores sem ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corante, produtos auxiliares e tempo de realização.

O processo de tingir o tecido compreende três etapas: montagem, fixação e tratamento final. São processos em que utilizam-se de grandes quantidades de água. Na fase da montagem, o tecido fica por longo tempo imerso na solução de corante até a sua impregnação no tecido; em seguida ocorre a fixação do corante ao tecido por efeito de temperatura; a última etapa, tratamento final, consiste no processo de lavagem do tecido retirando o excesso de corante não fixado ao tecido. No tratamento final, é utilizada água quente com detergente para eliminar o corante não impregnado e, em seguida, é enxaguado em banhos correntes (ALCÂNTARA e DALTIM, 1995).

Pode-se ainda citar, como complementar ao tingimento, a atividade da lavanderia que consiste em fazer o acabamento final das peças de tecidos já beneficiadas, gerando mais resíduos. Para a realização destes processos são utilizados alguns produtos auxiliares de tingimento, que apresentam em suas formulações tensoativos, ou seja, substâncias que alteram a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos. Dependendo da combinação dos tensoativos, obtém-se uma ação específica com diferentes aplicações.

Os aditivos mais empregados pelas lavanderias no tingimento e acabamento de artigos são: ácidos, tais como sulfúrico e acético; álcalis como soda cáustica, e barrilha; sais como sulfato de sódio e cloreto de sódio; oxidantes como água oxigenada e hipoclorito de sódio; redutores como hidrossulfito de sódio; corantes reativos e sulfurosos (SALEM *et al.*, 2005). Ao término de cada um dos processos, tais produtos químicos são descartados no banho e seguem para a estação de tratamento de efluentes da empresa.

2.2 Corantes

Os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes. Podendo ser classificados entre pigmentos e corantes, que diferem pelo tamanho de partículas e pela solubilidade no meio em que são inseridos. Os pigmentos possuem tamanhos de partículas maiores e são insolúveis em água. Os corantes não são abrasivos e mostram alta capacidade de absorção luminosa (FELISBERTI e SARON, 2006).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o método pelo qual eles são fixados à fibra ou de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a forma de fixação das moléculas do corante envolve quatro tipos de interações:

- Interação Iônica – tingimento baseado em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilato presentes nas fibras e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa;
- Interação de van der Waals – tingimento baseado em interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são agarradas firmemente sobre as fibras por processo de afinidades, sem formar uma ligação;
- Interação de Hidrogênio – interação proveniente das ligações entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados nos corantes e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra;
- Interação Covalente – interação proveniente da formação de uma ligação covalente entre a molécula de corante contendo grupos reativos (eletrofílicos) e resíduos nucleofílicos da fibra.

Segundo Alcântara e Daltin (1995), os principais grupos de corantes são classificados como:

- Corantes diretos ou substantivos – Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) por meio de interações de van der Waals. A

afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos;

- Corantes ácidos – são corantes solúveis em água, que tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas. O corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. O tingimento com esta classe de corante é feito em banho aquoso, contendo o corante ácido e um sal;
- Corantes básicos – são solúveis em solução aquosa acidulada, tingindo a lã, o acrílico e a seda natural. Tais corantes são mais utilizados sob forma quimicamente modificada para tingir outros tipos de fibras;
- Corantes azóicos – são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento a partir da aplicação de dois compostos: naftol e uma base insolúvel em água, que é solubilizada por meio de nitrito de sódio e ácido clorídrico, tornando-se assim uma base diazotada;
- Corantes à cuba – é uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. A partir da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, se transformam em leuco derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. Também são chamados de corantes à tina e de redução;
- Corantes ao enxofre – sua aplicação deve ser após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio, se tornando solúveis em água. Cabe salientar que este corante tem sido cada vez menos utilizado por apresentar resíduos altamente poluentes;

- Corantes dispersos – são corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão. 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;
- Corantes reativos – são solúveis em água e reagem com algumas fibras têxteis, formando uma ligação do tipo covalente. É a classe de corante mais utilizada hoje em dia. Apresentam melhores propriedades de solidez do que a classe de Corante Direto e favorecem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes.

2.2.1 *Corantes reativos*

São corantes que conduzem à formação de fortes ligações com a fibra, apresentando uma boa solidez. Os corantes reativos são os mais utilizados devido à obtenção de coloração com brilho excepcional, boa equalização e excelente solidez.

Os corantes reativos são amplamente utilizados no processo de tingimento na indústria têxtil, e cerca de 20-40% dos corantes são descartados nos efluentes (OZDEMIR *et al.*, 2004). Um grande grupo de corantes reativos é composto por grupos azos, que se caracterizam pelo grupo $-N=N-$ ligado a anéis aromáticos.

A cor característica dos corantes é explicada como consequência da presença de grupos cromóforos. Os corantes são compostos aromáticos e suas estruturas apresentam anéis benzênicos, cujos sistemas de insaturação alternados são responsáveis pela absorção de radiação eletromagnética em vários comprimentos de onda, que lhe conferem a capacidade de obter coloração.

Os grupos reativos mais importantes em ordem crescente de reatividade são: Tri-cloro-primidina; Mono-cloro-triazina; Vinil-sulfônico. Um exemplo típico de corante reativo é o grupo sulfato-etilsulfônico. Este grupo, na presença de um álcali, transforma-se em um grupo vinil-sulfônico, aumentando a solubilidade do corante em água. O grupo vinil-sulfônico é responsável pela afinidade, pois em alta temperatura forma

ligações éter que proporciona alta estabilidade da cor (ALCÂNTARA e DALTIM, 1995).

Muitas pesquisas sobre tratamento de efluentes têm tratado basicamente sobre a eliminação do corante reativo por este ser um dos mais problemáticos, essencialmente por três razões (AL-DEGS *et al.*, 2008):

1 - O corante reativo representa cerca de 20-30% do mercado total de corantes;

2 - Uma grande fração de corante reativo, entre 10 e 50%, é descartada durante o processo e baixas concentrações (aproximadamente 0,6 a 0,8 g.dm⁻³) de corante reativo podem ser detectadas em efluentes de tinturarias;

3 - Os tratamentos convencionais, comumente utilizados em plantas industriais têxteis, que dependem da adsorção e biodegradação aeróbia, apresentam baixa eficiência na remoção da cor e na degradação de outros componentes presentes.

2.3 A Fotocatálise e a Química Verde

Atualmente, o mundo está tendo o consenso sobre a preservação ambiental e novas tecnologias promovendo a produção limpa que visam o bem comum a todos. A química verde, também conhecida como química limpa, promove a produção limpa (com pouco resíduo) juntamente com a responsabilidade empresarial e social.

No Brasil, a comunidade química já começa a reconhecer a filosofia da química verde como sendo uma das importantes estratégias para a minimização dos problemas ambientais.

As iniciativas da química verde englobam todas as áreas da ciência, considerando sempre os princípios fundamentais de sustentabilidade. Este procedimento implica em várias mudanças, tais como: o uso de reagentes inócuos, alternativos e renováveis com o objetivo de diminuir os reagentes tóxicos e não biodegradáveis no ambiente; a minimização do consumo de energia; o melhoramento de técnicas alternativas para o tratamento e/ou desenvolvimento de produtos desejáveis de forma mais eficiente através da catálise heterogênea, biossíntese, biocatálise, etc.

De acordo com Prado (2003), na catálise heterogênea, a preparação de catalisadores sólidos permite sua aplicação nas reações com a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser reciclado.

Catalisadores suportados em matrizes sólidas apresentam maior estabilidade térmica e química, possuem alta aplicabilidade nos processos reacionais e até mesmo na remoção dos contaminantes desejados em efluentes e apresentam alta área superficial com o objetivo da acessibilidade dos sítios ativos destes materiais para que a catálise seja eficaz (MACQUARRIE, 2009).

Segundo Baracuhy (2007), a fotocatalise heterogênea tem sua procedência na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a serem desenvolvidas para a produção de combustível a partir de materiais mais baratos, visando a transformação da energia solar em química. O primeiro relato foi de um trabalho de Fujishima e Honda em 1972 que desenvolveram uma pesquisa descrevendo a oxidação da água em suspensão com TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então começaram as descobertas e entendimento de processos de fotocatalise.

Nos últimos anos, a oxidação fotocatalítica heterogênea por TiO_2 e luz UV tem se destacado como sendo um caminho promissor para a degradação de poluentes orgânicos persistentes, gerando substâncias mais biodegradáveis e menos tóxicas (OLLER *et al.*, 2006).

No processo de fotocatalise heterogênea ocorre geração *in-situ* de radicais hidroxilas sob condições ambiente que são capazes de converter compostos orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis em produtos finais relativamente inócuos como CO_2 e H_2O . Este processo rege as ações combinadas de um semicondutor, o fotocatalisador, e radiação luminosa, sendo o fotocatalisador ativado por radiação UV-Vis ou solar (GOSLICH *et al.*, 1997; AHMED *et al.*, 2010).

2.4 Princípio da fotocatalise

No processo de oxidação fotocatalítica, os poluentes orgânicos são destruídos na presença de fotocatalisadores (TiO_2 , ZnO , etc.), fonte de energia luminosa, e um agente oxidante, como o oxigênio ou ar. A Figura 1 ilustra o mecanismo de fotocatalise utilizando o dióxido de titânio, TiO_2 . Apenas os fótons com energia igual ou superior à energia do “*band gap*” podem resultar na excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A irradiação na superfície do fotocatalisador com energia suficiente leva à formação de uma lacuna positiva na banda de valência e um elétron na banda de condução. A lacuna positiva oxida o poluente produzindo radicais livres $\bullet\text{OH}$, enquanto o elétron da banda de condução reduz o oxigênio adsorvido sobre o catalisador (AHMED *et al.*, 2010).

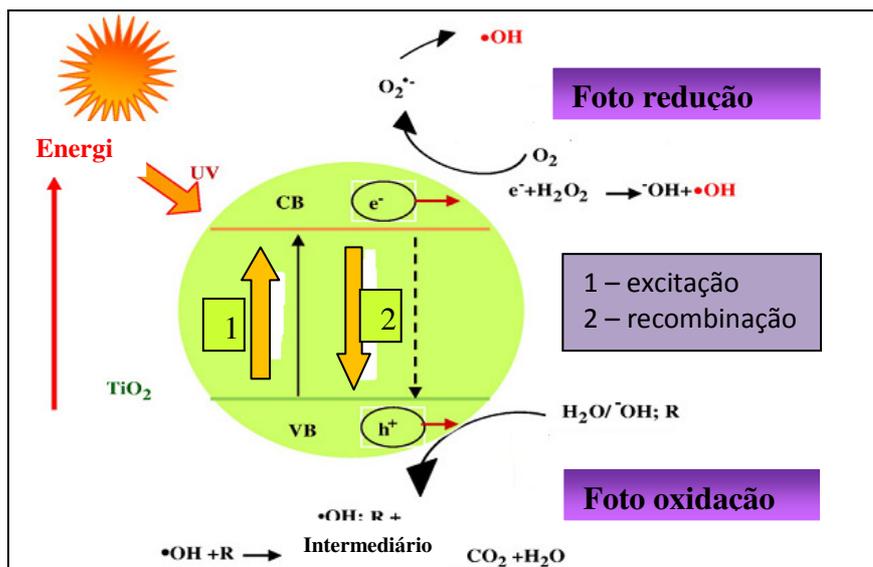
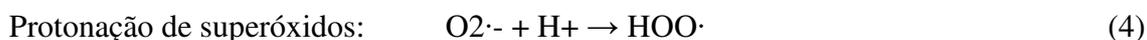
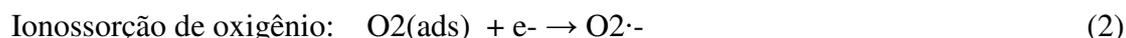
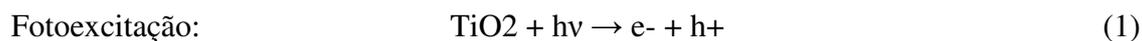


Figura 1 - Representação esquemática do princípio da fotocatalise
Fonte: AHMED *et al.*, 2010

A reação fotocatalítica se inicia quando um elétron fotoexcitado de um fotocatalisador é promovido a uma camada de maior energia. Para isso absorve um fóton de energia $h\nu$, deixando uma vacância (lacuna) na camada que antes ocupava. Assim simultaneamente, o par elétron-lacuna é formado. As seguintes reações em cadeia são comumente postuladas:



O radical hidroperoxila formado segundo reação da equação (4) também tem propriedade sequestrante, como o O_2 , prolongando duplamente a existência da fotolacuna:



Tanto a oxidação quanto a redução podem ter lugar na superfície do fotocatalisador fotoexcitado. A recombinação entre o elétron e a lacuna ocorre a menos que oxigênio esteja disponível para capturar elétrons formando superóxidos (O_2), sua forma protonada o radical hidroperoxila (HO_2^{\cdot}), e subsequentemente o H_2O_2 (GAYA e ABDULLAB, 2008).

2.4.1 Influência dos parâmetros reacionais

Existem alguns parâmetros experimentais que regem o processo de fotocatalise heterogênea independente do semicondutor empregado como fotocatalisador. Estes parâmetros influenciam, de forma decisiva, a eficiência na mineralização dos compostos orgânicos poluentes. A concentração inicial, a quantidade de catalisador empregado, a incidência de radiação luminosa, e a temperatura estão entre os principais parâmetros e serão brevemente discutidas neste item.

2.4.1.1 Concentração inicial do corante

É importante avaliar tanto o mecanismo como a aplicação do estudo da dependência da velocidade de reação fotocatalítica com a concentração inicial do corante. É geralmente observado que a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de corante até certo nível, após este valor ótimo o aumento da concentração de corante diminui a taxa de degradação do corante (SAQUIB e MUNEER, 2003).

2.4.1.2 Efeito da carga de catalisadores

Para diversas configurações de reatores, a velocidade inicial de reação é diretamente proporcional à concentração do catalisador, indicando um regime heterogêneo. Entretanto, foi observado que após certo nível de concentração, a velocidade de reação diminui e se torna inversamente proporcional à concentração de catalisador. A grande quantidade de catalisador dificulta a penetração de luz e somente os catalisadores que estiverem próximos da superfície conseguem ser excitados pela radiação.

Segundo Lambropoulou (2008), estudos relatam que a velocidade de degradação é acentuada para concentrações acima de 400-500 mg.L⁻¹ de TiO₂. Apenas um leve aumento ou mesmo uma diminuição foi observado para concentrações acima de 2000 mg.L⁻¹. Isso pode ser explicado em termos da disponibilidade de sítios ativos na superfície do TiO₂ e da penetração de luz na suspensão. A disponibilidade de sítios ativos aumenta com a concentração de catalisador na suspensão, mas a penetração de luz, e conseqüentemente, o volume foto ativo da suspensão, é reduzida. A diminuição da porcentagem de degradação a altas concentrações de catalisadores pode ser devida à desativação de moléculas ativas pela colisão com moléculas em estado estável.

2.4.1.3 Efeito do pH

De acordo com Gouvêa (2000), o pH desempenha um importante papel nas características de águas têxteis e no mecanismo de reação que podem contribuir para a

degradação do corante, a saber, ataque do radical hidroxila, oxidação direta por lacuna positiva e redução direta por elétron na banda de condução.

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

A velocidade de degradação de alguns corantes AZOs aumenta com a diminuição do pH. Em $\text{pH} < 7,0$, uma forte adsorção do corante nas partículas de TiO_2 é observada como um resultado da atração eletrostática do TiO_2 positivamente carregado com o corante. (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

2.4.1.4 Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação

Herrmann (1999) relatou estudos realizados sobre o efeito da intensidade da luz e da ordem cinética na reação catalítica, e evidenciou 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.

A reação fotocatalítica somente ocorre quando a energia luminosa é incidida sobre o semicondutor provocando a excitação dos elétrons. Esta excitação ocorre quando a energia luminosa é igual ou maior que a energia do *band gap* do catalisador, portanto ela é fortemente dependente da intensidade da luz. Esta variável determina a conversão de poluentes e a eficiência global de degradação. A dependência da taxa de degradação de poluentes com a intensidade da luz tem sido estudada em numerosas investigações para vários poluentes orgânicos (AHMED *et al.*, 2010).

2.4.1.5 Efeito da temperatura

A descoloração do corante tende a aumentar com o aumento da temperatura da reação, pois ajuda a reação a competir mais eficientemente com a recombinação elétron-

lacuna. Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não requerem calor, a energia de ativação real (E_t) é nula, enquanto que a energia de ativação aparente (E_a) é frequentemente muito pequena (poucos $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) na faixa de temperatura média de 20-80°C, como consequência a temperatura ótima para a reação está compreendida neste intervalo (HERRMANN, 1999).

2.5 Fotocatalisadores

Diversos óxidos, como TiO_2 , CdS , ZnO , Nb_2O_5 , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 , podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução intercedidos pela luz, devido à sua estrutura eletrônica. No entanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfatória, como por exemplo, o CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando é irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre (PIRKANNEEMI e SILLANPÄÄ, 2002).

Uma grande variedade de classes de compostos tóxicos são passíveis de degradação por fotocatalise heterogênea. Entre os óxidos, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido a suas propriedades peculiares: não tóxico, fotoestável, resistente à corrosão luminosa e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo e pode ser ativado até mesmo pela irradiação solar.

O TiO_2 pode se apresentar em três formas distintas: anatase, rutilo e brookite, conforme ilustrado na Figura 2.

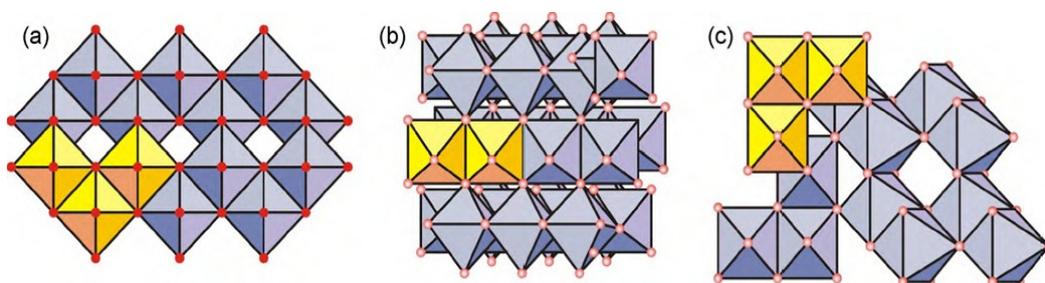


Figura 2 - Estrutura Cristalina: (a) Anatase; (b) Brookite e (C) Rutilo

Fonte: KHATAEE e KASIRI (2010)

As fases cristalinas do TiO_2 , anatase e rutilo, promovem reações fotocatalíticas e a eficiência destas fases depende do estado cristalino, das propriedades texturais, como área superficial e tamanho das partículas, e da energia do *band gap*: 3,2 eV para a fase anatase e 3,1 eV para a rutilo. A fase rutilo é termodinamicamente mais estável, a anatase é metaestável e a brookite é formada em condições hidrotérmicas (não apresenta atividade fotocatalítica). Rutilo pode absorver comprimentos de onda próximos ao visível, um espectro mais amplo que a anatase, o que certamente poderia assumir como sendo o catalisador ideal. Contudo, na realidade a fase anatase apresenta uma taxa de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ mais alta que a formação na rutilo. Isto se deve ao fato da fase rutilo não ser capaz de adsorver O_2 , e conseqüentemente, a recombinação do par elétron-lacuna é muito elevada (FOX e DULAY, 1993). Outros autores atribuem a maior atividade fotocatalítica da anatase por ter sua banda de condução mais negativa que a da rutilo, e por esse motivo, o poder redutor da anatase é superior ao da rutilo (LITTER, 1999).

ZnO e Nb_2O_5 são óxidos semicondutores com propriedades semelhantes ao TiO_2 que vem sendo testados como alternativa ao mesmo, podendo inclusive possuir atividade superior ao TiO_2 .

ZnO é um fotocatalisador com energia de *band gap* de 3,2 eV, igual à energia do TiO_2 na fase anatase, o que o torna um óxido com alta atividade fotocatalítica e eficiente na degradação de compostos tóxicos sob luz solar direta. Além disso, o ZnO é abundante na natureza, não perigoso e não oneroso (HILAL *et al.*, 2010). Muitos pesquisadores têm explorado melhor a capacidade fotocatalítica do ZnO devido a seu desempenho na fotodegradação, sob radiação UV, de moléculas orgânicas em meio ácido e básico (YASSITEPE *et al.*, 2008). Segundo Sobana e Swaminathan (2007b), o óxido de zinco apresenta uma melhor eficiência do que o TiO_2 na degradação fotocatalítica de alguns corantes, em solução aquosa.

Nb_2O_5 também é considerado como fotocatalisador, possui energia de *band gap* de 3,3 eV, similar à do TiO_2 . Apresenta características típicas como sendo um hidrocolóide que não é estável. Devido ao seu caráter ácido, este óxido é comumente utilizado como catalisador em diversas reações tais como: desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação e reações de oxidação.

No entanto, a aplicação do Nb_2O_5 na degradação fotocatalítica de contaminantes é pouco explorada na literatura (PRADO *et al.*, 2008).

2.6 Suportes Catalíticos

Devido ao custo das operações de recuperação e às possíveis perdas de fotocatalisadores em suspensão, têm-se estudado métodos de imobilização e impregnação em suportes. A recuperação e a reutilização dos catalisadores em reações de degradação é um dos princípios da química verde.

O suporte catalítico confere ao fotocatalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo. Em algumas situações, o uso de partículas em suspensão destes óxidos é restringido. Desta forma, catalisadores estão sendo impregnados em diferentes suportes para aplicações práticas, incluindo como suportes: lâminas e esferas de vidro e sílica, entre outros (PRADO *et al.*, 2008). Também tem sido proposta a utilização de zeólitas (CHATTI *et al.*, 2007) e de carvão ativo (HILAL *et al.*, 2010) que podem acomodar fotocatalisadores dentro de seus poros.

A seleção do suporte catalítico está baseada em uma série de características desejáveis: inerte, estabilidade em reação, condições de regeneração, propriedades mecânicas adequadas, área superficial, porosidade e natureza química (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

2.6.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonoso que é submetido a reações com gases e, podendo haver adição de produtos químicos ou não, tais como: ácido fosfórico ou cloreto de zinco, durante e depois da carbonização para aumentar sua porosidade. Possui uma elevada capacidade de adsorção, por isso ainda é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos e pode ser preparado a partir de uma larga gama de precursores, como carvão mineral, madeira, ossos, etc.

Sua estrutura é formada por um conjunto irregular de camadas de carbono, cujo espaçamento constitui a porosidade. Esta é a característica mais importante do carvão, pois sua estrutura porosa é interna e acessível à reação de adsorção. Os tamanhos dos poros variam desde 2,0 nm até 50 nm e a área superficial pode atingir $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, a área superficial e o volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

Este sólido apresenta resistência mecânica e térmica, pode ser regenerado, tornando-o potencialmente atrativo para diversas aplicações como: suporte catalítico, em células a combustíveis, eletroquímica e em processos de adsorção.

2.6.2 Zeólitas

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores. 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).

Em particular, as zeólitas tipo X e Y (faujasita sintética), Figura 3, são encontradas em uma ampla aplicação comercial, devido à estabilidade da estrutura cristalina e grande volume de poros. Estas zeólitas têm estruturas idênticas, entretanto a zeólita X contém mais alumínio do que a zeólita Y (razão $\text{Si}/\text{Al} < 1,25$). Por este motivo, a zeólita tipo X contém mais cátions de compensação. O tipo de cátion influencia o campo elétrico dentro dos poros, bem como no volume de poros disponíveis, e fornece meios convenientes para o ajuste das propriedades de adsorção dos materiais porosos (BRECK, 1984). Sabe-se que os cátions são preferencialmente sítios de adsorção, especialmente importantes para interagir com moléculas polares ou facilmente polarizáveis, também pode ocorrer alteração na adsorção de moléculas apolares devido

à indução eletrostática dependendo do tipo de cátion presente na estrutura (WALTON *et al.*, 2006).

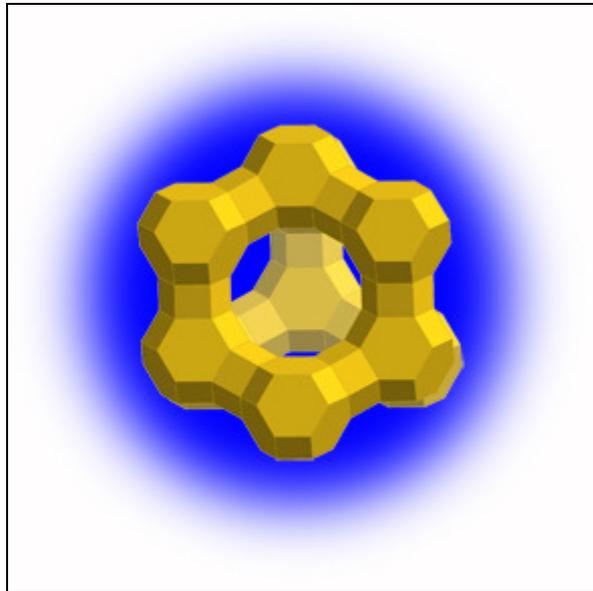


Figura 3 – Estrutura da zeólita X e Y
Fonte: WWW.iza-online.org

As zeólitas são fortes candidatas a suportes catalíticos, devido às suas características peculiares, tais como: estabilidade, elevada área superficial e o mais importante, a regularidade de sua estrutura de poros, o que confere ao catalisador suportado porosidade e resistência mecânica. Além de outras vantagens, como a capacidade de isolar a fase ativa nos poros e assim evitar aglomeração, que reduziria enormemente a área superficial efetiva do catalisador (BAILE *et al.*, 2008).

2.7 Adsorção

A adsorção é um processo de separação pelo qual certos componentes de uma fase fluida são atraídos para a superfície do adsorvente sólido, anexado de forma física através de ligações (EL QADA *et al.*, 2008).

Em geral, devido à interação entre o reagente e a superfície do adsorvente, o fenômeno de adsorção pode ser classificado em adsorção física e química, dependendo

das forças envolvidas. A adsorção resulta das forças atrativas não compensadas na superfície, da energia cinética e da energia de interação. É a primeira etapa da reação fotocatalítica, que permite o enfraquecimento das ligações de moléculas e facilitando a degradação dos poluentes.

O estudo sobre o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato no processo de adsorção baseia-se na apresentação de parâmetros experimentais determinados a partir de isotermas de adsorção.

2.7.1 Adsorção física e química

A adsorção física ou fisissorção é o resultado de forças de interação não específicas entre moléculas de adsorvente e adsorvato maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Este processo envolve forças de van der Waals e o processo pode ser reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes e o adsorvato ser reciclado com uma concentração superior à do efluente antes do tratamento. O calor de adsorção é geralmente baixo (2 a 6 kcal.mol⁻¹). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química.

Já a adsorção química ou quimissorção envolve ligações semelhantes às químicas, há troca ou compartilhamento de elétrons entre ambos. O adsorvato é fortemente fixado à superfície do adsorvente, o calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (acima de 20 kcal.mol⁻¹). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. A adsorção química acontece somente em uma única camada, monocamada, e é um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato (CIOLA, 1981).

2.7.2 Fatores que influenciam na adsorção

De acordo com Mellah e Checrouche (1997), citados por Barros (2001), os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são:

- **Velocidade de agitação:** melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, o que diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa;
- **Relação sólido-líquido:** quanto mais fraca a relação sólido-líquido melhor a taxa de adsorção;
- **Tamanho das partículas:** quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção;
- **Concentração inicial:** a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;
- **Ionização:** geralmente são adversos à adsorção por sólidos hidrofóbicos, materiais altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos, enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo;
- **Natureza do adsorvente:** a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional;
- **Solubilidade:** grupo polar geralmente diminui a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com água;
- **Área superficial:** quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade de metal adsorvido;
- **Temperatura:** a adsorção é geralmente exotérmica. Na maioria dos sistemas, um aumento na temperatura implica na diminuição da quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com o aumento da temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção;

- **Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido poroso:** são fatores que interferem no grau de adsorção.

2.7.3 *Cinética de adsorção*

Quando se quer avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes, o estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema relevância. Ciola (1981) relatou o mecanismo de adsorção de metais em sólidos porosos nas seguintes etapas:

- Difusão dos íons da fase líquida para a superfície externa do adsorvente;
- Adsorção dos íons metálicos na superfície externa;
- Migração dos íons no poro;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas acima.

2.7.4 *Isoterma de adsorção*

Basicamente o estudo de adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade de adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e avaliada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se a isoterma de adsorção.

De acordo com McCabe *et al.*(1993), em função de uma série de propriedades do sistema e do adsorvente, a isoterma de adsorção pode assumir formas características que evidenciam tais propriedades. A Figura 4 ilustra as isotermas de adsorção para líquidos.

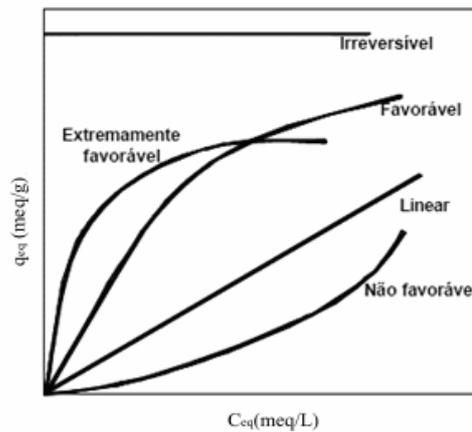


Figura 4 – Ilustração dos tipos de Isoterma
Fonte: McCabe *et al*, 1993

Com respeito à afinidade entre adsorvente e adsorvato as isoterma podem ser classificadas, segundo McCabe (1993) como favoráveis ou não. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isoterma convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de adsorvato relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações de fluidos. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração até valor muito baixo. A isoterma que é convexa para baixo é chamada desfavorável porque carga de adsorvato relativamente baixa nos sólidos é obtida e também por conduzir a zonas de transferência de massa relativamente longas no leito.

As isoterma podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida. Nos estudos de adsorção, os modelos de isoterma mais utilizados são: Langmuir e Freundlich.

2.7.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume as seguintes hipóteses:

- Um sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinada espécie;

- Todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;
- A adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- Cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida.

Esta isoterma é válida somente para a adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. É o modelo mais simples das isotermas de adsorção, devido à sua facilidade de obtenção e conveniência na determinação da capacidade máxima de adsorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

O modelo de Langmuir é dado por:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \times K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$$

(7)

Em que:

q_{eq} é a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

C_{eq} é a concentração de adsorvato em solução não adsorvida em equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$);

q_{max} é a quantidade máxima adsorvida de adsorvato por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície ($mg \cdot g^{-1}$);

K é a constante de equilíbrio (L de solução/mg de adsorvato) e está relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

Quando os dados experimentais não se ajustam ao modelo de Langmuir, considera-se inicialmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, pode-se também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (HAMEED e DAUD, 2008).

2.7.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseado no processo de adsorção. Esta isoterma é adequada para grande superfície heterogênea. A aplicação de Freundlich sugere que a energia de sorção decresce exponencialmente após a completa sorção dos centros ativos de um adsorvente (HAMEED e DAUD, 2008).

A isoterma é expressa pela seguinte equação:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^m \quad (8)$$

Em que:

K_F é a constante relacionada à capacidade do adsorvente;

m é a capacidade relacionada à intensidade de adsorção;

C_{eq} é a concentração em solução de adsorvato não adsorvido em equilíbrio, (mg.L^{-1});

q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio, (mg.L^{-1}).

As constantes K e m são indicativas da extensão de adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. Quando $m < 1$, a isoterma é fortemente favorável à remoção do composto em solução em fase líquida.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil

O que é preocupante no lançamento de efluentes têxteis em meio aquoso é basicamente sua composição química tóxica e sua coloração característica, altamente persistente à biodegradação e ao tratamento convencional. Com isso, vários métodos de tratamento têm sido utilizados para a remoção de corantes, tais como, adsorção, precipitação, coagulação, eletrocoagulação, reagente de fenton e combinações desses processos.

Os pesquisadores Al-Degs *et al.* (2009) e Al-Ghouti *et al.* (2003) descreveram as técnicas de adsorção, que têm como princípio, a remoção da cor por meio de diversos adsorventes: carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivado de celulose, entre outros. Ressaltam que, o método de adsorção é um processo lento e oferece baixo custo comparado aos métodos de tratamento mais avançados.

Também tem sido proposto o uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa). Esta técnica permite o tratamento de grandes volumes de efluentes de modo rápido e satisfatório. No entanto, o custo operacional é alto (KONDRU *et al.*, 2009).

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. Entretanto, os pesquisadores Harrelkas *et al.* (2009) concluíram 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. Isso pode ser considerado uma desvantagem segundo o conceito de química verde.

O método mais utilizado para tratar o efluente têxtil é o método de biodegradabilidade sob condições aeróbias e anaeróbias, mas o processo é muito lento e comumente ocorrem falhas, devido à composição química dos corantes sintéticos, que

na sua grande maioria são xenobióticos, isto é, os microorganismos do sistema aquático podem não degradar o corante por não possuírem enzimas específicas (KONDRU *et al.*, 2009).

A complexidade e a dificuldade para o tratamento de efluentes têxteis de um modo geral têm objetivado a busca de novas metodologias para o tratamento destes. Nos últimos anos, vários Processos de Oxidação Avançada (POAs), tais como ozonização, fotofenton e a degradação fotocatalítica, têm sido propostos como substitutos ou combinatórios às técnicas de tratamento convencional (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010).

O tratamento com ozônio é um tipo de tratamento atrativo que vem sendo estudado e evidenciado sua eficiência na descoloração do efluente. Peralta-Zamora *et al.* (1999) avaliaram a descoloração de alguns corantes têxteis e observaram uma rápida degradação destes. Entretanto, um inconveniente encontrado em muitos estudos com ozônio é o aumento na toxicidade de alguns intermediários de reação.

A aplicação industrial da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada. Contudo, diversos artigos foram publicados estudando-se a fotodegradação de corantes isolados (soluções sintéticas). Portanto, a pesquisa e a busca por tratamento eficiente de efluentes têxteis é atraente pois leva à mineralização do corante, reduzindo seu impacto ambiental.

3.2 Degradação Fotocatalítica de Corantes

Os principais catalisadores utilizados 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, permitindo uma melhor interação com as moléculas de corante. Entretanto, a recuperação e a reutilização destes semicondutores são difíceis devido à alta estabilidade destes hidrocólóides.

Com o intuito de estar inserido ao princípio da química verde no sentido de recuperação do catalisador, é sugestivo a utilização de outros semicondutores e até mesmo o uso destes catalisadores em suportes inertes, ou não, e resistentes. Com relação aos valores de *band gap* do TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 , o TiO_2 na forma anatase

apresenta *band gap* de 3,2 eV e verifica-se que ZnO e Nb₂O₅ apresentam o valor de 3,3 eV. O Nb₂O₅ é um forte candidato a catalisador empregado na degradação catalítica por ser facilmente recuperado e reutilizado sem perder significativamente sua atividade catalítica, mais ainda, o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo. Entretanto, existe pouca informação na literatura sobre a aplicação do Nb₂O₅ na fotodegradação de corante (BAHNEMANN, 2004).

Vários foram os estudos realizados com o objetivo de degradar efluente têxtil em processos fotocatalíticos, utilizando catalisadores dispostos em diferentes formas, tais como: dispersos na solução (LIZAMA *et al.*, 2002; CHAKRABARTI *et al.*, 2004; SOBANA e SWAMINATHAN, 2007b; PARE *et al.*, 2008), imobilizados e impregnados em materiais inertes e adsorventes (BHATTACHARYYA *et al.*, 2004; ZAINAL *et al.*, 2005; SOBANA e SWAMINATHAN, 2007a; MAHALAKSHMI *et al.*, 2009; MELIÁN *et al.*, 2009).

3.2.1 Degradação fotocatalítica com TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ dispersos na solução de corante

Os estudos de Prado *et al.* (2008), realizados com 100 mL de solução de corante índigo carmine ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹), 1 g.L⁻¹ de Nb₂O₅, ZnO ou TiO₂ e irradiado por uma lâmpada de mercúrio de 125 W durante 3 h, mostraram que TiO₂ tem maior atividade fotocatalítica na degradação do corante e que foi degradado praticamente 100% do corante em 25 min de reação. Esta elevada capacidade de degradação também foi apresentada pelo ZnO, que degradou todo o corante em 45 min de reação, enquanto que o Nb₂O₅ degradou o corante em 90 min. Estes resultados podem ser observados na Figura 5. Após o teste, a solução de corante foi centrifugada por 2 h e posteriormente o catalisador foi cuidadosamente separado da solução pelo método de filtração, utilizando papel de filtro com densidade de 80 g.cm⁻³ e diâmetro de poros de 28 µm e permeabilidade de 55 L.s⁻¹.m². Os catalisadores Nb₂O₅, TiO₂ e ZnO foram reutilizados em outros testes. Os autores constataram que TiO₂ e ZnO tiveram uma repentina perda de suas atividades catalíticas, enquanto que o Nb₂O₅ manteve 85% da atividade catalítica mesmo depois de dez reações fotocatalíticas.

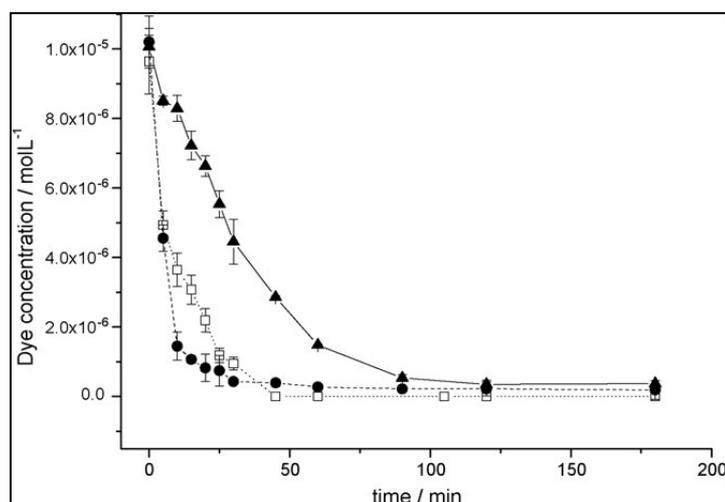


Figura 5 - Degradação fotocatalítica do corante indigo utilizando 1 g.L⁻¹ ZnO (□), TiO₂(●) e Nb₂O₅(▲)
Fonte: PRADO *et al.* (2008)

O potencial catalítico do óxido de zinco na fotodegradação do corante Acridine Orange foi investigado por Pare *et al.* (2008). Em sua metodologia foi utilizado um reator batelada, o qual foi mantido à temperatura de 25-30 °C. Os testes foram realizados com 50 mL de solução de corante à concentração inicial de $2,0 \times 10^{-5}$ M e 0,25 g de catalisador sob a irradiação de luz visível da lâmpada de halogênio (500 W) no período de 180 min. O pH da amostra foi monitorado constantemente. O desaparecimento do corante seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem. O ZnO removeu 90% da coloração da solução de Acridine Orange em 150 min de irradiação, chegando a total descoloração em 180min de reação.

Também foi avaliada a eficiência fotocatalítica dos catalisadores, ZnO e TiO₂ (rutile e anatase), na degradação fotocatalítica de quatro tipos de corantes: *Methyl Phenyl Sulfide (MPS)*, *Methyl Benzimidazolyl Sulfide (MBS)*, *Propyl Benzimidazolyl Sulfide (PBS)* e *3-Propenyl Benzimidazolyl Sulfide (3-PBS)* pelos pesquisadores Habibi e Vosooghian (2005). Foram observados parâmetros operacionais, tais como fluxo de oxigênio, tempo de irradiação, pH e atividade fotocatalítica dos catalisadores. Foram colocados 20 mL de solução de corantes com concentração de 50 mg.L⁻¹ e 30 mg de catalisador no reator de vidro PIREX, sob irradiação de uma lâmpada de mercúrio de 400 W com tempo de irradiação de 100 min para MPS e 3 h para os demais compostos,

mantido à temperatura de 25 °C. O oxigênio foi introduzindo na solução via cilindro de gás com válvula regulada a vazão de 5 mL.min⁻¹. Em estudos anteriores, os autores mostraram que o valor ótimo do pH da solução observado foi de 8 e 6 para MPS e demais corantes, respectivamente. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e analisadas quanto à remoção da cor e de carbono orgânico total (COT). Este estudo mostrou a seguinte sequência: TiO₂ (rutile) > ZnO > TiO₂ (anatase) quanto à eficiência na atividade fotocatalítica. Os autores também concluíram que a atividade fotocatalítica depende de vários parâmetros, tais como: tamanho de partículas, qualidade cristalina, morfologia, área superficial específica, estrutura da fase adequada, textura, propriedades eletrônicas, entre outros fatores importantes. A falta de uma destas condições compromete a atividade do fotocatalisador. Como pode ser observado na Figura 6, a razão da maior atividade do óxido de zinco em comparação à do TiO₂ (anatase) é devido à absorção de luz que é maior para o ZnO do que para o TiO₂ (anatase). A eficiência quântica do óxido de zinco é maior do que a do TiO₂ P25 Degussa (70% anatase/30% rutile).

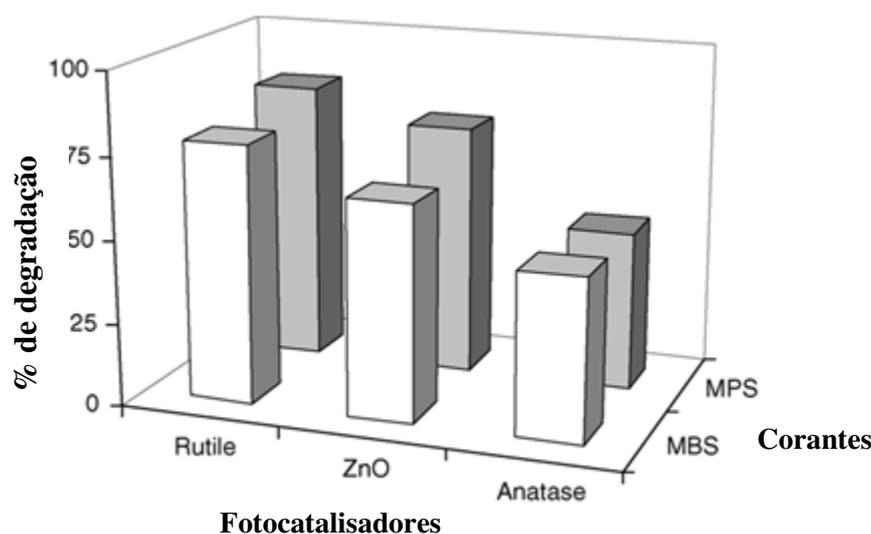


Figura 6 - Porcentagem de degradação fotocatalítica de corante na presença de ZnO e TiO₂ (anatase e rutile)

Fonte HABIBI e VOSOOGHIAN (2005).

A tendência da alta atividade fotocatalítica para o TiO_2 (anatase) pode ser explicada com base no tamanho pequeno de partículas e conseqüentemente uma área superficial grande, que é eficaz na captura e transformação de moléculas poluentes em não poluentes.

A degradação fotocatalítica de efluente têxtil com óxido de zinco com 99% de pureza foi avaliada por Ribeiro (2010). Sua pesquisa consistiu em realizar o tratamento fotocatalítico em 450 mL do efluente têxtil de lavanderia. O pH da solução foi ajustado na faixa de 4 a 10, utilizando-se para isto soluções diluídas de H_2SO_4 , para deixá-lo ácido e NaOH, para básico. Em seqüência, adicionaram-se 3 g.L^{-1} de ZnO e a solução foi levada ao reator tipo lama mantendo-a no escuro por um período de 10 minutos sob agitação magnética constante, para assegurar a ocorrência do fenômeno de adsorção e dessorção.

Após esse período, a reação ocorreu em banho termostático na presença de quatro lâmpadas germicidas com 15 W de potência cada durante 4 h. As amostras iniciais e finais foram retiradas (cada uma com 50 mL), centrifugadas por 20 min a 350 rpm para remover as partículas do catalisador e das fibras em suspensão e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis. Além da varredura espectrofotométrica foram realizadas análises de cor, pH, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para analisar a eficiência do processo. Este estudo evidenciou que o ZnO apresentou maior atividade catalítica em meio ácido com $\text{pH} = 4,0$, com eficiência de 85% na remoção da cor do efluente *in natura*. Visto que, houve uma redução no desempenho do catalisador para pH na faixa de 9 a 10.

Estudos de Byrappa *et al.* (2006), utilizando ZnO na degradação do corante *Acid Violet*, mostraram que a variação do pH da solução influencia na dissociação da molécula do corante e também nas propriedades da superfície do catalisador, podendo ocorrer tanto em meio ácido como em alcalino. O aumento da eficiência em meio ácido foi atribuído ao radical hidroperoxila, que pode formar peróxido de hidrogênio, que por sua vez dará origem ao radical hidroxila, promovendo a degradação.

O corante reativo azul 19 (RB19) é muito resistente à oxidação química, devido à sua estrutura aromática tipo antraquinona. Lizama *et al.* (2002) avaliaram o potencial degradativo deste corante utilizando TiO_2 P25 e ZnO, com 99% de pureza, no processo

fotocatalítico. A reação de descoloração do corante ocorreu na presença de 1 L de solução de corante à concentração de 30, 50 e 70 mg.L⁻¹ com diferentes concentrações de catalisadores (0,5, 1,0 e 1,5 g.L⁻¹) e com pH na faixa de 7 a 10, sob luz visível com potencia de 125 W. Em condições otimizadas (50 mg.L⁻¹ de solução e 0,8 g.L⁻¹ de catalisador), o ZnO obteve melhor eficiência na remoção da cor do RB19 limitando o pH a 11 em 15 min de reação. Para TiO₂ ocorreu 90% de remoção da cor em 40 min. A descoloração seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem.

3.2.2 TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ imobilizados em lâminas de vidro no tratamento fotocatalítico de corante

Os autores Alinsafi *et al.* (2007) investigaram a degradação fotocatalítica do corante reativo (*azoic and metal Phthalocyanines*) e efluente têxtil utilizando o semicondutor TiO₂ imobilizado em dois tipos de suportes: fibras de vidro não tecido (suporte A) e lâminas de vidro (suporte B). A reação ocorreu em um reator de alumínio 30 x 30 cm contendo lâminas de vidro ou fibras de vidro. A solução foi distribuída homogeneamente (250 mL de solução de corante com 50 mg.L⁻¹ ou 500 mL de efluente têxtil) sobre os suportes com TiO₂ imobilizado e mantida em sistema de circulação sob a irradiação UV artificial de 30 W emitindo no comprimento de onda de 365 nm por 2 h e também sob irradiação solar por 5 dias.

Os autores demonstraram que a remoção da cor do corante sintético utilizando radiação artificial foi alcançada. Houve a descoloração total dos corantes em apenas 1 h de reação e 74% de remoção de cor do efluente têxtil utilizando o suporte B. A degradação do efluente têxtil (COT) alcançou 55%. Isso se deve fortemente ao tipo de estrutura química dos corantes e provavelmente a outros aditivos contidos.

Os autores discutiram que teoricamente o número de sítios ativos no suporte A, que possui área superficial de 250 m².g⁻¹ e carga de 20 g.m⁻², é muito mais elevado do que no suporte B que possui área superficial e carga de 50 m².g⁻¹ e 2,8 g.m⁻², respectivamente. A descoloração do efluente têxtil obteve melhor resultado com o suporte A do que com o suporte B sob irradiação visível e similar para a irradiação

solar. Tal fato vem ao encontro do que os autores afirmam sobre a importância da área superficial do suporte.

Zainal *et al.* (2005) avaliaram o potencial fotocatalítico do TiO₂ sol-gel sintetizado a partir de ortotitanato de tetraisopropil e imobilizado em lâminas de vidro na degradação fotocatalítica de cinco tipos de corantes [Methylene Blue (MB); Methyl Orange (MO); índigo Carmine (IC); Chicago Sky Blue (CSB) e todos estes corantes misturados (MD)].

Os cinco tipos de corantes foram submetidos à reação fotocatalítica utilizando 1000 mL de corante à concentração de 10 mg.L⁻¹. Estes foram irradiados por quatro lâmpadas Azul Fluorescente de 20 W por 5 h e mantido à temperatura de 28 °C. A porcentagem de degradação foi de 90,3% para MB; 98,5% de MO; 92,4% de IC; 60,3% de CSB e 70,1% para MD. Entretanto, nenhuma das soluções de corantes foram mineralizadas instantaneamente. Houve a formação de intermediários não tóxicos e alguns intermediários mais estáveis o que requer um maior tempo de reação. O processo fotodegradativo mostrou-se capaz de oxidar e degradar as soluções de corantes, transformando-os em H₂O, CO e CO₂, além de ácidos minerais provenientes dos compostos intermediários.

YASSITEPE *et al.* (2008) realizaram experimentos de degradação fotocatalítica dos corantes laranja reativo 16 (RO 16) e vermelho reativo 18 (RR 18) utilizando o óxido de zinco imobilizado em lâminas de vidro. Os experimentos foram realizados no reator de quartzo batelada com capacidade de 500 mL com injeção de ar com vazão de 150 mL.min⁻¹ e agitação magnética. O conjunto reacional, mostrado na Figura 7, é composto por um reator irradiado por 6 lâmpadas de 8 W cada uma e mantido à temperatura de 25 °C. Utilizaram-se três lâminas de vidro com ZnO imobilizado em posição vertical ligada a um cabo de teflon. A concentração da solução amostrada foi de 50 mg.L⁻¹. A imobilização do catalisador às lâminas se deu aplicando uma pressão de 8 MPa.

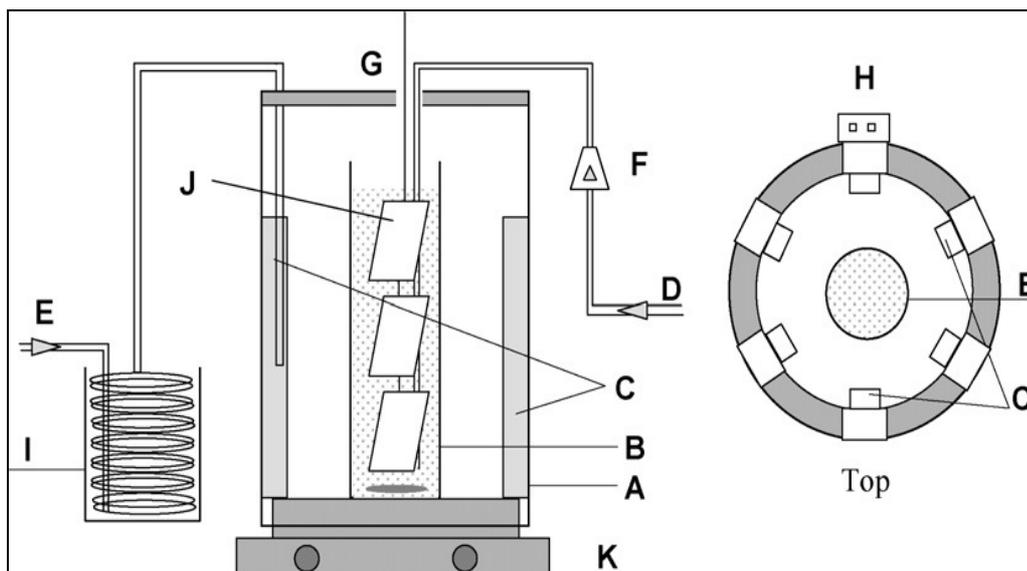


Figura 7 – Reator utilizado para reação fotocatalítica: (A) suporte de lâmpada; (B) Reator de quartzo; (C) lâmpada UV; (D) e (E) entrada de ar; (F) medidor de vazão; (G) Ponto de amostragem; (H) interruptor de lâmpada; (I) banho frio; (J) Placas com ZnO e (K) agitador

Fonte: YASSITEPE *et al.* (2008)

Os autores concluíram que a eficiência na descoloração foi elevada, atingindo 95% de descoloração para o RR18 e 88% para o RO16 em 90 min de reação. Quanto à mineralização dos compostos, foi observado que ocorreu a formação de intermediários impedindo a completa mineralização em 1,5 h, necessitando de mais tempo de reação.

A degradação fotocatalítica de dois corantes reativos foi investigada por Mahmoodi *et al.* (2006) usando UV/H₂O₂ e TiO₂ imobilizado. Foram utilizados 5 L de solução de corantes, Reactive Blue 8 (RB8) e Reactive Blue 220 (RB220), com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ cada. A fonte de irradiação foi de duas lâmpadas de 15 W protegidas por tubo de quartzo e o tempo de irradiação foi de uma hora. Os experimentos foram realizados em um reator batelada de vidro pirex revestido em suas paredes por polímero e TiO₂.

Antes do processo de imobilização, o interior das paredes do reator foi limpo com acetona e água destilada para remover impurezas. A parede interna do reator foi revestida por uma fina camada de polímero resistente a UV e em seguida foi adicionado o TiO₂ sobre a superfície do polímero. Posteriormente, foi deixado em repouso para secar à temperatura ambiente durante 60 h. Durante a reação foi utilizado H₂O₂ (50 a

900 mg.L⁻¹). Somente para as maiores concentrações de H₂O₂ houve a quebra das moléculas dos corantes, como pode ser observado nas Figuras 8 e 9. Não ocorreu a real mineralização dos corantes devido à formação de intermediários.

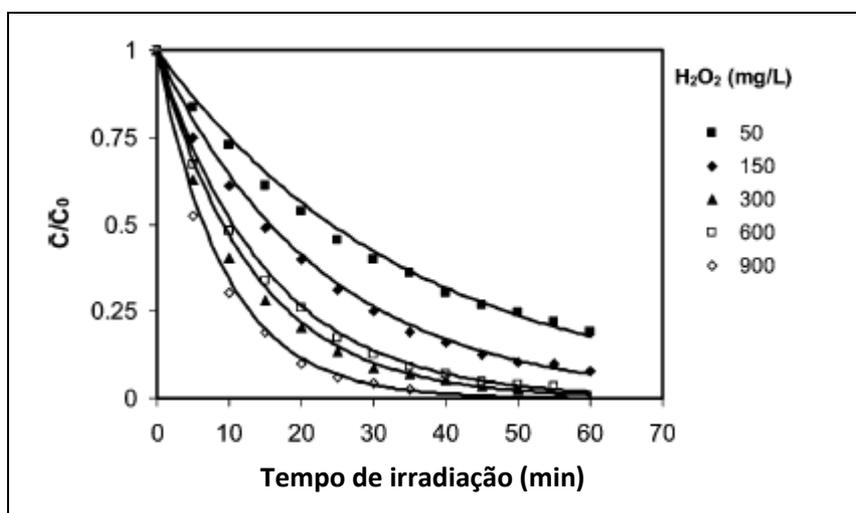


Figura 8 – Descoloração fotocatalítica do RB 8 com diferentes concentrações de Peróxido de Hidrogênio

Fonte: MAHMOODI *et al.* (2006)

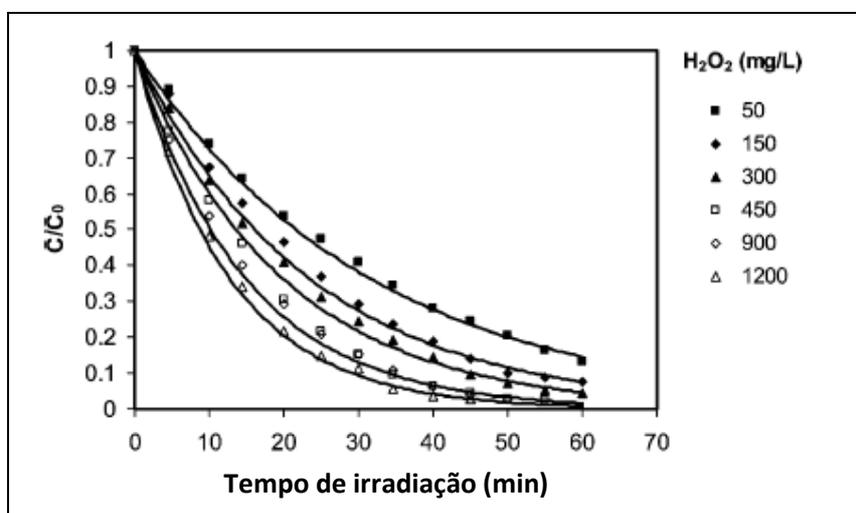


Figura 9 – Descoloração fotocatalítica do RB220 com concentrações diferentes de Peróxido de Hidrogênio

Fonte: MAHMOODI *et al.* (2006)

Os autores deste trabalho concluíram que os corantes reativos RB 8 e RB220 foram degradados. A concentração de peróxido de hidrogênio ideal para a completa

descoloração é de 300 mg.L^{-1} para o RB8 e de 450 mg.L^{-1} para o RB220. A descoloração segue uma cinética de pseudo-primeira ordem para ambos os corantes. Concluíram também que, com o catalisador imobilizado desta forma, eliminam-se os problemas de filtração neste processo e, portanto, é aplicável para tratamento de grande volume de efluente têxtil.

3.2.3 Tratamento Fotocatalítico com TiO_2 e ZnO suportado em carvão ativado e zeólita

Vários autores têm proposto diferentes técnicas de imobilização de catalisadores como TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO em suportes como lâminas de vidro, cerâmicas, argila, etc. e impregnados em materiais de apoio, tais como: carvão ativado, vegetal e cinzas (SOBANA e SWAMINATHAN, 2007a; MELIÁN *et al.*, 2009), em diferentes tipos de zeólitas (BHATTACHARYYA *et al.*, 2004; MAHALAKSHMI *et al.*, 2009; PETKOWICZ, 2009).

Entre os diversos suportes, as zeólitas são importantes devido às suas características peculiares, tais como: área superficial grande, propriedades químicas facilmente ajustáveis, hidrofóbicas e hidrofílicas e estabilidade térmica. Também, pode-se destacar o carvão ativado como suporte catalítico, por ter características adsorptivas, resistência mecânica e resistência térmica (CHEN *et al.*, 2002).

Bhattacharyya *et al.* (2004) avaliaram o desempenho do TiO_2 sol-gel suportado em três tipos de zeólitas, TiO_2 sol-gel e o TiO_2 P25 dispersos em solução. Os suportes foram selecionados com base na área superficial e porosidade. Os suportes utilizados neste estudo foram: (1) MCM-41, um suporte mesoporoso com grande área superficial ($>900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e uma rede de poros com tamanho entre 1,87 e 2,5 nm, (2) zeólita beta (BEA) com área superficial de $650\text{-}680 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho dos poros de 0,7 nm, (3) montmorilonita pilarizada (ALPC) com área superficial de $280\text{-}350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O objetivo desse estudo foi comparar o desempenho do TiO_2 sol-gel suportado nas zeólitas com o desempenho do TiO_2 sol-gel e P25 em suspensão na degradação fotocatalítica do corante Orange II em meio aquoso. Na síntese do catalisador suportado nos adsorventes preparou-se 50%(m/m) de TiO_2 sol-gel (utilizou-se 30 mL de HNO_3 1 mol.L^{-1} e 7,4 mL

de tetraisopropóxido de titânio). A adição do adsorvente ocorreu após a síntese do sol-gel. Os catalisadores foram secos e calcinados por 1h a 300 °C.

Foram realizados testes fotocatalíticos utilizando 250 mL de solução de corante com concentração de até 50 mg.L⁻¹ e 0,5 g.L⁻¹ de fotocatalisadores suportados e em suspensão sendo irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Como esperado, não houve remoção significativa do corante, ou seja, a fotólise do corante é desprezível.

Os fotocatalisadores com 50% de TiO₂ suportado em zeólitas obtiveram melhor desempenho fotocatalítico quando comparados aos catalisadores P25 e sol-gel. A elevada eficiência pode ser atribuída à área superficial dos adsorventes utilizados, a cristalinidade e tamanho de partículas do TiO₂ depositado. Os autores citam que, para uma menor carga de TiO₂, a taxa de reação global é determinada pela área superficial, enquanto que, com carga mais elevada, a extensão da adsorção limita a reação global.

Bhattacharyya *et al.* (2004) concluíram que todos os três catalisadores suportados apresentaram boa eficiência de remoção global da solução de corante. O TiO₂/MCM-41 e TiO₂/BEA foram melhores do que o TiO₂/ALPC, no entanto, a adsorção foi melhor para este último catalisador suportado, inibindo a mineralização do corante.

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio da DEGUSSA-P25 e TiO₂ suportado em zeólitas Y, β e ZSM-5 convertidas à forma ácida, com Si/Al na razão de 3, 15 e 53 respectivamente, sendo então denominadas como H-zeólitas (Y, β e ZSM-5) foi investigada por Mahalakshmi *et al.* (2009). TiO₂/Hβ foi preparado com diferente % de massa (1, 3, 5, 7, 10) de TiO₂ e 1 g de Hβ em acetona. A mistura foi magneticamente agitada por 8 h em temperatura ambiente, sendo então filtrada, seca a 110 °C por 3 h e calcinada a 550 °C por 6 h.

A degradação fotocatalítica ocorreu em um reator mantido à temperatura de 25-30 °C. Foram utilizados 100 mL de solução de proprosur (contaminante) sendo irradiado por 8 lâmpadas de vapor de mercúrio de 8 W cada, por 10 h. A mineralização completa do poluente ocorreu em 600 min para o catalisador DEGUSSA-P25, enquanto que para o catalisador suportado ocorreu em torno de 480min. Avaliando a eficiência dos suportes, a da Hβ foi maior comparada à dos outros suportes. Os resultados da

análise de carbono orgânico total mostraram que o $\text{TiO}_2/\text{H}\beta$ mineralizou o poluente em menor tempo.

Petkowicz (2009) avaliou o desempenho das zeólitas A e Y sintetizadas com variação na razão Si/Al de 2, 3 e 4, e impregnadas com TiCl_4 , em seguida o material foi calcinado. Foi relatado que a vantagem de tais catalisadores, em comparação à titânia comercial P25, está no tamanho dos grãos e na capacidade de sorção do material zeolítico, que contribui com a adsorção das moléculas a serem reduzidas em seguida pela reação fotocatalítica. O autor concluiu que os materiais zeolíticos altamente cristalinos apresentam alta aplicabilidade como suporte para catalisadores fotoativos usados na decomposição de compostos orgânicos, como corante e fármacos em soluções aquosas.

Os autores Sobana e Swaminathan (2007a) estudaram a degradação fotocatalítica com TiO_2 e ZnO suportados em carvão ativado na remoção da cor do efluente têxtil. Avaliaram a degradação fotocatalítica do corante Direct Blue-53, empregando ZnO com composição de 9% de carvão ativado, sob irradiação solar. O catalisador ZnO foi misturado ao carvão ativado na proporção de 9%(m/m) em suspensão aquosa e submetido à mistura contínua por 3 horas. Depois disto, a mistura foi filtrada, seca a temperatura ambiente e calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e análise de área superficial, volume e tamanho de poros (BET) e infravermelho FTIR.

A análise de DRX dos catalisadores exibiu apenas padrões designados para a fase bem cristalina hexagonal de ZnO e um pequeno pico $2\theta = 44,6^\circ$ correspondente ao carvão ativado. A medida da área superficial BET indicou que a área superficial dos catalisadores aumentou com a porcentagem de carvão ativado conforme a Tabela 1 apresentada abaixo.

Tabela 1 - Área superficial, cristalinidade e volume de poros

Amostra	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Tamanho de cristalito (nm)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)
ZnO	5,05	29,70	-
CA/ZnO	75,54	22,70	0,0501
CA	735,60	4,65	0,3730

Fonte: SOBANA e SWAMINATHAN (2007a)

A imagem de MEV do 9%CA/ZnO revelou que os poros das partículas de carvão ativado são ocupados por partículas de ZnO dando uma cobertura homogênea, conforme mostra a Figura 10.

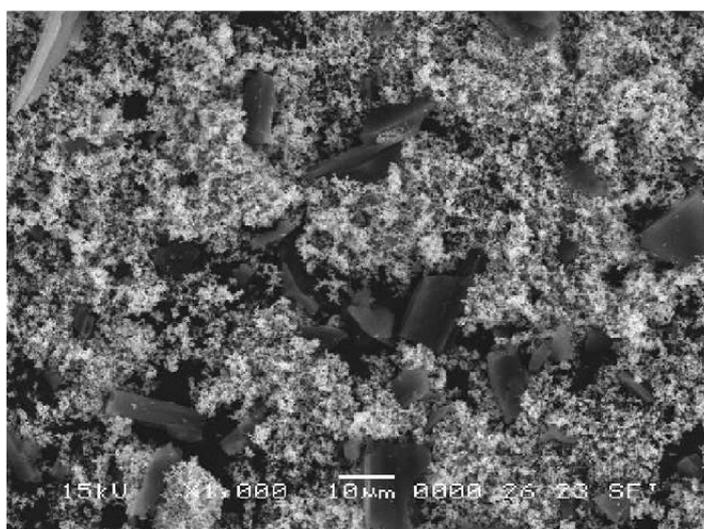


Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura do 9% CA/ZnO

Fonte: SOBANA e SWAMINATHAN (2007a)

Para o teste fotocatalítico utilizaram-se 50 mL de solução de corante Direct Blue 5, na presença de 5 g.L⁻¹ de catalisador 9%CA/ZnO, CA puro e ZnO em suspensão sob condições similares de radiação solar (entre 11 e 14 h). A reação ocorreu em 120 min. Após 30 min de irradiação solar sobre o corante com o catalisador suportado verificou-se que as moléculas de DB53 são inicialmente adsorvidas no carvão ativado e sequencialmente degradadas pelo ZnO com efeito sinérgico. Esta sinergia foi confirmada pela análise de FTIR, que é apresentada na Figura 11, e mostra os picos

característicos do DB53 na região de 1000-1800 cm^{-1} que indicam a adsorção deste corante.

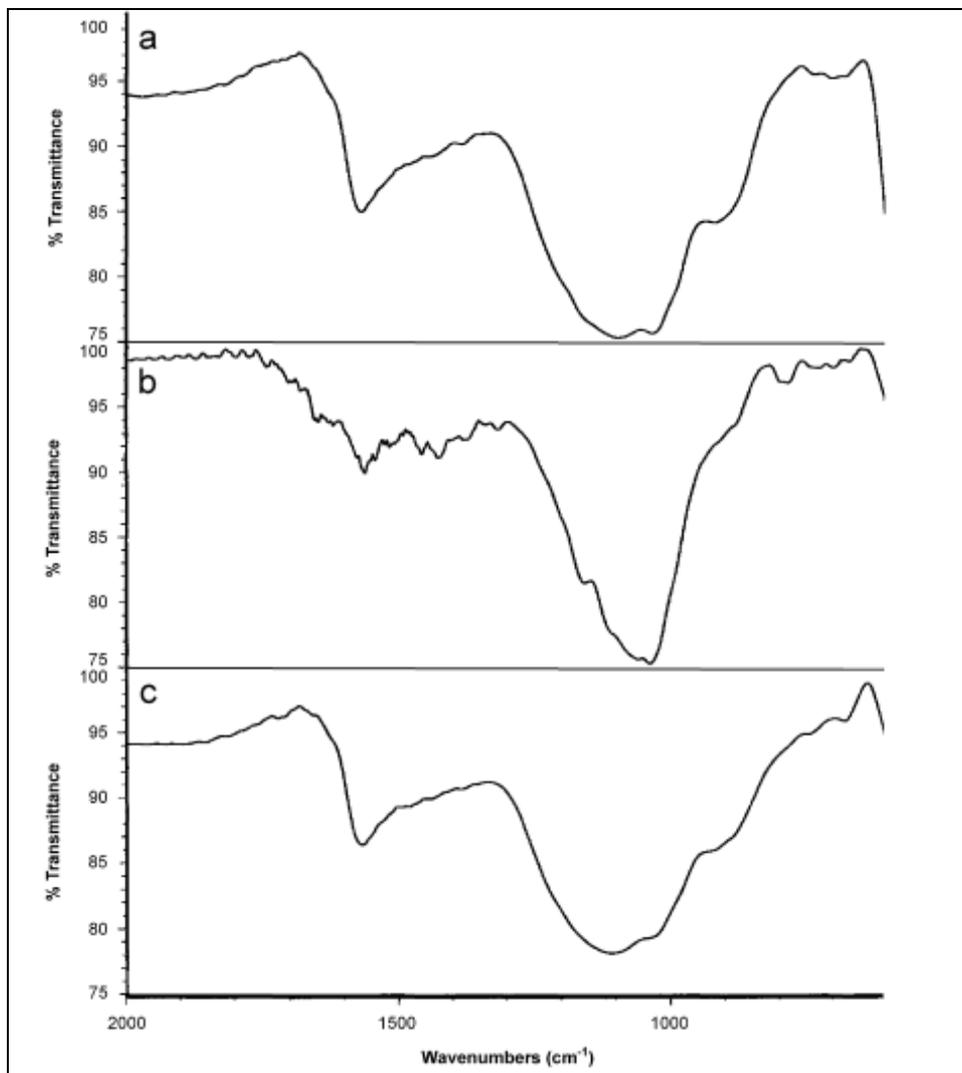


Figura 11 – Análise de FTIR do DB53 adsorvido em pastilhas de KBr: (A) CA/ZnO; (B) CA/ZnO depois da adsorção de DB53 e (C) CA/ZnO depois da completa degradação do DB53

Fonte: SOBANA e SWAMINATHAN (2007a)

A análise de FTIR provou que houve degradação do DB53 e seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood de cinética de pseudo-primeira ordem. O pH alcalino favoreceu mais a reação do que o pH ácido.

Li *et al.* (2008) investigaram a fotodegradação da solução de corante Methyl Orange (MO) sob irradiação UV com lâmpada de 250 W (Philips) utilizando 5% (m/m)

de TiO₂ suportado em zeólita natural Mordenita e calcinado a 200 °C. Para a síntese do catalisador suportado primeiramente foi preparada solução incolor a partir do Ti(OC₄H₉)₄, etanol e HNO₃. TiO₂ sintetizado foi adicionado à zeólita na proporção de 5% (m/m).

Os catalisadores suportados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), infravermelho (FTIR) e demanda química de oxigênio (DQO). A análise de DRX mostrou a estrutura cristalina do suporte antes e depois da impregnação do TiO₂, foi observado que manteve-se a estrutura da zeólita. Já o TiO₂ que estava na fase anatase modificou-se para rutilo e brookite. Na análise de DQO, observou-se que a redução de matéria orgânica foi lenta devido à formação de compostos intermediários durante a fotocatalise, alcançando 88%. No entanto, a eficiência de descoloração do corante atingiu 96,58% em 100 min de reação. Isso implica que não houve completa mineralização das moléculas de corantes.

Os autores Fu *et al.* (2004) avaliaram o potencial fotocatalítico do TiO₂ suportado em fibras de carvão ativado em solução sintética de Azul de Metileno. A síntese do catalisador suportado baseou-se na metodologia descrita por Matsumoto *et al.* (1992). TiCl₄ puro foi adicionado à fibra de carbono e colocado no reator de adsorção e dessorção de molécula – MAD, a vácuo e à temperatura controlada onde ocorreu a hidrólise do TiO₂ com a fibra de carvão ativado. Feito isso, TiO₂/ACFs foi ativado em diferentes temperaturas (600 °C; 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C) por 5 h. O catalisador suportado foi denominado TiO₂/ACFs-η, O valor η denota a quantidade de dióxido de titânio em miligramas por unidade de massa de fibra de carbono. Os TiO₂/ACFs foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e área superficial pelo método BET.

A análise de difração de raios-X dos TiO₂/ACFs mostrou que os catalisadores após o tratamento térmico, à temperaturas inferiores a 1000 °C, apresentaram uma única forma: TiO₂ anatase. A literatura reporta que, à medida que a temperatura aumenta, o catalisador mostra uma nítida melhora na cristalinidade, mudando da fase anatase para rutilo. Entretanto isso não ocorreu neste catalisador; isso pode ser atribuído ao fato da camada de TiO₂ ser muito fina e fortemente aderida às fibras de carbono e a superfície do carbono suprimir a transformação de fase do catalisador em temperaturas elevadas.

Foi observado que, a área superficial do catalisador suportado foi de $933,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para fibra de carbono puro, $592,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2/\text{ACF-191}$, $419,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2/\text{ACF-327}$ e $321,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $\text{TiO}_2/\text{ACF-418}$. Fu *et al.* (2004) avaliaram a eficiência fotocatalítica do TiO_2/ACFs na reação de degradação do corante Azul de Metileno. O gráfico apresentado na Figura 12 demonstra a variação da concentração do corante com relação ao tempo de irradiação. A maior eficiência na degradação do corante Azul de Metileno foi alcançada pelo catalisador suportado $\text{TiO}_2/\text{ACFs-418}$ após 150 min de reação e os autores concluíram que os fotocatalisadores suportados tiveram melhores resultados do que a fotólise e a adsorção do ACFs inalterado, embora a área superficial destes seja muito menor do que o ACFs puro.

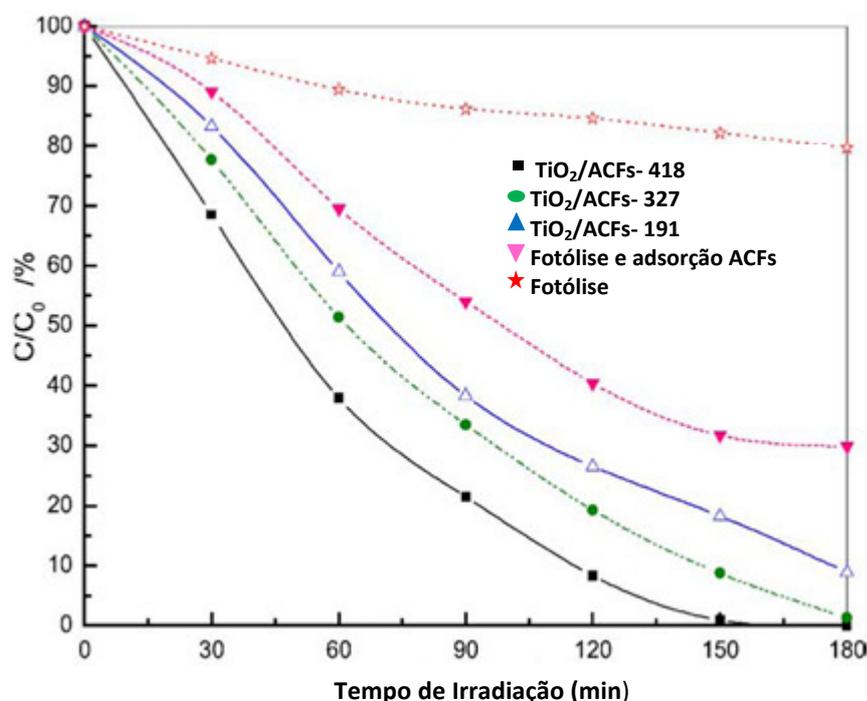


Figura 12 – Mudança relativa da concentração de corante com iluminação UV
Fonte: Fu *et al.* (2004)

Os estudos realizados com o intuito de tratar, descolorir e mineralizar efluentes têxteis industriais em reações fotocatalíticas utilizando catalisadores suportados em carvão ativado e zeólita NaX são pouco explorados. Não foram encontradas publicações com Nb_2O_5 impregnado em carvão ativado e zeólita. Por esta razão, o estudo do efeito do suporte na degradação fotocatalítica do efluente têxtil é promissor pela busca de

novas metodologias de tratamento fotocatalítico com mais eficiência, viabilidade, praticidade e utilizando a química verde.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Para a preparação dos catalisadores é necessário um determinado número de operações unitárias cuja ordenação e condições operacionais diferem com o tipo de preparação. Foram preparados catalisadores suportados em carvão ativado e zeólita NaX com 5 e 10% em massa de Nb_2O_5 e ZnO, totalizando 8 tipos de catalisadores suportados. Também foram preparados catalisadores à base de Nb_2O_5 , ZnO e TiO_2 imobilizados em lâminas de vidro, totalizando 6 tipos de catalisadores imobilizados. Os diversos catalisadores, suportados e imobilizados foram submetidos à caracterização e aos testes de adsorção e fotocatalíticos.

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

4.1 Preparação dos Catalisadores Suportados

Foram preparados 100 g de catalisadores suportados em carvão ativado (CA) nó de Pinho da BRASILAC (2 mm) e em zeólita NaX Baylith, fornecida pela BAYER (3 mm). A metodologia de síntese utilizada foi impregnação úmida de 5% e 10% de Nb_2O_5 e de ZnO em CA e NaX. A forma física de ambos os suportes está apresentada na Figura 13.

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 Nb_2O_5) o mesmo foi suspenso em solução de ácido oxálico (SYNTH P.A $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) na proporção de 34,3 mL de solução/g de ácido nióbico. A suspensão reagiu por 24h a 70°C , obtendo 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.

Para obterem-se os catalisadores suportados em carvão ativado e em zeólita NaX, optou-se por impregnação úmida. A metodologia consiste em pesar o suporte (previamente seco por 24 h) para massa final de 100 g de catalisador suportado, adicionar o Nb_2O_5 ou o ZnO solubilizados em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor de desejado de fase ativa (5 e 10%) e levar ao evaporador rotativo à vácuo, até a completa secagem do material. Em seguida, os catalisadores 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CA}$, 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, 5% ZnO/CA , 5% ZnO/NaX , 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CA}$, 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, 10% ZnO/CA e 10% ZnO/NaX foram levados à estufa por 24 h. Os catalisadores foram passados na peneira para separar o catalisador fragmentado durante a evaporação rotatória e posteriormente calcinados a 500 °C para o Nb_2O_5 e a 400 °C para o ZnO , por 5 h. Após o tratamento térmico, os catalisadores foram caracterizados e posteriormente submetidos aos testes de adsorvidade e fotocatalise.

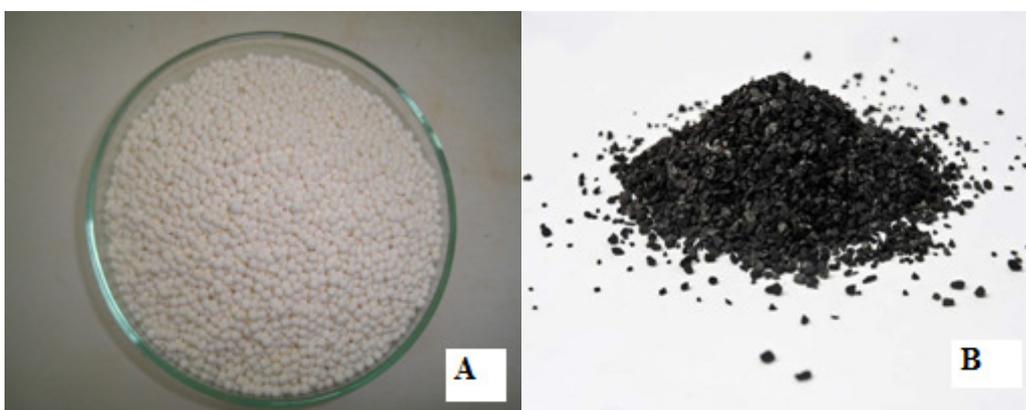


Figura 13 – Foto dos suportes catalíticos: (A) Zeólita NaX e (B) Carvão ativo

4.2 Preparação dos Catalisadores Imobilizados

4.2.1 Preparação da fase ativa

Dióxido de Titânio, TiO_2 Kronos, foi lavado com água deionizada para retirada de impurezas, em seguida seco em estufa por 24 h, posteriormente o material foi peneirado e separado, utilizando-se a faixa de partícula entre 0,15 e 0,30 mm. Na

sequência, parte do dióxido de titânio foi submetido a três diferentes tratamentos térmicos: calcinação à temperatura de 1000°C por 10 h (TiO₂A); 1000°C por 5 h (TiO₂B) e a 800 °C por 10 h (TiO₂C). TiO₂ sem calcinar foi nomeado como TiO₂SC. Estes materiais foram caracterizados e utilizados nos testes fotocatalíticos.

Utilizou-se ácido nióbbico fornecido pela CBMM e óxido de zinco DINÂMICA P.A. Ambos os óxidos foram peneirados a uma faixa de tamanho de partícula de 0,15–0,30 mm e calcinados à temperatura de 500 °C e 400 °C por 5 h, respectivamente.

4.2.2 Imobilização em lâminas de vidro

Escolheram-se lâminas de vidro utilizadas em microscopia ótica com dimensão de 2,54 x 7,62 cm, transparentes e em quantidade suficiente para cobrir o fundo do recipiente de vidro PIREX utilizado como reator. As lâminas de vidro foram submetidas ao processo de ataque básico na superfície para maior aderência do catalisador. As mesmas foram colocadas em repouso por aproximadamente 24 h em solução NaOH 5 mol.L⁻¹, sendo então lavadas com água deionizada e secas à temperatura de 100 °C em estufa por 24 h.

No procedimento de imobilização, os catalisadores, TiO₂ Kronos sem prévio tratamento (100% anatase) e TiO₂ Kronos calcinado em diferentes temperaturas, além do Nb₂O₅ e ZnO, foram dispersos em água destilada formando uma pasta consistente, a qual foi colocada em aparelho ultrassom para completa homogeneização. Com o auxílio da espátula, as pastas foram espalhadas sobre a superfície das lâminas em fina camada, tomando-se o cuidado de não deixar sujar as laterais e a parte inferior das mesmas, conforme Figura 14. Em seguida, as lâminas foram colocadas na estufa para secagem por 24 h e calcinadas a 300 °C por 4 h. Os catalisadores imobilizados nas lâminas de vidro foram quantificados pesando-se as lâminas antes e depois do procedimento de imobilização.



Figura 14 - Foto dos catalisadores imobilizados nas lâminas de vidro e dispostos no recipiente reacional.

4.3 Caracterização dos catalisadores

Para compreender o comportamento dos catalisadores suportados é fundamental conhecer o potencial catalítico dos fotocatalisadores e suas propriedades físico-químicas. Desta forma pode-se explicar e presumir propriedades reacionais, estabilidade e seletividade dos fotocatalisadores.

4.3.1 Análise Textural

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

A determinação da área superficial específica dos catalisadores suportados foi realizada utilizando a adsorção física de moléculas de N_2 a 77 K, empregando-se o método B.E.T. 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 determinados em equipamento QuantaChrome NOVA do Laboratório de Catálise DEQ/UEM, por meio de isotermas de equilíbrio de adsorção física de N_2 . A temperatura de ativação das amostras foi de 300 °C (temperatura

determinada em estudos prévios como sendo suficiente para eliminar espécies adsorvidas).

4.3.2 Difração de Raios-X – DRX

A análise de difração de raios-X foi realizada com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Os parâmetros foram determinados por meio do difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance, 2teta 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.

4.3.3 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia – DTP-NH₃

A análise de Dessorção à Temperatura Programa de Amônia (DTP-NH₃) teve como objetivo identificar e quantificar a acidez dos catalisadores. Essa análise foi realizada no laboratório de Catálise do DEQ/UEM no equipamento CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments juntamente com o espectrômetro de massa PFEIFER Vacum acoplado.

4.3.4 Ponto de Carga Nula – pH_{zpc}

Nesta análise foi determinado o ponto de carga nula (pH_{zpc}) dos catalisadores suportados em termos do pH da suspensão, sendo utilizado 1 g de catalisador e 30 mL de água deionizada mantidos em agitação no período de 24 h. O pH da suspensão foi medido por um pHmetro TECNAL pH METER TEC-2, do Laboratório de Catálise DEQ/UEM.

4.3.5 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, em seguida foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura pelo equipamento SHIMADZU SS-550, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

4.3.6 Espectroscopia ao Infravermelho – FTIR

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para identificar um composto ou investigar a composição dos catalisadores suportados. Para esta análise foi utilizado o equipamento FTIR com transmitância em pastilha KBr e microscópio de infravermelho da marca Varian, intervalo variando entre 400 e 4000 cm^{-1} , 8 cm^{-1} de resolução, 200 varreduras, 5 KHz de frequência e dados normalizados pela pastilha de KBr pura. A análise foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

4.4 Preparo da Solução de Corante

Para a pesquisa foram utilizados dois tipos de efluentes: efluente sintético de corante Azul Reativo BF (Corante Reativo 222) e efluente industrial de lavanderia.

As soluções aquosas de corante Azul Reativo 222 sintético foram preparadas em concentrações de 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} , como pode ser visto na Figura 15. Estes valores são, respectivamente, a menor e a maior concentração encontrada no efluente de lavanderia de Jeans, usado nos testes.

O efluente industrial de lavanderia *in natura* foi fornecido por uma lavanderia industrial da região de Maringá. Após a coleta, a amostra foi conservada sob refrigeração até o seu uso. O efluente apresentava coloração característica e continha

supostamente uma série de produtos químicos que eram utilizados no processo de lavagem do jeans, além de fibras curtas de celulose.



Figura 15 – Foto da solução de corante Azul Reativo 222 à concentração de 10 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹

4.5 Metodologia Experimental

4.5.1 *Isoterma de adsorção*

A adsorção é uma etapa importante na fotocatalise, que é um processo oxidativo avançado (POA) e tem mostrado resultados satisfatórios no tratamento de efluentes têxteis. Foram utilizados os catalisadores com diferentes massas de Nb₂O₅ e ZnO suportados em carvão ativado e zeólita NaX, com o propósito de investigar a capacidade de adsorção do corante sintético Azul Reativo BF nos catalisadores antes do tratamento fotocatalítico.

Foram preparadas soluções aquosas de corante Azul Reativo BF em concentrações de 0 a 10 mg.L⁻¹ para obter-se a curva de calibração, segundo a Lei de Beer, que relaciona concentração e absorvância.

4.5.1.1 *Metodologia do teste de adsorção*

As isotermas de adsorção da solução de corante foram determinadas para oito catalisadores. Para a obtenção das isotermas foram utilizados cerca de 1 g de catalisador suportado para 20 mL de solução em diferentes concentrações (0 a 100 mg.L⁻¹) em erlenmeyer. Os recipientes foram colocados em banho termostático a 35 °C com agitação durante 48 h (Figura 16). Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 30min, sendo então analisadas por espectrofotometria UV-Vis a 614 nm, no espectrofotômetro CADAS 5000 do Laboratório Ambiental, DEQ/UEM.

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir, utilizando a equação linearizada da isoterma e cálculos dos parâmetros de Langmuir.



Figura 16 – Fotos do banho térmico – Laboratório de Catálise do DEQ

4.5.2 *Tratamento fotocatalítico do corante*

Nos testes de fotodegradação do corante foram avaliados três parâmetros:

Concentração inicial do corante: Corante Azul Reativo BF com concentração de 10 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ e efluente têxtil *in natura*.

Presença e tipo de catalisador: Nb₂O₅, ZnO, TiO₂SC, TiO₂A, TiO₂B e TiO₂C.

Tipo de suporte: Carvão ativado, zeólita NaX e lâminas de vidro.

4.5.2.1 Unidade Reacional

A unidade reacional era composta de uma camisa de refrigeração de alumínio com internamente um recipiente de vidro tipo PYREX (Figura 17). A temperatura foi mantida em 28 °C, controlada por refrigeração com banho termostático. No topo do reator, uma lâmpada de vapor de mercúrio (250 W), sem a cobertura de vidro e emitindo preferencialmente radiação UV na faixa de 310-350 nm, por 300 min.



Figura 17 – Unidade Reacional – Laboratório de Catálise – DEQ

4.5.2.2 Metodologia do Teste de Degradação Fotocatalítica do Corante

500mL de solução de corante foram transferidos à unidade reacional juntamente com 0,5 g de catalisador suportado. Já os catalisadores imobilizados foram organizados no fundo do recipiente, cobrindo-o por completo. Em intervalos de 30 min, foi aferida a temperatura, o pH foi medido utilizando um medidor de pH digital e amostras coletadas para posterior análise. Não houve injeção de oxigênio durante os testes.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em três etapas:

1ª etapa – Foram realizados experimentos na ausência de catalisadores, a fotólise, para verificar o grau de degradação fotoquímica do corante. Posteriormente,

foram feitos experimentos utilizando 5 e 10% (m/m) de Nb₂O₅ e ZnO suportados em carvão ativado e em zeólita NaX, totalizando 8 tipos de catalisadores suportados.

2ª etapa – Realizaram-se testes fotocatalíticos com os seguintes catalisadores imobilizados em Lâminas de vidro: ZnO, Nb₂O₅, TiO₂SC, TiO₂A, TiO₂B e TiO₂C.

3ª etapa – Com os fotocatalisadores mais ativos foram feitos testes de degradação fotocatalítica do efluente têxtil industrial *in natura*.

4.5.3 Eficiência do processo fotocatalítico

4.5.3.1 Espectrofotometria UV-Vis

O objetivo dessa análise foi verificar a redução da cor característica do corante sintético e *in natura* após o tratamento fotocatalítico utilizando o Espectrofotômetro HACH Lange CADAS-DR 500 do laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do DEQ/UEM. As amostras coletadas foram filtradas em membranas Millipore e realizadas análises de absorvância e varredura no espectrofotômetro UV-Vis em 614 nm e entre 200 e 800 nm, respectivamente.

A descoloração da solução de corante foi determinada pela diferença de absorvância entre as amostras inicial e final, tomando-se como referência o comprimento de onda de 614 nm.

4.5.3.2 Carbono Orgânico Total – COT

O objetivo dessa análise foi verificar a real mineralização dos efluentes e consequentemente, a eficiência do processo de tratamento fotocatalítico pela redução de carbono orgânico total. Foi utilizada a metodologia do Kit HACK na faixa de 0 a 20 mg.L⁻¹. Detalhes sobre a metodologia encontram-se no anexo 1.

4.5.3.3 Teste de Toxicidade: Artemia salina

A análise de toxicidade foi realizada para verificar se o efluente após o tratamento fotocatalítico apresentava uma toxicidade inferior à apresentada pelo efluente sem tratamento, evidenciando a eficiência do processo.

A *Artemia salina* é um micro crustáceo comumente utilizado como bioindicador para avaliar a toxicidade de efluentes industriais lançados em ecossistemas hídricos (RODRIGUES *et al.*, 2004). O micro crustáceo é caracterizado por sua tolerância a variações de salinidade (5 a 250 g.L⁻¹), seu ciclo de vida é curto e com estrutura corpórea minúscula (NUNES *et al.*, 2006), conforme apresentado na Figura 18. A metodologia se encontra no anexo 2.



Figura 18 – Foto do náuplio: Artemia salina
Fonte: Santana (2006)

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Catalisadores

Foram preparados oito catalisadores com massas diferentes (5 e 10% de Nb_2O_5 e ZnO) suportados em zeólita NaX e carvão ativado. Também foram analisadas as fases ativas ZnO e Nb_2O_5 comparativamente ao TiO_2 imobilizadas em lâminas de vidro. Todos esses catalisadores foram avaliados nos testes fotocatalíticos do corante azul reativo 222.

Com o intuito de avaliar o comportamento dos fotocatalisadores suportados e imobilizados em meios reacionais foi necessário conhecer suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas. Os resultados obtidos das análises de caracterização são apresentados a seguir.

5.1.1 Análise Textural

5.1.1.1 Catalisadores Suportados em zeólita - NaX e carvão ativado - CA

A área superficial, o tamanho e volume de poros são apresentados na Tabela 2. O carvão ativado e a zeólita apresentam diferentes distribuições de poros. O carvão ativado possui grande distribuição de tamanhos de poros, enquanto que a zeólita NaX por ser constituída por sodalita em arranjos tetraédricos possui uma estreita distribuição de poros e tamanhos regulares (LI *et al.*, 2005).

Conforme a Tabela 2, a zeólita NaX apresentou área superficial específica de $423,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o carvão ativado $790,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A isoterma da NaX é característica de sólido microporoso, tipo I, já o carvão ativado apresenta isoterma do tipo IV com característica de sólidos mesoporosos como pode ser observado na Figura 19. Conforme a Tabela 12, nota-se que o diâmetro médio de ambos os suportes são muito semelhantes,

já no limiar de mesoporos. No caso da zeólita essa mesoporosidade deve-se à aglomeração de partículas microporosas para formar os grãos esféricos utilizados nos testes.

Com a impregnação dos óxidos nos suportes, nota-se uma redução na área superficial total, de microporos e externa. No entanto, o diâmetro médio dos poros praticamente não sofreu alteração, mostrando que os óxidos foram impregnados em todas as faixas de tamanho de poros presentes, distribuindo-se igualmente em toda a superfície exposta.

Analisando-se os dados da Tabela 2, nota-se que todas as amostras analisadas são essencialmente microporosas, que representa a maior parte da área superficial total. Comparando os semicondutores Nb_2O_5 e ZnO suportados na zeólita NaX apresentados na Figura 20, pode-se observar que ocorreu uma redução na área superficial específica cerca de 50% para Nb_2O_5 e 60% para ZnO resultante da obstrução parcial dos poros por pequenos aglomerados de óxidos gerados durante a calcinação. Nb_2O_5 suportado no CA reduziu sua área superficial específica em aproximadamente 30%. Já o ZnO no mesmo suporte sofreu uma redução de 25% (Figura 21). Nota-se que a redução de área é menos acentuada nos catalisadores com 10% de fase ativa, provavelmente pela maior geração de porosidade nos cristalitos da fase ativa.

Tabela 2 – Isoterma de adsorção – dessorção de N_2 para catalisadores suportados

Catalisadores Suportados	Área Superficial (m².g⁻¹)	Área de Microporos (m².g⁻¹)	Área Superficial Externa (m².g⁻¹)	Volume Total de poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro Médio de poros (Å)
NaX	423,6	409,6	13,9	0,223	22,7
CA	790,9	752,5	38,4	0,443	22,4
5%Nb₂O₅/NaX	201,3	189,8	11,4	0,110	22,0
5%Nb₂O₅/CA	515,8	440,3	75,5	0,291	22,6
5%ZnO/NaX	147,1	133,1	14,0	0,083	22,5
5%ZnO/CA	600,0	560,0	39,9	0,336	22,4
10%Nb₂O₅/NaX	290,0	272,0	18,6	0,171	23,7
10%Nb₂O₅/CA	599,1	570,8	28,36	0,345	23,1
10%ZnO/NaX	239,1	224,6	14,45	0,134	22,5
10%ZnO/CA	580,7	512,1	68,6	0,310	21,3

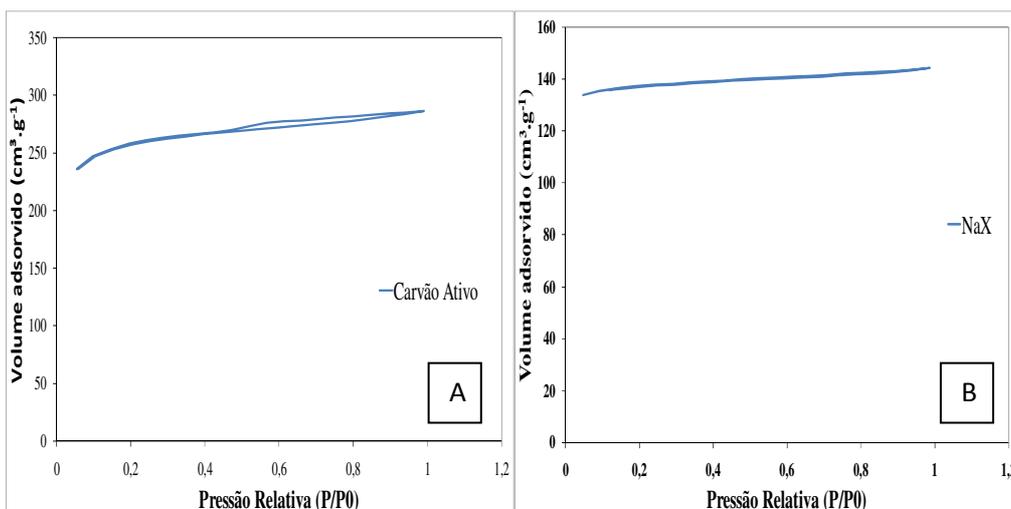


Figura 19 – Isotherma de adsorção – dessorção de N₂: (A) Carvão ativo e (B) Zeólita NaX

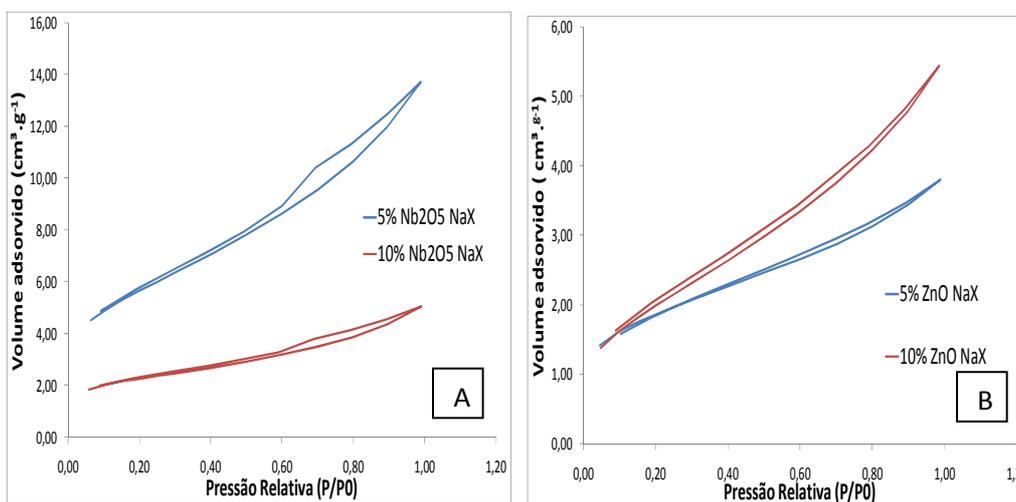


Figura 20 - Isotherma de adsorção – dessorção de N₂ dos catalisadores suportado sem NaX: (A) 5 e 10% de Nb₂O₅ (B) 5 e 10% de ZnO

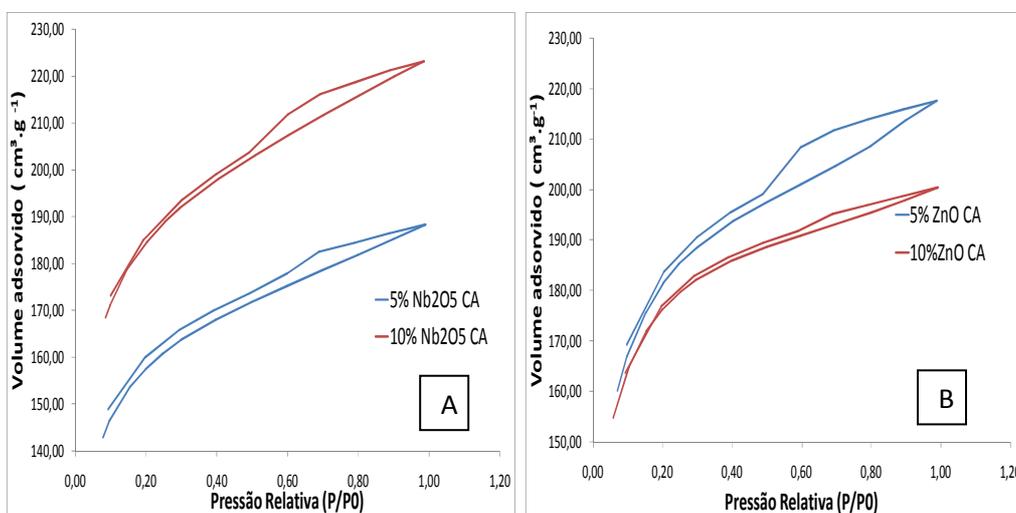


Figura 21 - Isotherma de adsorção – dessorção de N₂ dos catalisadores suportados em CA: (A) 5e 10% de Nb₂O₅ e (B) 5 e 10% de ZnO

5.1.1.2 *Isoterma de adsorção – dessorção de N₂ dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidros*

Também foram determinados área superficial, tamanho e distribuição de poros do pó dos catalisadores que foram imobilizados em lâminas de vidro. Na Tabela 3 pode-se observar que TiO₂SC não apresenta microporos, a área superficial específica é 14,9 m².g⁻¹ com volume total de poros de 0,0193cm³.g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 55,0 Å (Figura 22), bem acima dos valores dos catalisadores suportados. Estes valores são semelhantes aos obtidos por Souza (2010). A isoterma também apresenta histerese evidenciando a presença de mesoporos, mas essa histerese é muito diferente das curvas encontradas para os catalisadores suportados

Tabela 3 – Isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para catalisadores imobilizados

Catalisadores Imobilizados	Área Superficial (m².g⁻¹)	Área de Microporos (m².g⁻¹)	Área Superficial Externa (m².g⁻¹)	Volume Total de poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro Médio de poros (Å)
TiO₂SC	14,9	0,0	14,9	0,0193	55,0
TiO₂A	3,7	0,0	3,7	0,0050	54,5
TiO₂B	4,8	0,0	4,8	0,0063	51,8
TiO₂C	7,8	0,0	7,8	0,0092	47,1
Nb₂O₅	32,1	5,8	26,2	0,0420	52,0
ZnO	5,0	0,0	5,0	0,0064	51,5

Os valores de área superficial específica e de volume de poros do ZnO e do suporte CA são condizentes (próximos) aos encontrados por Sobana e Swaminathan (2007a), no entanto estes autores utilizaram apenas 9% de carvão.

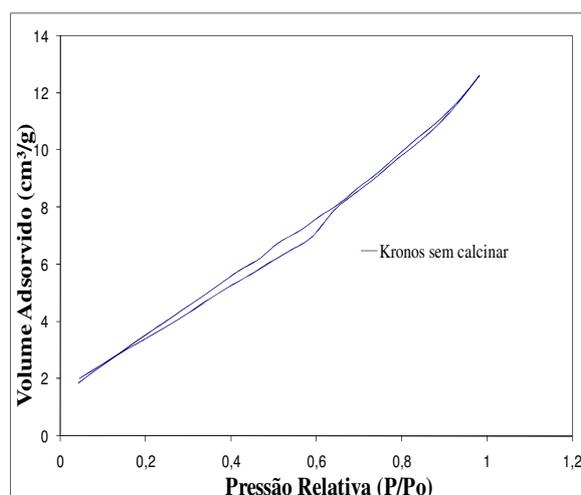


Figura 22 - Isoterma de adsorção do TiO₂SC

TiO₂A apresentou volume total de poros de 0,0050 cm³.g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 54,5 Å. Sua isoterma de adsorção pode ser considerada do tipo II (Figura 23), uma vez que a histerese formada é muito pequena, devido ao pequeno volume adsorvido. Houve uma redução significativa na área superficial específica e no volume total de poros, no entanto não ocorreram mudanças significativas na estrutura textural deste catalisador (Tabela 3).

Os fotocatalisadores TiO₂B e TiO₂C também seguiram o modelo de isoterma tipo II com pequena histerese. TiO₂B apresentou redução de 68% de área superficial específica e do volume total de poros, seu diâmetro de poros é de 51,8 Å (Figura 23). O fotocatalisador TiO₂C, como pode ser observado na Tabela 3, foi o catalisador que sofreu menor redução, comparativamente a TiO₂A e TiO₂B. O mesmo reduziu sua área específica e o volume total de poros em aproximadamente 55%, e o diâmetro de poro é de 47 Å. A isoterma, Figura 23, seguiu o mesmo modelo do catalisador TiO₂B. Esses catalisadores apresentaram baixa área superficial específica e pouca microporosidade, semelhantes aos resultados encontrados por Fernandes-Machado e Santana (2008).

Nota-se que quanto mais drástica a calcinação, temperatura e tempo de calcinação, maior a redução da área superficial total e volume de poros. Os baixos valores de área superficial específica dos óxidos justificam sua impregnação em suportes com grande área superficial.

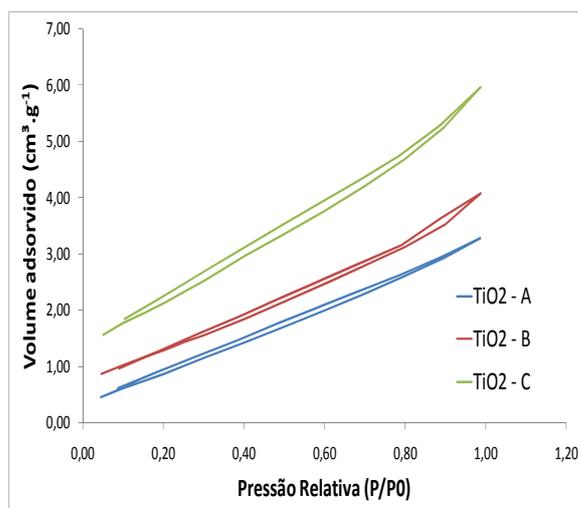


Figura 23 – Isotermas de adsorção dos catalisadores: TiO₂A, TiO₂B e TiO₂C

O semicondutor Nb₂O₅ apresentou área superficial específica de 32,1 m²·g⁻¹, área superficial externa de 26,2 m²·g⁻¹, e área de microporos de 5,8 m²·g⁻¹, com diâmetro de 52 Å. A presença de microporosidade deve ser devido à cristalinidade do material. Nb₂O₅ apresenta uma isoterma do tipo IV, indicando mesoporos (Figura 24) e um elevado volume adsorvido em relação aos catalisadores imobilizados. Estudos de Santana (2002) mostraram semelhantes resultados para a isoterma do pentóxido de nióbio com mesmo tratamento térmico.

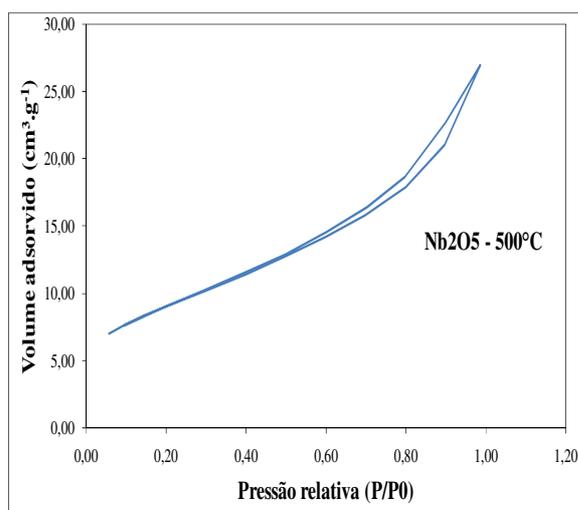


Figura 24 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do Nb₂O₅ calcinado a 500 °C

O semicondutor ZnO apresentou isoterma de adsorção tipo II (Figura 25). Sua área superficial específica é de $5,0 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$, com volume total de poros igual a $0,064 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de $51,5 \text{ \AA}$.

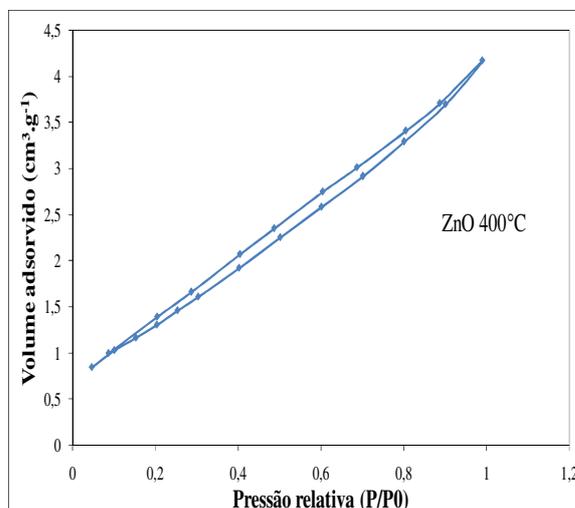


Figura 25 – Isoterma de adsorção – dessorção de N_2 do ZnO calcinado a 400°C

5.1.2 Difração de Raios-X

As análises de difração de Raios-X são fundamentadas nas propriedades cristalográficas do material e utilizadas para identificar as estruturas cristalinas do catalisador, quantificando a fase cristalina, detecção de defeitos dos cristais, bem como a determinação do tamanho e diâmetro de partícula (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

O termo cristal é utilizado para definir substâncias sólidas cujas partículas constitutivas (átomos, íons e moléculas) estão arrumadas regularmente no espaço, isto é, um sólido constituído (microscopicamente) por uma repetição ordenada (SANTANA, 2006).

Foram obtidos difratogramas de raios-X para os diferentes catalisadores estudados. As análises dos suportes puros, NaX e CA, mostraram que a zeólita apresenta cristalinidade e o carvão ativado é amorfo. Não foi possível detectar picos de pentóxido de nióbio ou de óxido de zinco impregnados em NaX, Figuras 26 e 27, provavelmente porque suas partículas são menores do que 20 nm devido ao pequeno

diâmetro dos poros da zeólita. Outra possibilidade é que o Nb_2O_5 torna-se cristalino somente após a calcinação a 500°C (RAJESHWAR *et al.*, 2008) e pode não ter sido totalmente cristalizado na superfície da zeólita com o tempo igual a 5 h. O fato de manter a cristalinidade de zeólita após a incorporação do óxido é consistente com a literatura (SOBANA e SWAMINATHAN, 2007a).

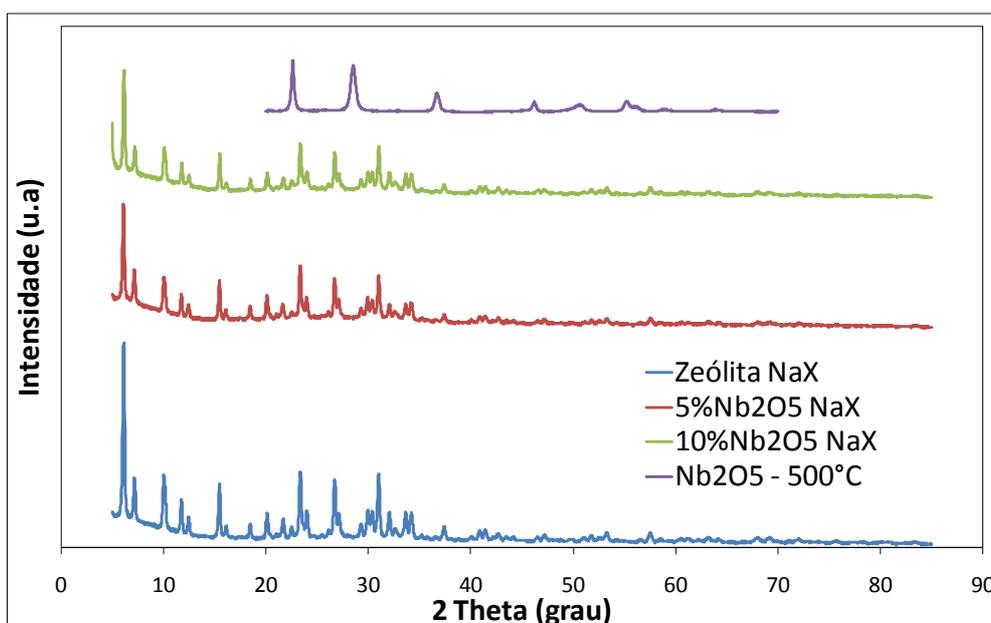


Figura 26 – Difratoograma de Raios-X do pentóxido de nióbio com 5 e 10% de fase ativa suportado na zeólita NaX

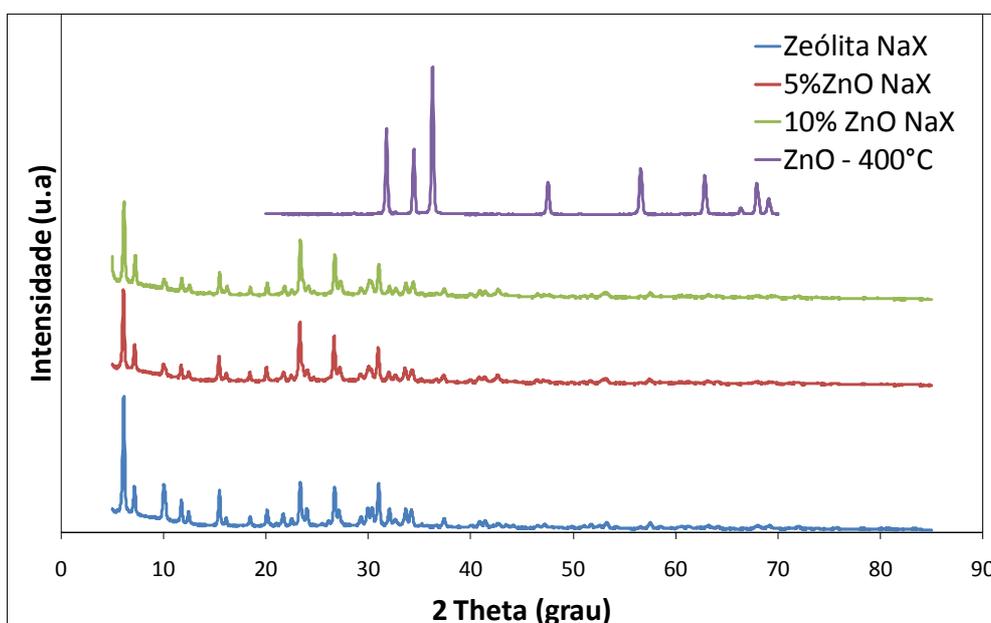


Figura 27 – Difratoograma de Raios-X do óxido de zinco com 5 e 10% de fase ativa suportado na zeólita NaX

Quanto à impregnação no carvão ativado, apresentado nos difratogramas das Figuras 28 e 29, foi possível detectar apenas o padrão de óxido de zinco. Nesse caso, o óxido de zinco foi, provavelmente, impregnado em poros grandes, que são capazes de acomodar partículas maiores. No entanto, não foi possível detectar cristalinidade do pentóxido de nióbio suportado no carvão ativado, resultado que corrobora com o discutido anteriormente sobre a possível presença de Nb_2O_5 amorfo.

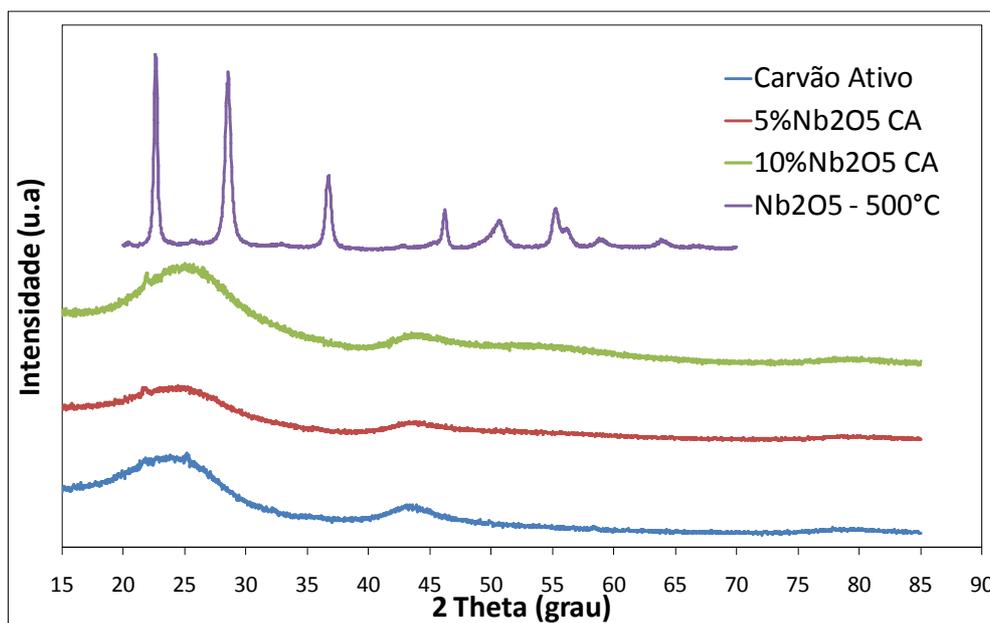


Figura 28 – Difratograma de Raios-X do pentóxido de nióbio com 5 e 10% de fase ativa suportado no carvão ativado

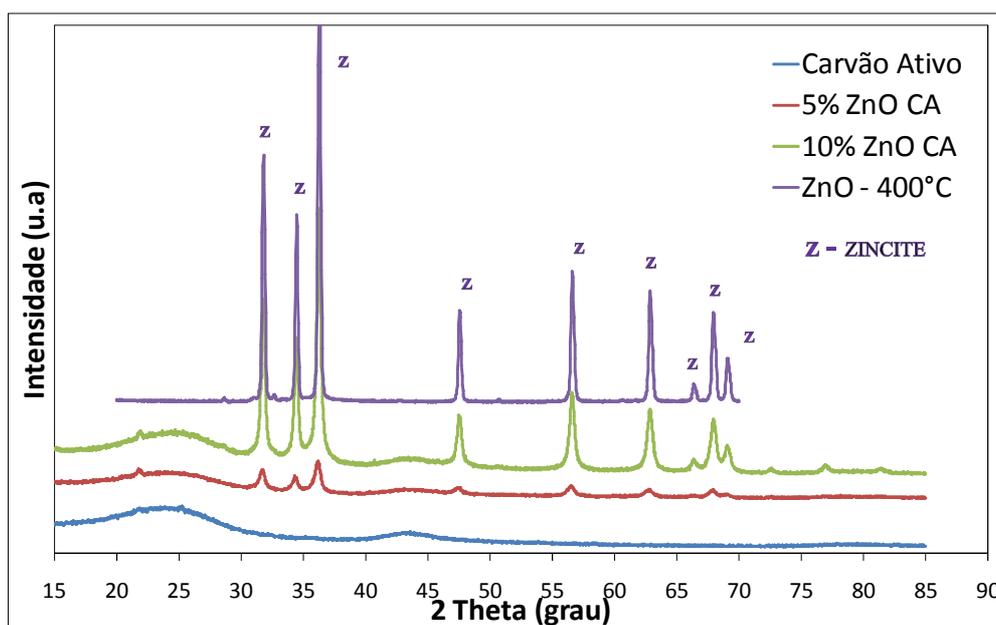


Figura 29 – Difratoograma de Raios-X do óxido de zinco com 5 e 10% de fase ativa suportado no carvão ativado

Os difratogramas de raios-X para os catalisadores TiO_2SC , TiO_2A , TiO_2B e TiO_2C estão apresentados na Figura 30. Foi verificada a existência das fases cristalinas anatase e rutilo nas amostras. A fase rutilo foi encontrada apenas na amostra TiO_2A . A quantificação relativa das fases foi feita segundo a seguinte equação:

$$X_R = \frac{I_R / I_A * K}{1 + I_R / I_A * K} \quad (9)$$

Sendo I_R e I_A as alturas dos picos de difração característicos da fase rutilo e da fase anatase, respectivamente, e $K = 0,79$ (YANG *et al.*, 2002).

Foram observadas as fases anatase e rutilo nas seguintes composições: 53% anatase e 47% rutilo, também observada por Souza (2010). Pode-se observar que necessitam-se de altas temperaturas e tempo prolongado de calcinação para que a fase metaestável anatase se transforme na fase estável rutilo.

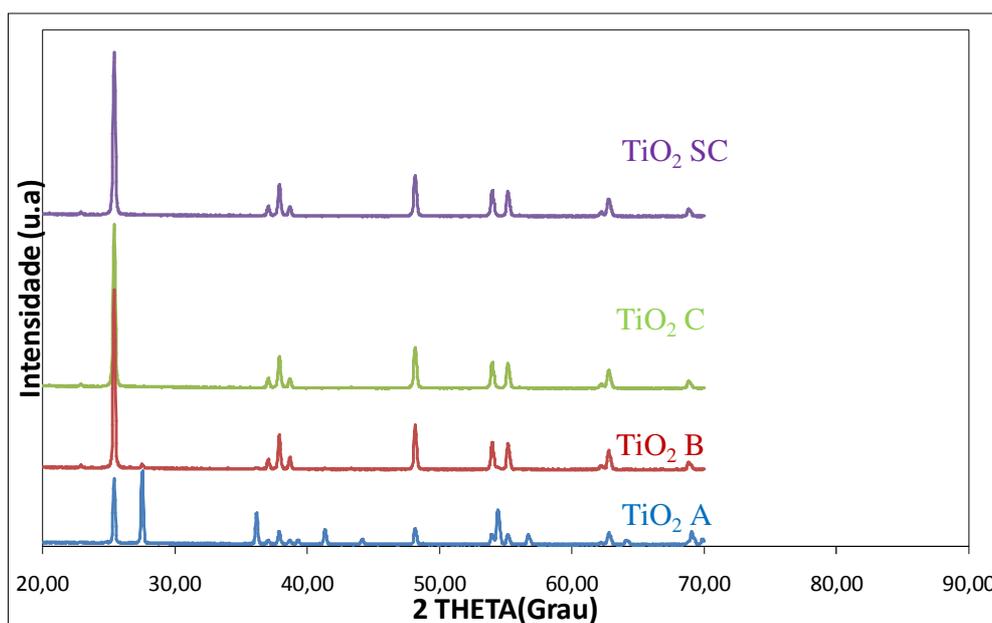


Figura 30 – Difratoograma do TiO₂ sem calcinar e calcinado em diferentes temperaturas

5.1.3 Determinação da Acidez (DTP)

Foi possível realizar-se a quimissorção de amônia nos catalisadores Nb₂O₅ e ZnO suportados na zeólita NaX. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 4.

Nota-se que todos os catalisadores apresentam acidez, característica dos óxidos impregnados. O aumento do teor de óxido teve maior influência na acidez dos catalisadores com Nb₂O₅. A temperatura de máxima dessorção indica duas espécies de sítios. Sítios fracos com máximo em torno de 200 °C e sítios fortes com máximo a cerca de 450 °C.

Catalisadores com ZnO, como pode ser observado na Figura 31, não apresentaram modificações no perfil de dessorção com o aumento do teor de fase ativa, no entanto observou-se um leve aumento na acidez (Tabela 4). Há apenas um tipo de sítio com máximo de dessorção a cerca de 250 °C. Nestes catalisadores apesar de menos fortes, os sítios ácidos estão em maior número.

No entanto, para o pentóxido de nióbio (Figura 32), nota-se que com 5% da fase ativa de Nb_2O_5 existem duas espécies de sítios para o mesmo catalisador, com máximo de dessorção a 259 °C, característico de sítios fracos, e outro máximo de dessorção à temperatura de 432 °C, característico de sítios moderados. Com o aumento da fase ativa para 10% de Nb_2O_5 ocorreu uma diminuição na quantidade dessorvida de NH_3 nos sítios moderados e um aumento do teor nos sítios fracos.

Tabela 4 – Resultado da análise de DTP em catalisadores suportados

T (°C) 1°Pico	Catalisador	Massa (mg)	Volume Amônia (mL)	mmol NH₃	mmol NH₃ g/cat
259,0	5% Nb_2O_5 /NaX	204	1,795	0,07478	0,367
275,0	10% Nb_2O_5 /NaX	204,1	4,177	0,17405	0,853
257,2	5%ZnO/NaX	200	3,988	0,16618	0,831
250,0	10% ZnO/NaX	200	4,330	0,18042	0,902

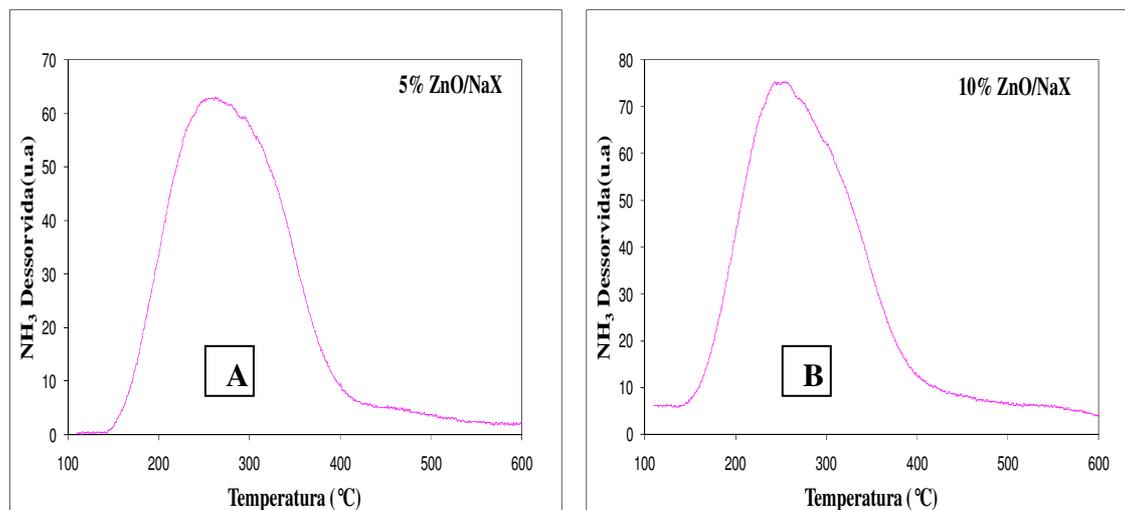


Figura 31 – Pico de dessorção de NH₃ do óxido de zinco suportado em zeólita NaX (A) 5% de fase ativa, (B) 10% de fase ativa

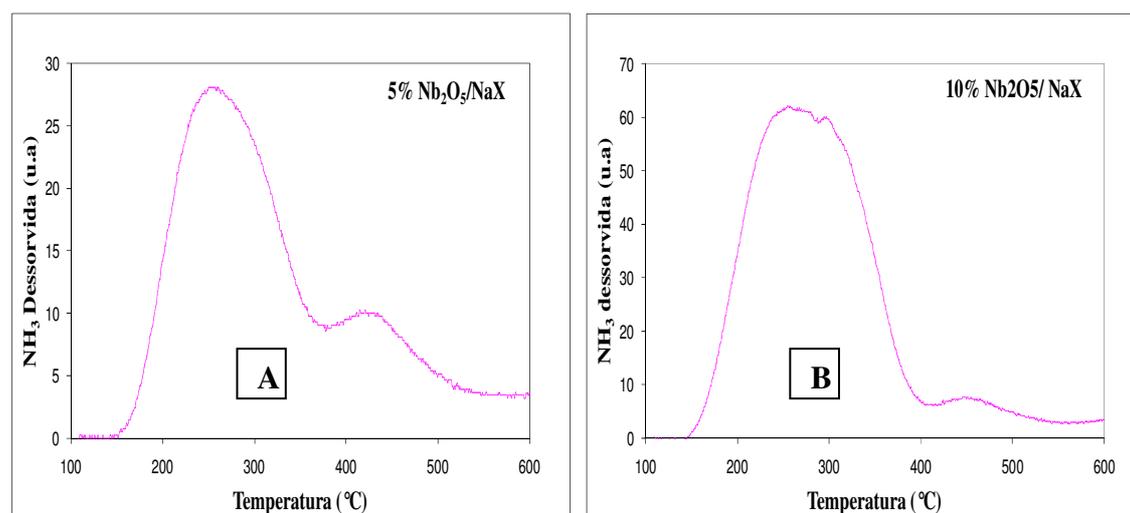


Figura 32– Pico de dessorção de NH₃ do pentóxido de nióbio suportado em zeólita NaX (A) 5% de fase ativa, (B) 10% de fase ativa

Para os catalisadores suportados em carvão ativado, não foi possível encontrar picos de dessorção de NH₃, evidenciando que os mesmos não apresentam sítios ácidos. Esses resultados mostram que o carvão ativado anulou a acidez intrínseca dos óxidos Nb₂O₅ e ZnO. Uma justificativa para a não adsorção de amônia nos catalisadores com CA, apesar do caráter ácido das fases ativas, seria uma interação entre os mesmos, modificando a acidez superficial dos óxidos adsorvidos. Deve-se ressaltar ainda que

apesar de também ser básica quando não suportada, a zeólita não foi capaz de anular a acidez das fases ativas.

5.1.4 Ponto de carga nula (pH_{zpc})

Ponto de carga nula pH_{zpc} é o pH no qual o adsorvente tem uma carga superficial líquida zero. A superfície do adsorvente tem uma carga líquida positiva quando $pH < pH_{zpc}$, enquanto que para $pH > pH_{zpc}$ a superfície possui uma carga líquida negativa (AL-DEGS *et al.*, 2008). No processo fotocatalítico, a adsorção da matéria orgânica é necessária para que ocorra a interação das moléculas de corante com os catalisadores suportados oxidando-as, no entanto a adsorção não pode ser forte a ponto de sobrecarregar o fotocatalisador. A adsorção forte pode impedir que a energia luminosa alcance os sítios ativos, diminuindo sua eficiência fotocatalítica. A interação do fotocatalisador com a água ou com íons hidróxidos é necessária para a formação do radical hidroxila, que é o agente oxidante que ataca a matéria orgânica. Estima-se que um efluente que tenha pH próximo do pH_{zpc} do catalisador favoreça o processo fotocatalítico.

A Tabela 5 apresenta os valores do ponto de carga nula dos óxidos e dos suportes puros. O carvão ativado apresentou propriedade neutra, entretanto as condições de basicidade e acidez dependem da natureza do precursor o que é evidenciado na literatura (CHUN *et al.*, 2004).

Nb_2O_5 aumentou o pH_{ZPC} do suporte NaX, que já era básico e do CA (neutro), embora ele sozinho apresente um pH neutro, enquanto que o aumento ocasionado pelo ZnO foi muito menor, independente do suporte.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos na análise de ponto de carga nula dos catalisadores suportados. Todos possuem pH básico em sua superfície, mostrando que um efluente muito ácido seria facilmente adsorvido.

Tabela 5 – Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores não suportados e suportes puros

Catalisadores	pH _(pHzpc)
Nb ₂ O ₅	7,70
ZnO	8,43
TiO ₂ SC	6,60
TiO ₂ A	5,93
NaX	9,00
CA	7,22

Tabela 6- Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores suportados

Catalisadores suportados	pH _(zpc)
5% Nb ₂ O ₅ / NaX	10,90
5% Nb ₂ O ₅ /CA	8,79
5% ZnO/NaX	9,27
5% ZnO/CA	8,41
10% Nb ₂ O ₅ /NaX	10,62
10% Nb ₂ O ₅ /CA	8,03
10% ZnO/NaX	9,88
10% ZnO/CA	7,81

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos suportes e seus catalisadores foram determinados pela análise de microscopia eletrônica com alta resolução. A Figura 33 (A e B) mostra a superfície da zeólita NaX e do carvão ativado (CA) sem óxidos impregnados. A zeólita apresenta-se com formato esférico e o carvão ativado em formato irregular. Nesta ampliação, ainda baixa, já se nota poros na superfície do carvão, macroporos.

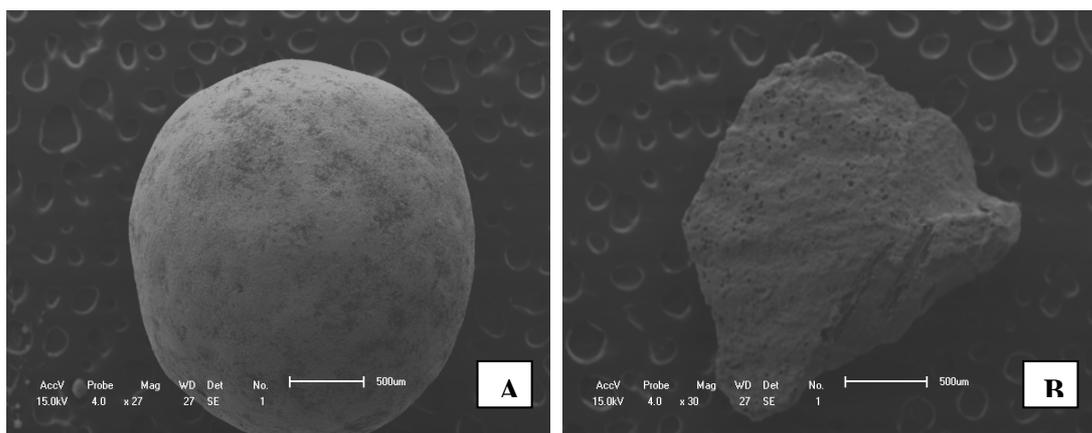


Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaX (A) e carvão ativo (B) ampliadas a 500µm

Pode ser visto na Figura 34 que, não foi possível identificar a presença de cristais de Nb_2O_5 (Figura 34 - C e E) e de ZnO (Figura 34 - D e F) suportado na zeólita NaX. Pode-se supor que estes materiais formaram partículas finas muito pequenas com relação à estrutura da zeólita dificultando sua identificação. Estudos de Bhattacharyya *et al.* (2004) mostraram que não foi possível identificar o TiO_2 na superfície da zeólita somente pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo necessário fazer análise de microsonda-EDX, para determinar e quantificar a presença de TiO_2 no suporte.

Apesar da diferença de ampliação, nota-se que na superfície da zeólita existem grãos da fase ativa. Comparando D e F, que estão na mesma ampliação (2000x), F apresenta mais aglomerados de partículas esféricas, enquanto em D estas partículas estão pouco nítidas. Já C e E estão em ampliações diferentes. No entanto foi possível ver mais aglomerados nítidos de partículas esféricas em E. Em ambos os casos isso ocorre quando se tem mais óxido, porém independente do óxido.

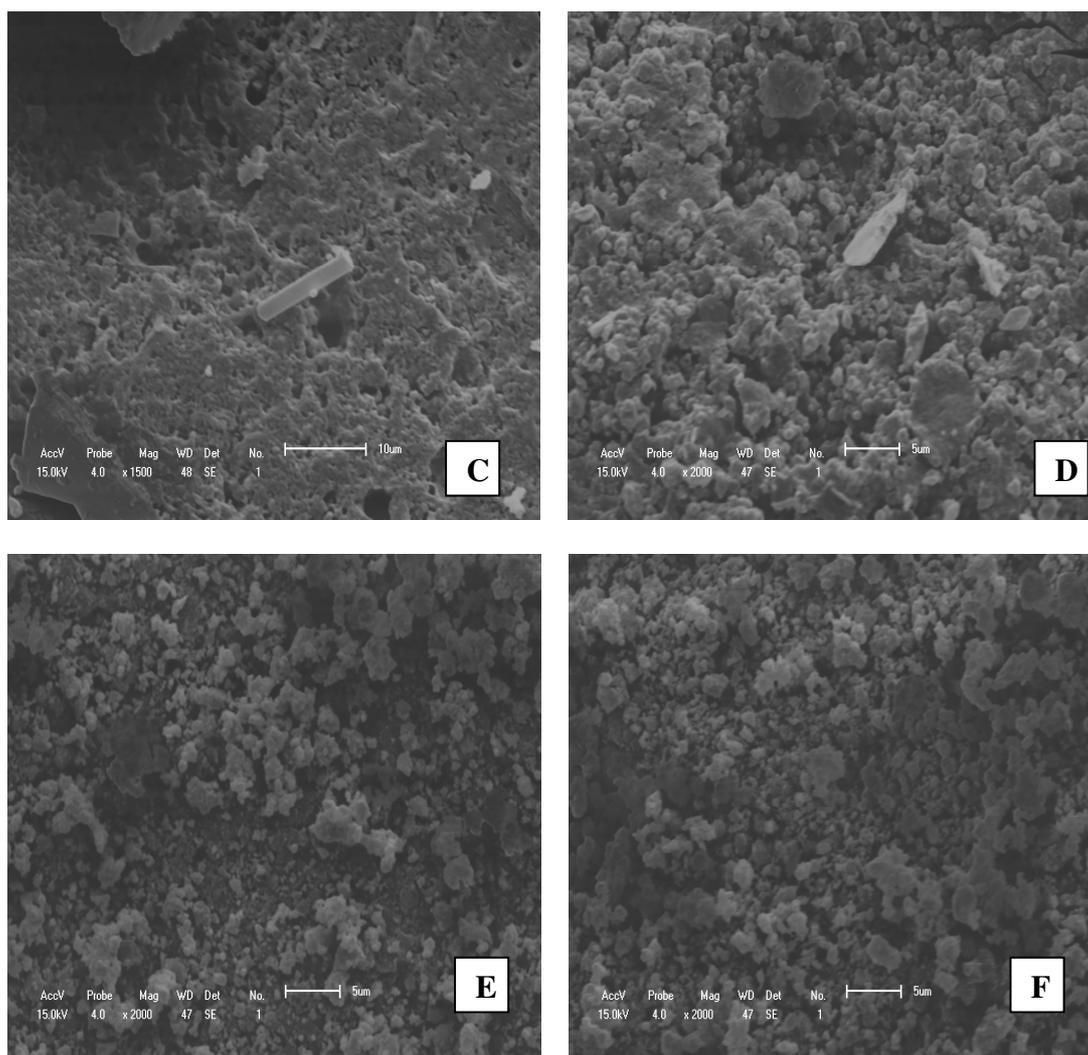


Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura na superfície da zeólita NaX: (C) 5% Nb₂O₅; (D) 5% ZnO; (E) 10% Nb₂O₅ e (F) 10% ZnO

Na análise de MEV dos catalisadores com carvão ativado (Figura 35) pode-se observar que o mesmo apresenta superfície bem porosa. Nos catalisadores com Nb₂O₅, apesar da diferença de ampliação, nota-se que as fases ativas apresentam-se em partículas grandes, principalmente superficiais.

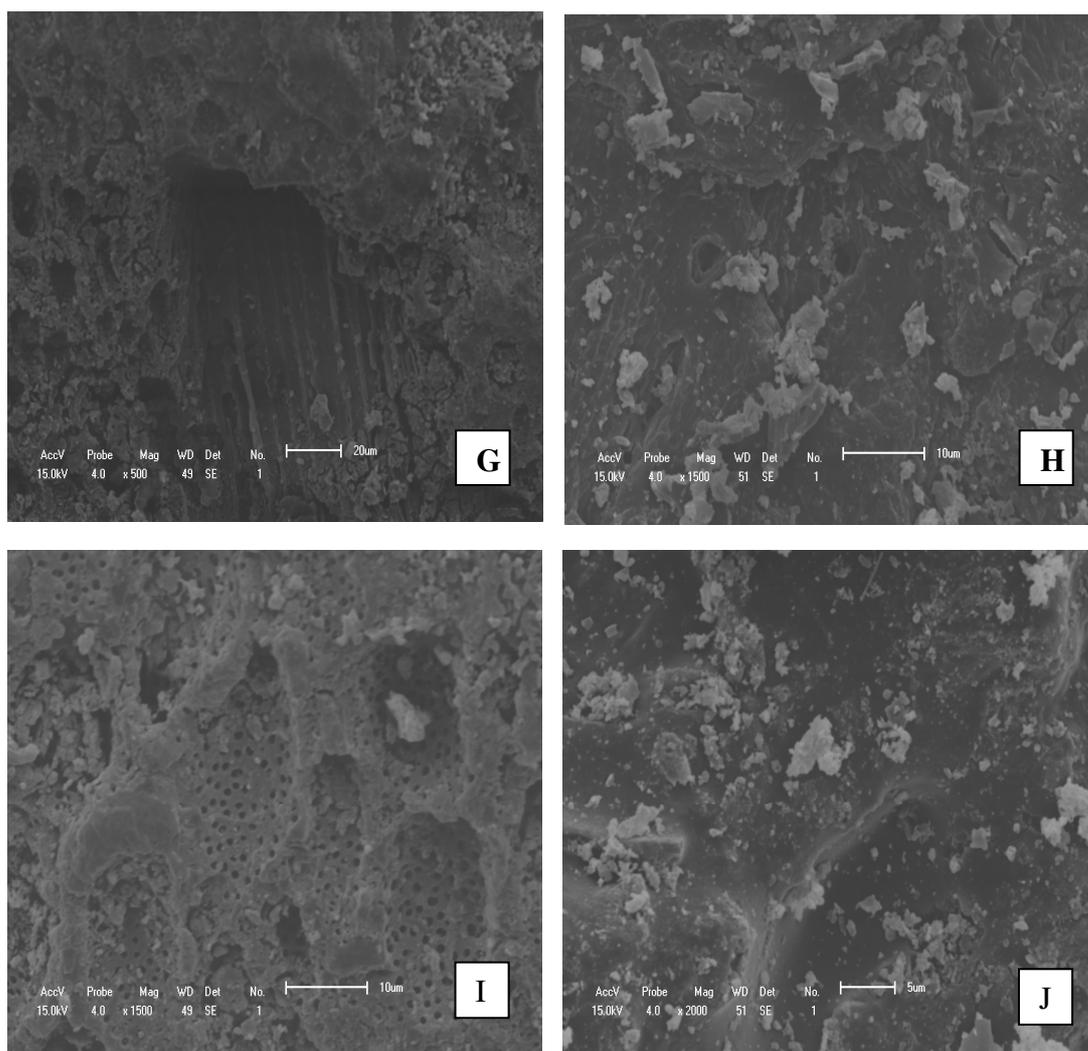


Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura na superfície do carvão ativo: (G) 5% Nb₂O₅; (H) 5% ZnO; (I) 10% Nb₂O₅ e (J) 10% ZnO

5.1.2 Espectroscopia ao Infravermelho

A análise de espectroscopia ao infravermelho com Transformada de Fourier foi realizada nos catalisadores com 10% (m/m) suportados, após o tratamento fotocatalítico das soluções de corante a 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} e com os suportes puros. Esta análise teve como objetivo verificar a presença de resíduos de corante ou intermediários adsorvidos nos catalisadores após os testes fotocatalíticos.

A Figura 36 representa a análise FTIR dos catalisadores 10%Nb₂O₅/NaX e 10%ZnO/NaX após sua utilização nos testes fotocatalíticos com solução de corante Azul Reativo 222 à concentração de 10 mg.L^{-1} . Pode-se notar a presença de perfil de absorção característico de zeólita NaX em 984 cm^{-1} bem acentuado, pico em 1636 cm^{-1} e um em 3440 cm^{-1} . O fotocatalisador 10%Nb₂O₅/NaX acompanhou a característica da NaX pura. O fotocatalisador 10%ZnO/NaX apresentou um pico a mais em 1385 cm^{-1} , pico característico do óxido de zinco. Comparando o espectro de 10%ZnO/NaX ao espectro da zeólita NaX, pode-se constatar que houve um decréscimo na intensidade da banda em 984 cm^{-1} .

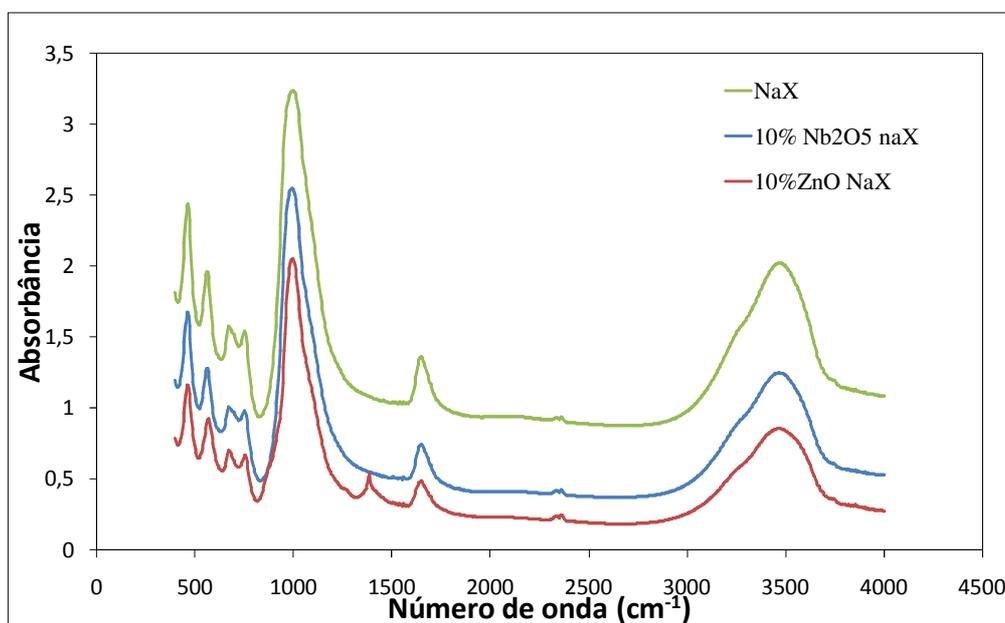


Figura 36 – Espectro de infravermelho dos fotocatalisadores suportados utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L^{-1} de corante sintético

A análise de FTIR do carvão ativado e dos fotocatalisadores 10%Nb₂O₅/CA e 10%ZnO/CA após testes fotocatalíticos com solução de corante azul reativo 222 à concentração de 10 mg.L⁻¹ (Figura 37). Constata-se que não houve modificações no espectro.

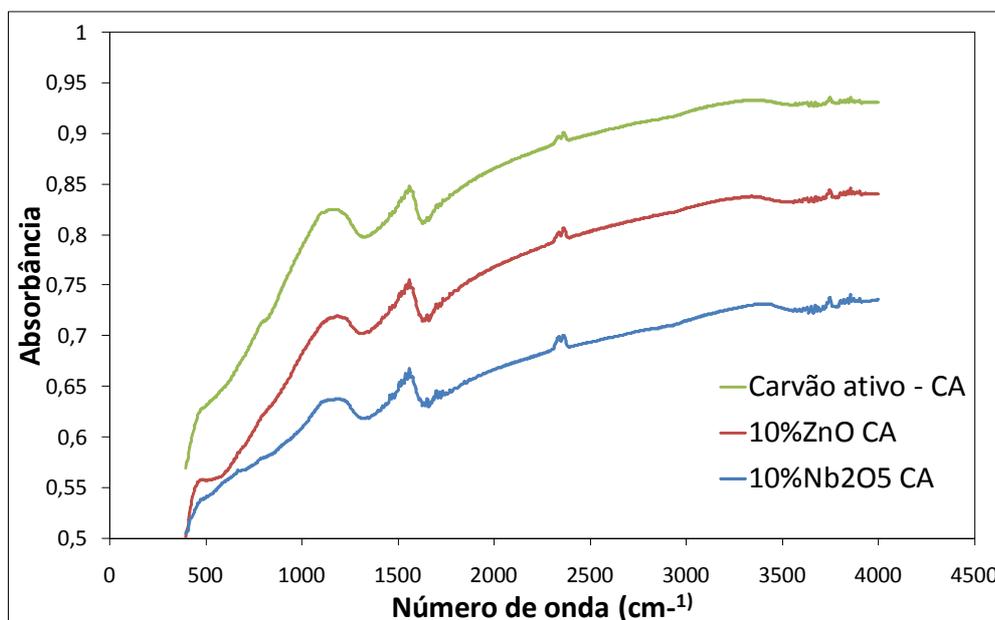


Figura 37– Espectro de infravermelho dos fotocatalisadores suportados utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 10 mg.L⁻¹ de corante sintético

O espectro dos fotocatalisadores suportados na zeólita NaX após o teste fotocatalítico em solução de 100 mg.L⁻¹ mostrou que não houve modificação nos espectros, tanto para 10%Nb₂O₅/NaX quanto 10%ZnO/NaX, conforme Figura 38.

Esses resultados evidenciam que não houve resíduo de corante ou mesmo intermediários após o teste fotocatalítico, ou seja, a degradação e descoloração encontrada nos experimentos é devida unicamente ao processo fotocatalítico e não simples transferência do corante para o catalisador por adsorção. Este resultado é semelhante ao obtido por Sobana e Swaminathan (2007a).

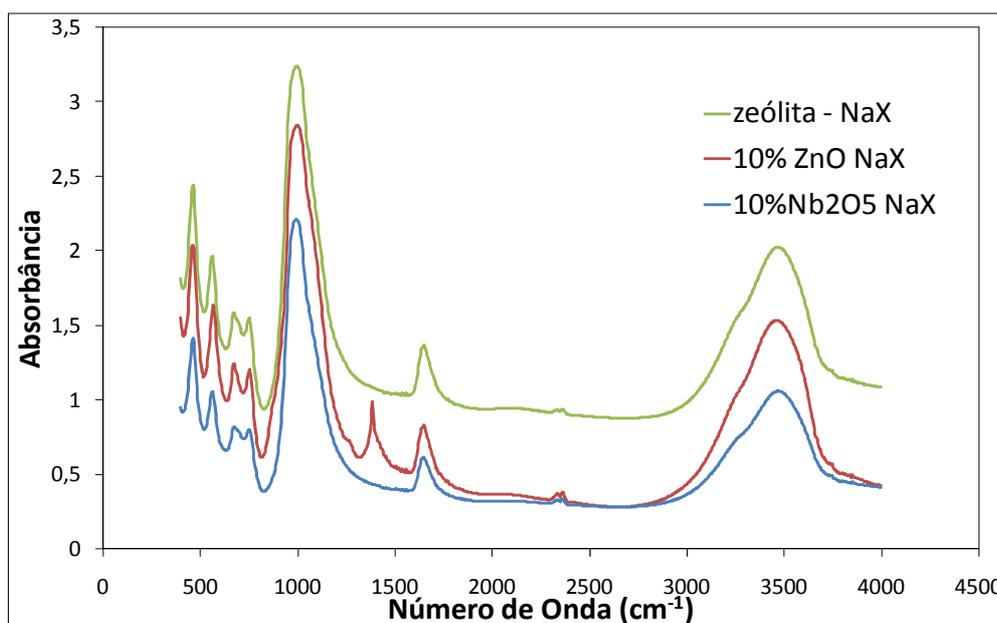


Figura 38 – Espectro de infravermelho dos fotocatalisadores suportados utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L⁻¹ de corante sintético

Resultados semelhantes também foram encontrados para os fotocatalisadores suportados, em carvão ativado utilizados em testes fotocatalíticos com solução de 100mg.L⁻¹: 10% Nb₂O₅/CA e 10%ZnO/CA apresentaram espectros iguais ao do carvão ativado (Figura 39).

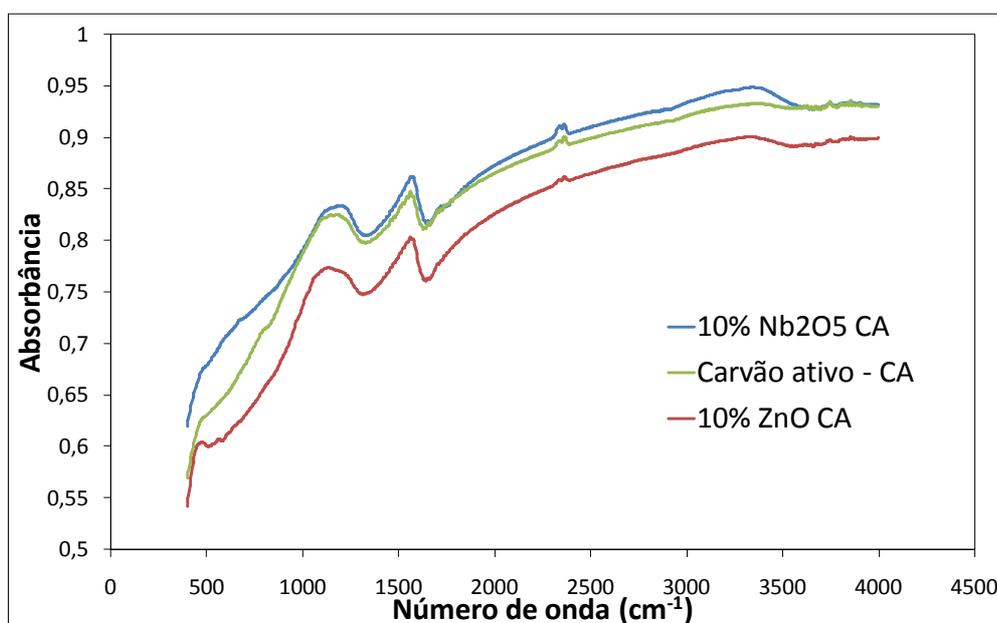


Figura 39– Espectro de infravermelho dos fotocatalisadores suportados utilizados nos testes fotocatalíticos com solução de 100 mg.L⁻¹ de corante sintético

5.1.3 Isoterma de Adsorção

A partir dos experimentos de adsorção do corante azul reativo com os catalisadores suportados, foi feito um ajuste dos dados ao modelo de Langmuir. Foram realizados testes de adsorção utilizando apenas carvão ativado e zeólita NaX puros, conforme pode ser observado na Figura 40. Nos experimentos com carvão ativado puro houve completa adsorção do corante em solução, na faixa estudada, de 0 a 100 mg.L⁻¹.

A zeólita NaX alcançou uma adsorção de 90% para solução com 100 mg.L⁻¹ de corante. As isotermas de adsorção, com carvão ativado e zeólita NaX, não atingiram o patamar devido à concentração da solução de corante ser insuficiente para a saturação dos suportes puros.

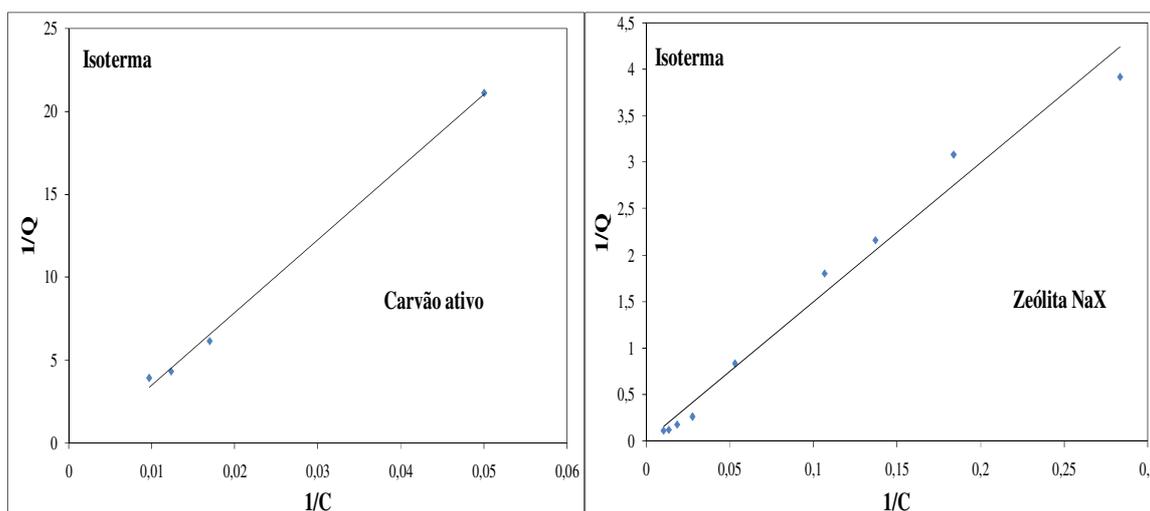


Figura 40 – Isotermas de adsorção do carvão ativo e zeólita NaX puros

Os resultados dos ajustes, com os valores dos parâmetros de Langmuir para catalisadores com 5% de fase ativa em carvão ativado e em zeólita NaX, são apresentadas na Tabela 7 e as isotermas na Figura 41. Foram encontrados bons ajustes para os dados experimentais (boas regressões) ao modelo Langmuir, podendo-se afirmar que a adsorção do corante azul reativo é compatível com o modelo proposto por Langmuir. Deve-se, entretanto ressaltar que a concentração máxima inicial utilizada nos testes de adsorção está dentro da faixa de concentração utilizada nos testes

fotocatalíticos, podendo-se afirmar que nas condições de trabalho a adsorção segue modelo Langmuir.

Abaixo se encontra a equação de Langmuir:

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot C \cdot (q_m - q) \quad (10)$$

Na forma linearizada tem-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{k_d}{q_m \cdot C} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

Deve-se observar, no entanto que, por não ter atingido o patamar de saturação, não se pode afirmar com certeza que a isoterma de Langmuir seria compatível com a complementação da isoterma.

Tabela 7 – Parâmetros do ajuste de Langmuir das Isotermas de adsorção com catalisadores com 5% de fase ativa

Catalisadores	q_m (mg/g)	K_d (mg/L) ⁻¹	R^2
Nb ₂ O ₅ / NaX	0,315	51,64	0,97
ZnO/ NaX	58,47	2,532	0,98
Nb ₂ O ₅ / CA	13,81	0,629	0,97
ZnO/ CA	172,41	0,224	0,99

Os resultados das análises das isotermas (Figura 41) mostraram que, dentre os catalisadores com 5% de fase ativa, o ZnO apresentou melhor capacidade de adsorção do que o Nb₂O₅, independente do suporte. Isto ocorre, devido ao fato do óxido de zinco apresentar caráter anfótero. A interação entre condições ácidas ou alcalinas da solução determina sua afinidade a favor da adsorção. Sendo a solução de corante reativo de carga negativa e o óxido de zinco de carga positiva o processo de adsorção é favorecido, como observado por Dutta *et al.* (2009). Esse resultado mostra que esse catalisador tem potencial para ser usado como fotocatalisador.

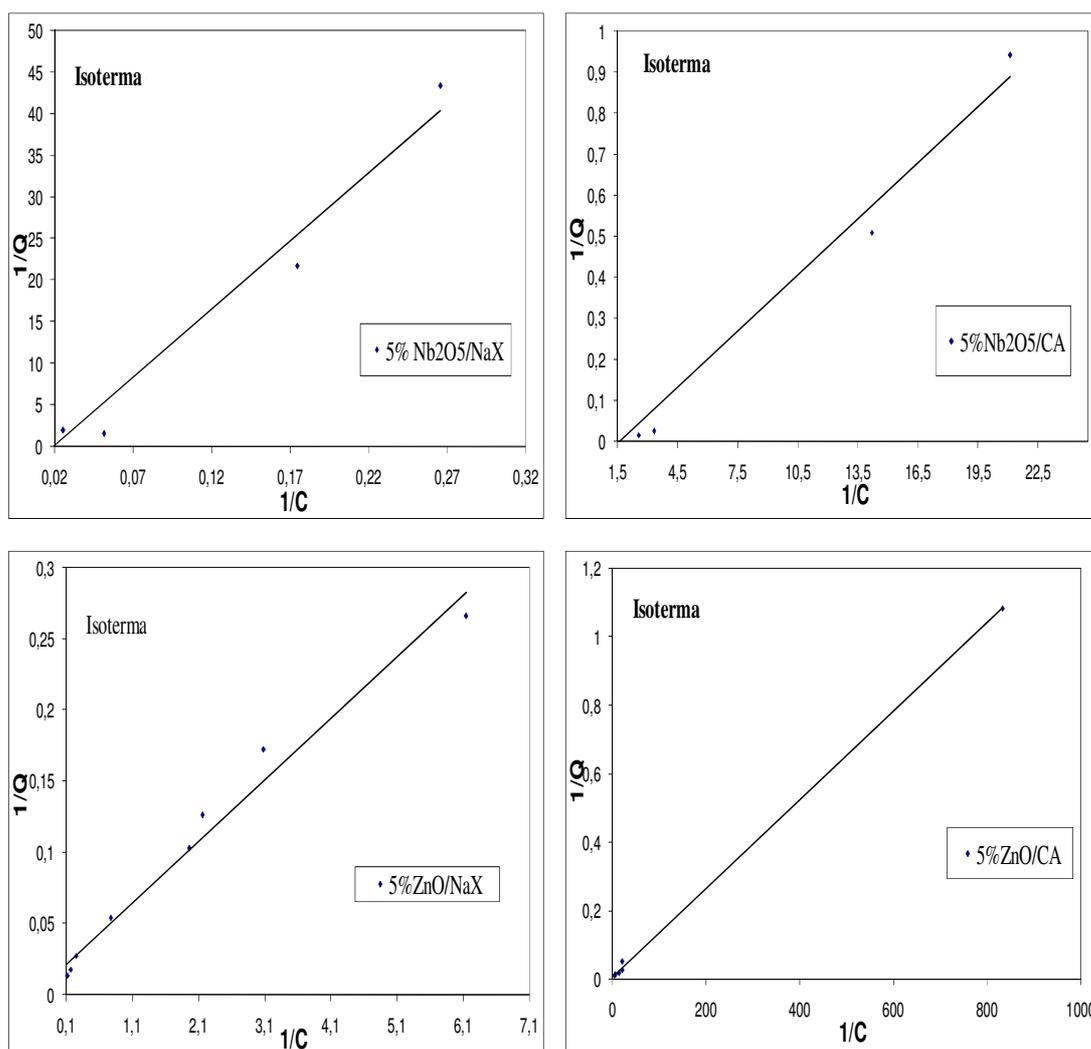


Figura 41 – Isothermas de adsorção do Nb₂O₅ e ZnO suportados em zeólita e carvão ativo com 5% de fase ativa

Os valores das constantes da isoterma de Langmuir determinados pelos dados experimentais com os catalisadores com 10% de fase ativa, impregnados em carvão ativado e zeólita NaX estão apresentados na Tabela 8.

As isothermas de adsorção (Figura 42) para o catalisador com ZnO suportado em zeólita mostra que a capacidade máxima de adsorção para 10% de fase ativa ainda não foi atingida. Isto é não foi alcançado o patamar, tendo-se por isso um valor muito grande de q_m , pois $1/q_m$ é próximo de zero (equação 11). No entanto para o mesmo catalisador suportado em carvão ativado não foi possível ajustar ao modelo de Langmuir. Esse resultado evidencia que para esses casos em concentrações normais de

operação com efluentes naturais, a saturação da superfície catalítica não será alcançada. Esse resultado também mostra que a adsorção está acontecendo preferencialmente na superfície dos óxidos e aumenta com o aumento da quantidade de fase ativa.

Tabela 8 – Parâmetros do ajuste de Langmuir das Isotermas de adsorção com catalisadores com 10% de fase ativa

Catalisadores	q_m (mg/g)	K_d (mg/L) ⁻¹	R^2
Nb₂O₅/ NaX	42,02	380,56	0,986
ZnO/ NaX	1000	54,00	0,999
Nb₂O₅/ CA	476,19	15,19	0,965
ZnO/ CA	*	*	*

*Não foi possível ajustar o modelo Langmuir

Pode-se notar pela Figura 42 que as isotermas de adsorção dos fotocatalisadores com 10% de fase ativa suportados em NaX e CA, mostraram que não houve saturação dos mesmos, seguindo o mesmo comportamento da isoterma dos fotocatalisadores suportados com 5% de fase ativa.

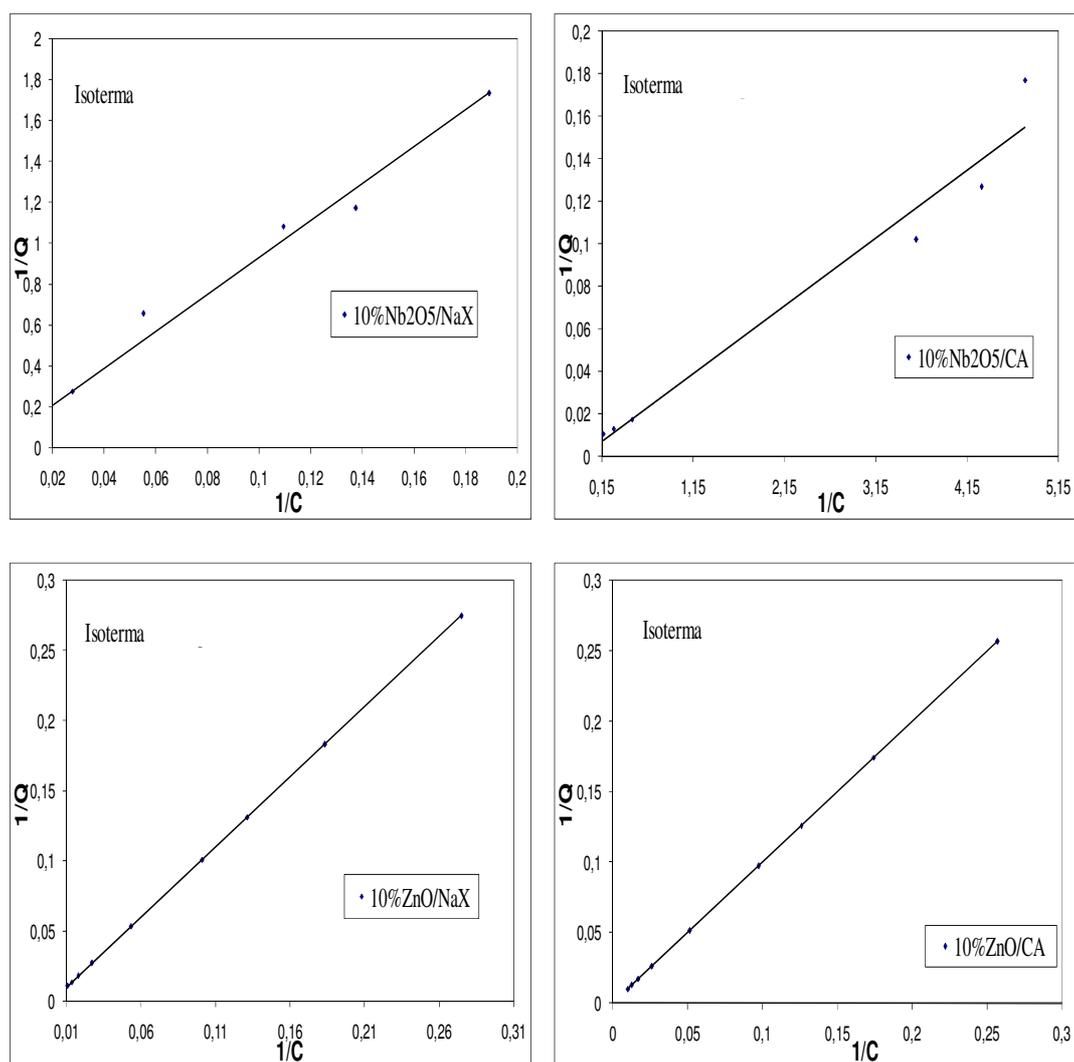


Figura 42 – Isotermas de adsorção do Nb₂O₅ e ZnO suportados em zeólita e carvão ativo, com 10% de fase ativa

5.2 Degradação Fotocatalítica

5.2.1 Avaliação da remoção da cor do corante sintético com catalisadores suportados

Os resultados obtidos dos testes fotocatalíticos para o corante sintético encontram-se na Tabela 9. Verificou-se que na ausência do catalisador praticamente não ocorreu descoloração e mineralização do corante sintético, ocorrendo pouca fotólise, evidenciando a necessidade de catalisadores para que ocorra a degradação do corante. Nota-se que com o catalisador 5%Nb₂O₅/CA houve degradação praticamente igual ao

teste sem catalisador, mostrando que o mesmo possui pouquíssima atividade em altas concentrações.

A Figura 43 apresenta os perfis de degradação ao longo do tempo com os catalisadores 5%Nb₂O₅ e ZnO em ambos os suportes, para solução corante de 10mg.L⁻¹. Nota-se que os catalisadores com zeólita são sempre mais eficientes que os respectivos com CA. A melhor distribuição da fase ativa na zeólita explica a maior eficiência desses catalisadores.

Tabela 9 – Remoção Percentual de corante Azul Reativo

Catalisador	Suporte	% Remoção da cor	
		10 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
-	-	N.R. ^a	5,90
-	NaX	86,91	11,74
-	CA	70,41	9,35
5%Nb ₂ O ₅	NaX	60,00	^b 11,50
5%ZnO	NaX	98,61	50,00
5%Nb ₂ O ₅	CA	36,00	^b 5,40
5%ZnO	CA	80,00	16,70
10%Nb ₂ O ₅	NaX	96,00	21,72
10%ZnO	NaX	99,52	73,32
10%Nb ₂ O ₅	CA	88,61	13,24
10%ZnO	CA	91,65	14,56

^a Não realizada; ^b Concentração real inicial de 85mg.L⁻¹

O catalisador 5%ZnO/NaX foi o mais eficiente, alcançando 96,32% de descoloração em apenas 180 min de teste. Com o aumento da concentração de corante para 100 mg.L⁻¹ (Figura 44), verificou-se uma redução na eficiência do processo em todos os testes, o que era de se esperar, pois a percentagem de descoloração apresenta-se

inversamente proporcional à concentração inicial do corante. Como a luz pode ser capturada tanto pelo catalisador suspenso quanto pela molécula de corante, ocorre uma redução na penetração da luz em soluções concentradas (maior número de interferentes), evidenciando resultados mais eficientes em sistemas diluídos (PIERCE, 1994).

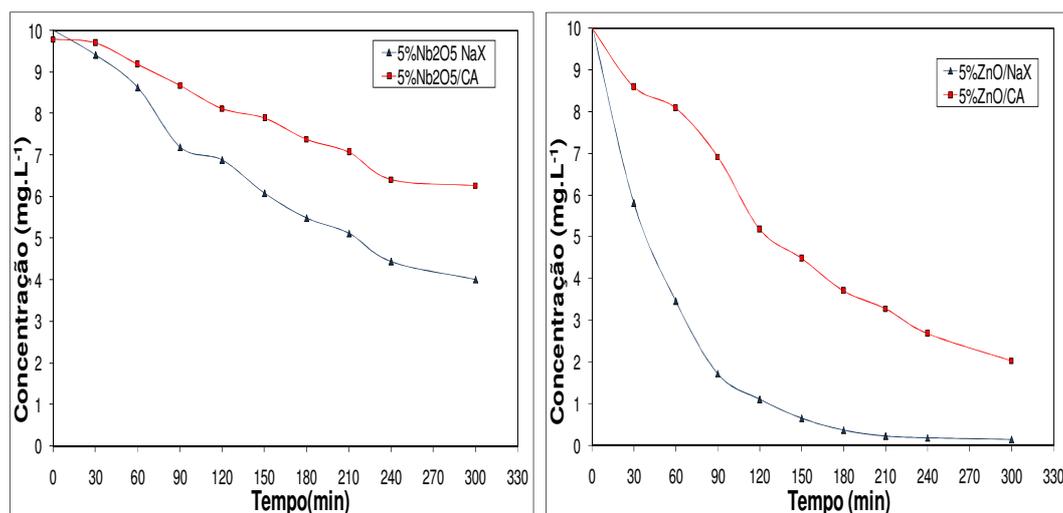


Figura 43 – Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 5% de fase ativa

Nos testes fotocatalíticos utilizando o catalisador 5%ZnO/NaX, a remoção de cor foi aproximadamente 98 % para 10 mg.L⁻¹ e de 50% para a concentração de 100 mg.L⁻¹. Quando ZnO foi suportado em carvão ativado, a eficiência do processo foi também reduzida. No entanto esta redução não foi tão significativa para a concentração de 10 mg.L⁻¹, com a qual observou-se redução de cor de 80% contra 16% para 100 mg.L⁻¹.

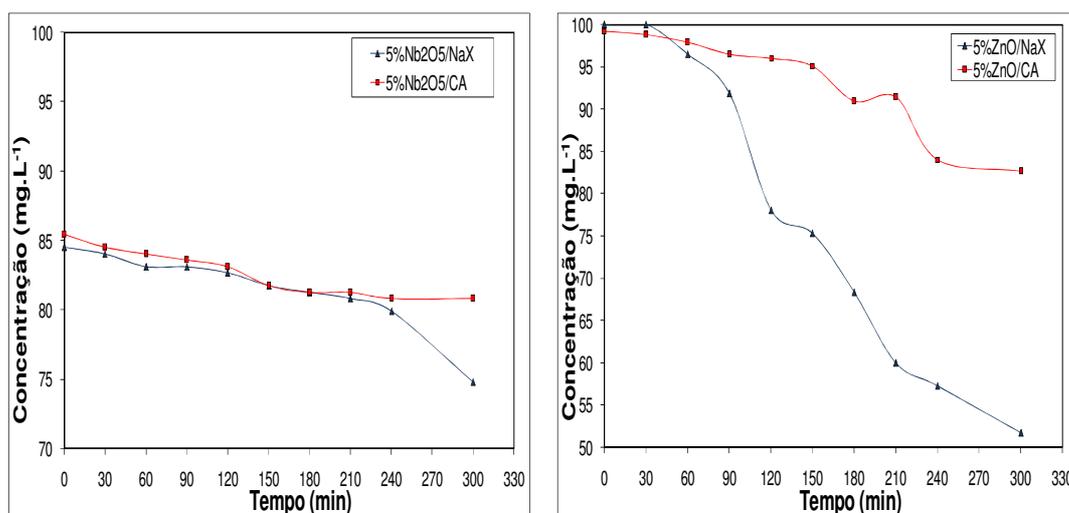


Figura 44 – Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 5% de fase ativa

Os testes realizados com catalisadores suportados com 10% de fase ativa tiveram eficiência catalítica superior à dos catalisadores com 5% de fase ativa, como pode ser observado na Tabela 9. O catalisador 10%Nb₂O₅/NaX atingiu 36% de eficiência a mais do que o mesmo catalisador com 5% de fase ativa, resultando em 96% na remoção da cor do corante com 10 mg.L⁻¹. O óxido de zinco também aumentou sua eficiência catalítica, alcançando 99,52% de remoção de cor (Figura 45) 90 min de teste.

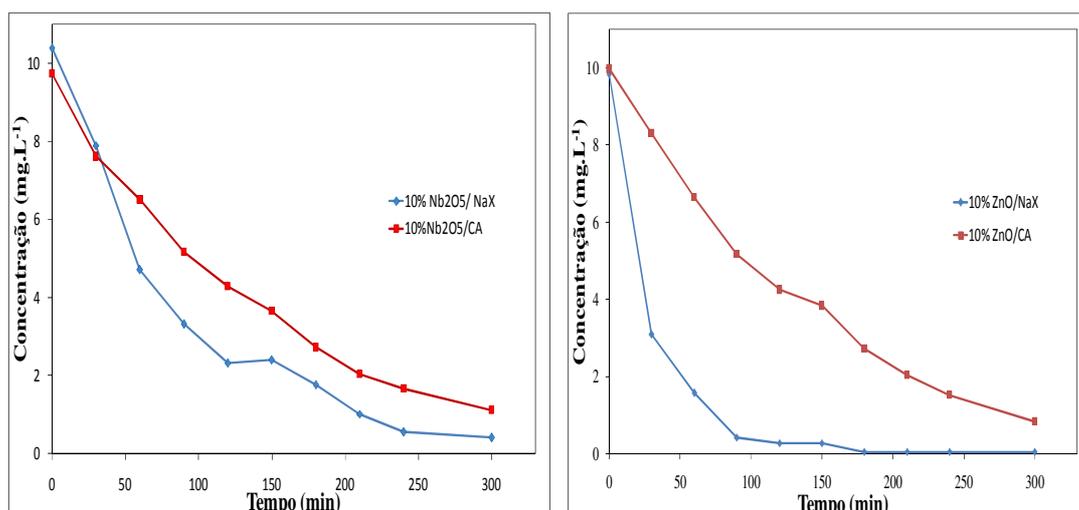


Figura 45 – Degradação fotocatalítica do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa

Analisando-se na Figura 46 a degradação fotocatalítica do corante com concentração de 100 mg.L^{-1} e empregando 10% de fase ativa nota-se também uma melhora significativa na atividade dos catalisadores em relação aos experimentos a 100 mg.L^{-1} e 5% de fase ativa.

A alta concentração de corante, 100 mg.L^{-1} , prejudica a atividade fotocatalítica dos catalisadores, como foi explicado anteriormente, no entanto o óxido zinco com 10% de fase ativa alcançou resultados satisfatórios.

Tanto 5%ZnO/NaX quanto 10%ZnO/NaX apresentaram maior degradação do corante azul reativo 222. Foram os catalisadores com a menor área, embora seja relatado na literatura que a diminuição da área provoca uma redução na eficiência da degradação fotocatalítica (HUANG *et al.*, 2008). Neste caso, o efeito sinérgico positivo entre o óxido e o suporte provavelmente prevalece. Este resultado também foi encontrado por Fu *et al.* (2004), o catalisador com menor área apresenta a maior atividade.

Avaliando o potencial catalítico do óxido de zinco suportado na zeólita NaX, o fotocatalisador suportado com 10% de massa descoloriu a solução de corante com 10 mg.L^{-1} em 90 minutos de reação fotocatalítica, enquanto que o fotocatalisador com 5% de fase ativa removeu a cor do corante com a mesma concentração em 180 minutos de reação, mostrando relação direta entre quantidade de fase ativa e velocidade de degradação.

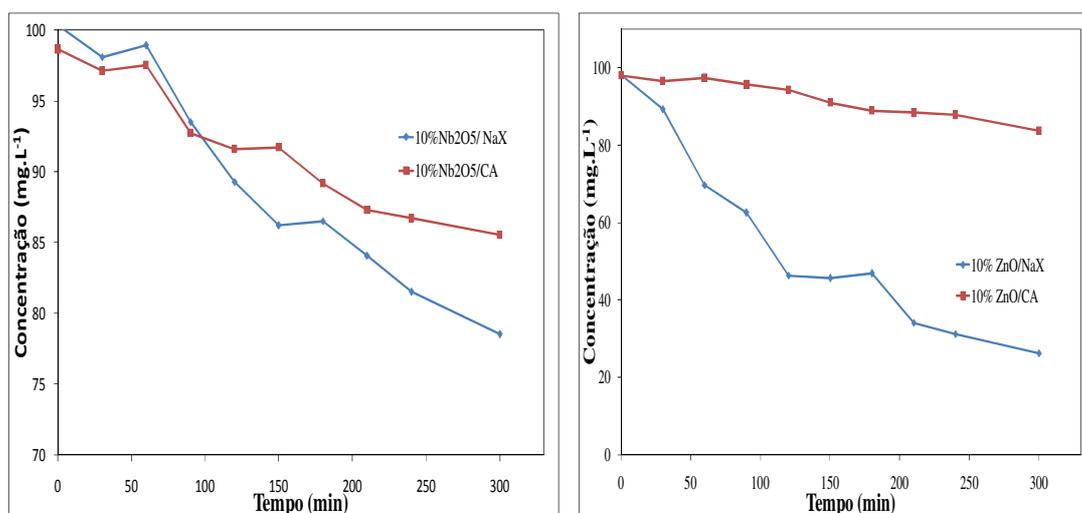


Figura 46 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a 100 mg.L^{-1} empregando catalisadores suportados com 10% de fase ativa

A Figura 47 mostra os resultados da degradação fotocatalítica dos suportes puros. Apesar de ocorrer redução de absorbância, não se pode afirmar que houve degradação e não apenas adsorção do corante nos suportes.

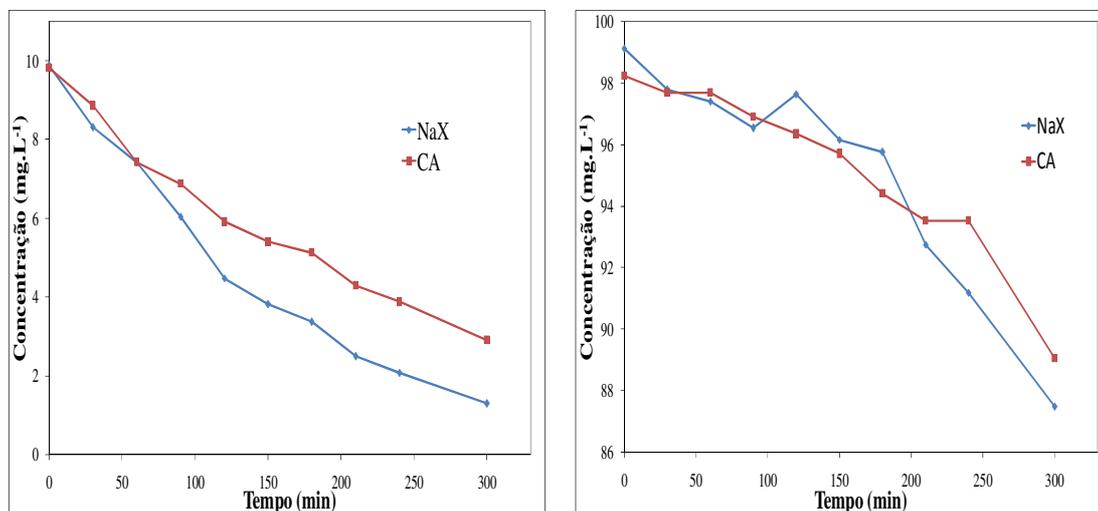


Figura 47 – Degradação fotocatalítica com NaX e CA em solução de corante à 10 e 100 mg.L⁻¹

Os resultados encontrados nos testes de degradação fotocatalítica mostraram que a zeólita NaX é melhor suporte que o carvão ativado. Isso não foi uma consequência da dispersão da fase ativa no suporte, pois o carvão ativado utilizado possui maior área superficial que a zeólita. Dessa forma pode-se inferir sobre um efeito sinérgico entre a fase ativa e a zeólita. Esse aumento na atividade deve-se provavelmente ao fato da zeólita possuir cátions de compensação que estabilizam os elétrons promovidos à banda de condução, facilitando o processo fotocatalítico.

5.2.2 Cinética da Reação Fotocatalítica

A cinética de degradação de vários compostos pode ser descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H). 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 pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (12)$$

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

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

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.K.C = k_{ap}.C \quad (13)$$

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

Integrando, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}.t \quad (14)$$

O tempo de meia vida, tempo necessário para que a concentração dos compostos orgânicos seja reduzida pela metade, para sistemas com cinética de pseudo-primeira ordem, é dado pela expressão 15:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{ap}} \quad (15)$$

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

$$r = -\frac{dC}{dt} = k = k_{ap} \quad (16)$$

Integrando, tem-se:

$$C - C_0 = -k_{ap} \cdot t \quad (17)$$

ou na forma normalizada:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{ap}}{C_0} \cdot t \quad (18)$$

O tempo de meia vida, tempo necessário para que a concentração dos compostos orgânicos seja reduzida pela metade, para sistemas com cinética de ordem zero, é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{C_0/2}{k_{ap}} \quad (19)$$

Para o ajuste cinético, partindo-se de 10 pontos experimentais, foram consideradas linearizações com no mínimo 7 pontos e um coeficiente de correlação maior que 0,98.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados dos testes realizados com o corante sintético com concentração de 10 mg.L^{-1} , os quais seguiram cinética de pseudo-primeira ordem. Observou-se que a reação de degradação do efluente sintético com 5% ZnO/NaX ocorreu rapidamente, a concentração foi reduzida em 50% em 52 min de teste. Com 10% de fase ativa a concentração foi reduzida em 50% em 38 min. Para 5% ZnO/CA foram necessários 157 min para atingir a mesma redução. O tratamento fotocatalítico empregando 10% ZnO/CA reduziu 50% da concentração em 84 min.

Tabela 10 – Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores com 5% de fase ativa para solução de 10 mg.L⁻¹

Catalisador	Degradação (%)	K _{ap} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Nb ₂ O ₅ /NaX	60	0,0027	255
Nb ₂ O ₅ /CA	36	0,0014	493
ZnO/NaX	98	0,0131	52
ZnO/CA	80	0,0043	157

A degradação fotocatalítica com o Nb₂O₅/CA apresentou um percentual de degradação duas vezes menor do que o observado em relação à zeólita, necessitando de tempo maior (493 min) para reduzir em 50% a concentração do corante. 10%Nb₂O₅ suportado em NaX e CA (Tabela 11) removeram mais de 85% da coloração da solução de corante. No entanto, o catalisador suportado na zeólita necessitou de 65 minutos para reduzir a concentração pela metade, enquanto que o suportado no carvão ativado precisou de 96 minutos. Os resultados do ajuste cinético estão em consonância com os encontrados a partir da curva de descoloração, mostrando bom ajuste.

Tabela 11 – Cinética de reação de pseudo-primeira ordem dos catalisadores com 10% de fase ativa para solução de 10 mg.L⁻¹

Catalisador	Degradação (%)	K _{ap} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Nb ₂ O ₅ /NaX	96	0,0107	65
Nb ₂ O ₅ /CA	88	0,0072	96
ZnO/NaX	99	0,0178	38
ZnO/CA	91	0,0082	84

Em relação aos testes realizados com uma concentração maior (100 mg.L⁻¹), estes seguiram cinética de ordem zero aparente e os resultados encontram-se nas Tabelas 12 e 13. Novamente, ZnO/NaX foi o catalisador que apresentou a maior

eficiência, reduzindo a concentração pela metade em 344 min com 5% de fase ativa e 219 min para o catalisador com 10% de fase ativa.

Tabela 12 – Cinética de reação de ordem zero dos catalisadores de 5% de fase ativa para solução de 100 mg.L⁻¹

Catalisador	Degradação (%)	K_{ap} (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}$ (h)
Nb ₂ O ₅ /NaX	11	0,0151	2745	46
Nb ₂ O ₅ /CA	5	0,0153	2775	46
ZnO/NaX	50	0,1471	344	6,0
ZnO/CA	16	0,0131	3583	60

Para Nb₂O₅, independente do suporte e da fase ativa, o tempo de meia-vida foi muito maior, entre 11 e 46 h de reação. Resultados menos eficientes do que com solução diluída, o que era de se esperar, pois no processo ocorre uma diminuição na penetração da luz em soluções concentradas reduzindo a geração de radicais •OH na superfície do catalisador e uma possível adsorção das moléculas orgânicas na superfície do catalisador formando várias camadas e inibindo a reação das moléculas adsorvidas com as lacunas fotogeradas (ZHANG *et al.*, 1998; KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

Tabela 13 – Cinética de reação de ordem zero dos catalisadores de 10% de fase ativa para solução de 100 mg.L⁻¹

Catalisador	Degradação (%)	K_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}$ (h)
Nb ₂ O ₅ /NaX	21	0,0722	691	12
Nb ₂ O ₅ /CA	13	0,0394	1241	21
ZnO/NaX	73	0,2232	219	4
ZnO/CA	14	0,0475	1030	17

5.2.3 Avaliação da mineralização do corante

Para os melhores resultados, as amostras iniciais e finais foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. As Figuras 48, 49 e 50 apresentam os espectros UV-Vis para os testes com 10mg/L, usando 10% Nb₂O₅/NaX, 5%ZnO/NaX e 10%ZnO/NaX, respectivamente, e a Figura 51 apresenta os espectros para 10%ZnO/NaX para 100 mg.L⁻¹.

Analisando os gráficos, fica clara a redução da cor na região do visível ($\lambda > 350$ nm), identificada pela redução do pico de absorbância a 614 nm que foi usado para monitorar a descoloração do corante, isto é, a degradação dos grupos cromóforos responsáveis pela cor. A redução na absorbância a 315 nm, por outro lado, indica a degradação da parte aromática do corante. Também é evidente o aumento da absorção na região UV. Apenas o catalisador 10%Nb₂O₅/NaX não promoveu o aumento de compostos que absorvem na região de 200 nm. Esse aumento pode significar presença de intermediários que absorvam nesse comprimento de onda. Dessa forma, apesar de menos eficiente de modo geral, esse catalisador não deixa intermediários após o tempo de reação estabelecido.

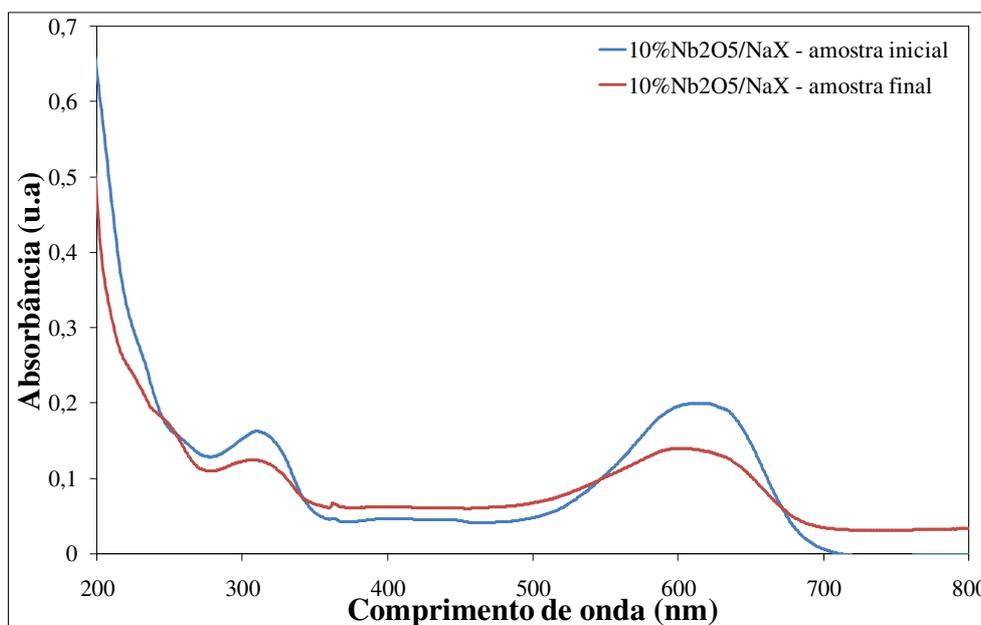


Figura 48 - Espectro UV/Vis das amostras com 10 mg.L⁻¹ empregando 10% Nb₂O₅/NaX

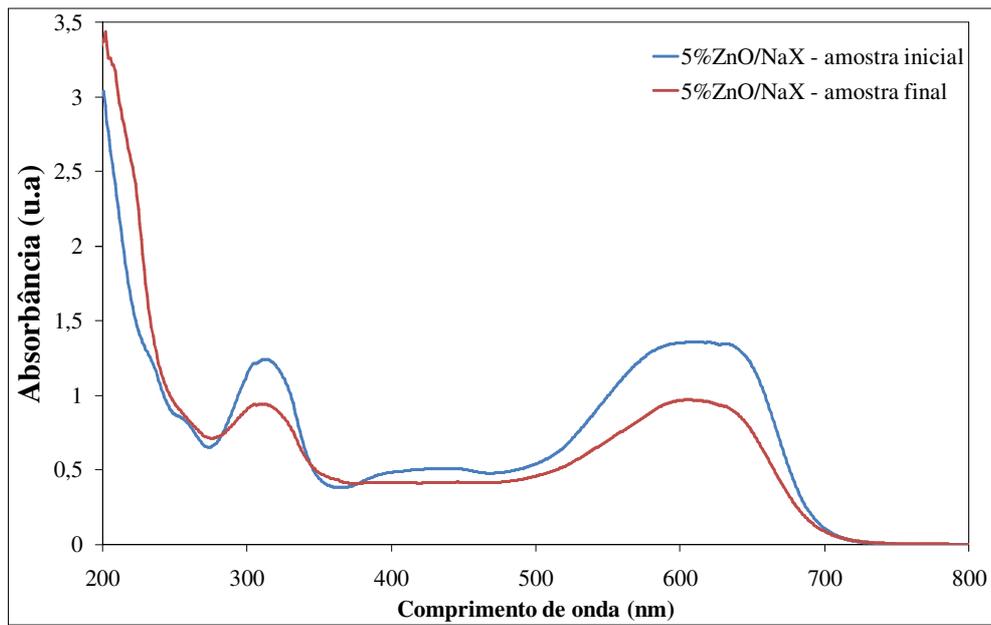


Figura 49 – Espectro UV/Vis das amostras com 10 mg.L^{-1} empregando 5% ZnO/NaX

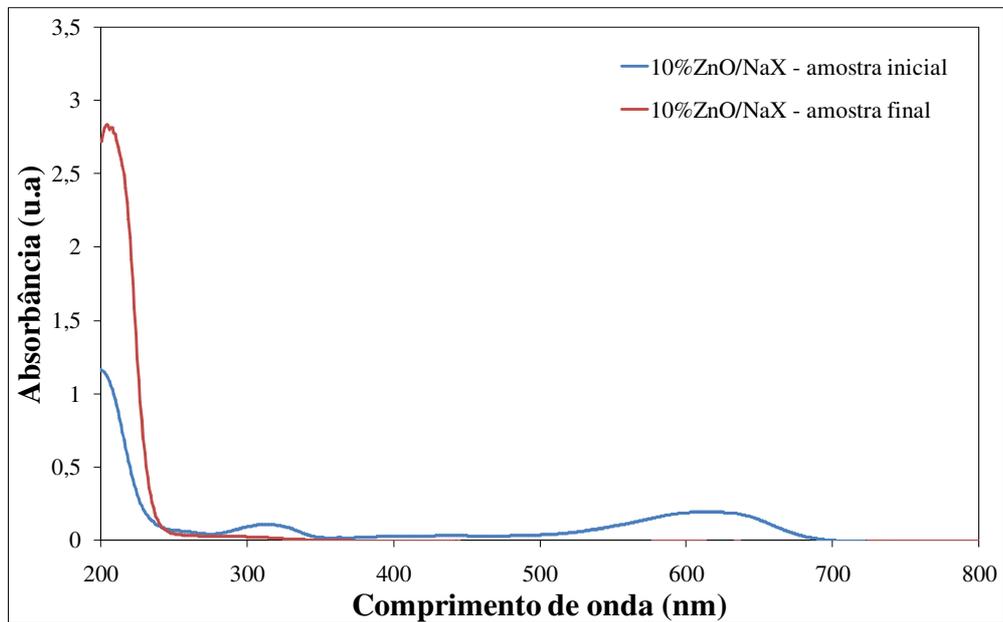


Figura 50 – Espectro UV/Vis das amostras com 10 mg.L^{-1} empregando 10% ZnO/NaX

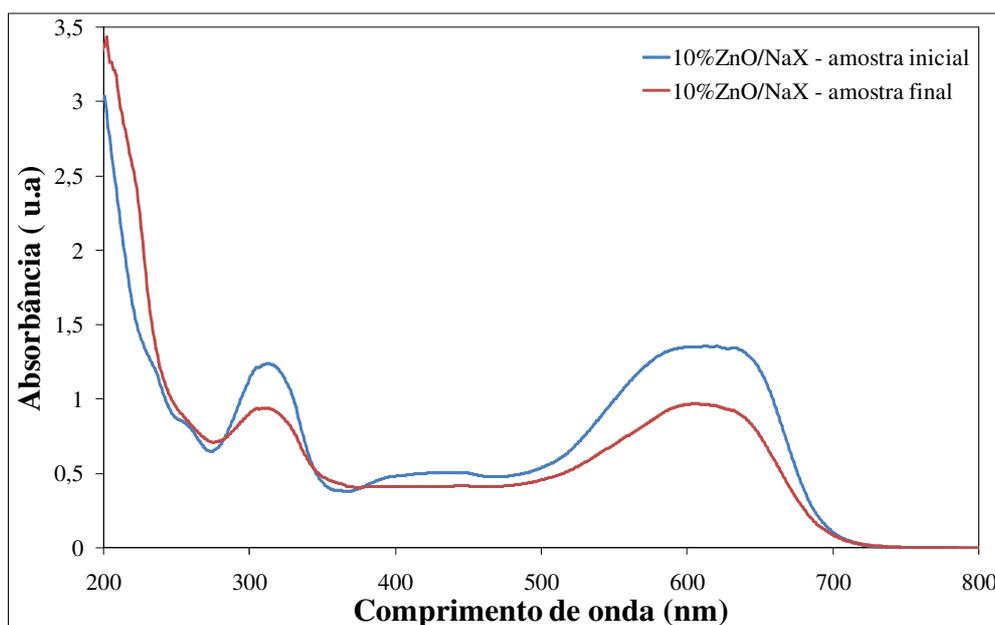


Figura 51 – Espectro UV/Vis das amostras com 100 mg.L^{-1} empregando $10\% \text{ ZnO/NaX}$

A Tabela 14 mostra os resultados de mineralização, realizados por análise de carbono orgânico total do corante (COT), do corante sintético azul reativo 222. Pode-se observar que os fotocatalisadores suportados em zeólita NaX foram os que proporcionaram maior mineralização do corante sintético, principalmente para as soluções de corante com concentração de 10 mg.L^{-1} . Apesar da boa degradação do corante houve pouca mineralização, mostrando que houve redução dos grupos cromóforos mas houve geração de intermediários que não foram totalmente degradados. Isso foi evidenciado pelo aumento da absorção na região de 200nm, figura 49, 50 e 51. Já o catalisador $10\% \text{ Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, apesar de pouca redução de coloração apresentou mineralização semelhante ao catalisador $5\% \text{ ZnO/NaX}$ sem geração de intermediário na região de 200nm.

Dentre os catalisadores, os suportados em NaX, apresentaram maior mineralização, indicando que o suporte auxiliou na permanência dos intermediários por mais tempo na superfície catalítica do fotocatalisador. O fotocatalisador $10\% \text{ ZnO/NaX}$ mineralizou 81% dos compostos poluentes para concentração de 10 mg.L^{-1} , novamente o mais ativo.

Isso ocorreu provavelmente, devido à natureza hidrofílica da zeólita NaX, que durante o processo fotocatalítico promove a absorção de água e, conseqüentemente, aumenta a formação de radicais hidroxilas a partir de OH^- na superfície do catalisador. Com adição de ZnO torna-se mais eficaz devido a sua capacidade de adsorção e de absorção da luz em relação ao Nb_2O_5 (HISANAGA e TANAKA, 2002; CHAKRABARTI *et al.*, 2004).

A menor eficiência dos catalisadores suportados em carvão ativado pode ser atribuída à alta capacidade de adsorção do carvão que inibe a mineralização do corante (BHATTACHARYYA *et al.*, 2004).

O alto valor relativo de mineralização com suporte puro corrobora com a hipótese de que houve apenas adsorção do corante pelos suportes.

Tabela 14 – Porcentagem de mineralização fotocatalítica do corante sintético

Fotocatalisador	Suporte	% mineralização	
		10 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
	NaX	50,00	1,96
	CA	13,23	0,00
5% Nb ₂ O ₅	NaX	-	1,96
5% ZnO	NaX	44,12	2,61
5% Nb ₂ O ₅	CA	7,35	1,30
5% ZnO	CA	26,47	0,00
10% Nb ₂ O ₅	NaX	44,11	3,92
10% ZnO	NaX	81,00	9,15
10% Nb ₂ O ₅	CA	33,82	1,96
10% ZnO	CA	7,35	0,00

5.2.4 Avaliação da remoção da cor do corante sintético com catalisadores imobilizados em lâminas de vidro

Para efeito de comparação de atividade fotocatalítica entre os fotocatalisadores suportados e os fotocatalisadores imobilizados foram realizados testes fotodegradativos da solução aquosa de corante sintético azul reativo 222 na concentração de 10 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} .

A reação fotocatalítica ocorreu utilizando 500 mL de solução de corante em diferentes concentrações, sendo irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio a 250 W por 5 h. Foram utilizadas seis lâminas de vidro para cada tipo de catalisador para forrar o fundo do recipiente de vidro onde fora colocada a solução. A massa dos catalisadores, bem como suas características específicas, está descrita na Tabela 15.

A massa relativa de catalisador impregnado nas lâminas de vidro variou em função da característica do procedimento que dificultava a obtenção de uma camada com espessura constante em todas as lâminas. Os resultados mostraram boa eficiência de decomposição. Comparando-se os testes com os catalisadores impregnados em carvão ativado e zeólita nota-se uma melhora na eficiência da degradação. ZnO mostrou-se eficiente em ambas as concentrações, superando TiO_2 em qualquer tipo de tratamento prévio. A alta atividade do ZnO em altas concentrações de efluente permite sua utilização em sistemas com maior concentração de efluente.

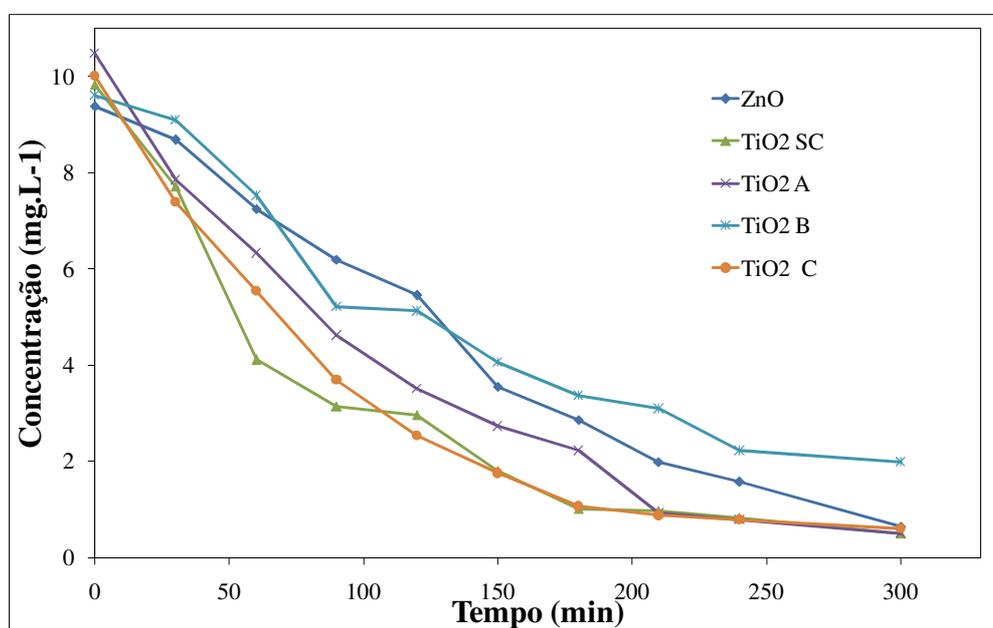
A Figura 52 e 53 apresentam os perfis de degradação mostrando a semelhança entre o desempenho dos catalisadores ZnO, TiO_2SC e TiO_2A .

O potencial fotodegradativo do Nb_2O_5 imobilizado não foi avaliado devido ao fato do catalisador não permanecer imobilizado na lâmina de vidro. Pode-se dizer que o Nb_2O_5 não é um semicondutor ideal para ser utilizado imobilizado em lâmina de vidro com esta metodologia.

Embora a massa de catalisador utilizada nos catalisadores imobilizados seja maior, sua elevada eficiência em comparação aos catalisadores suportados ainda está amparada na eliminação do processo de separação ao se utilizar lâminas de vidro.

Tabela 15 – Porcentagem de remoção da cor com catalisadores imobilizados

Catalisador	Massa de catalisador imobilizado (g)		% Remoção	
	10 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
ZnO	5,11	4,77	93,09	63,99
TiO ₂ SC	5,67	5,33	94,82	22,33
TiO ₂ A	5,24	4,88	95,14	23,48
TiO ₂ B	5,13	6,12	79,38	14,84
TiO ₂ C	4,72	4,73	93,99	18,14

Figura 52 – Descoloração do corante com catalisadores imobilizados em lâminas de vidro, com concentração de 10 mg.L⁻¹

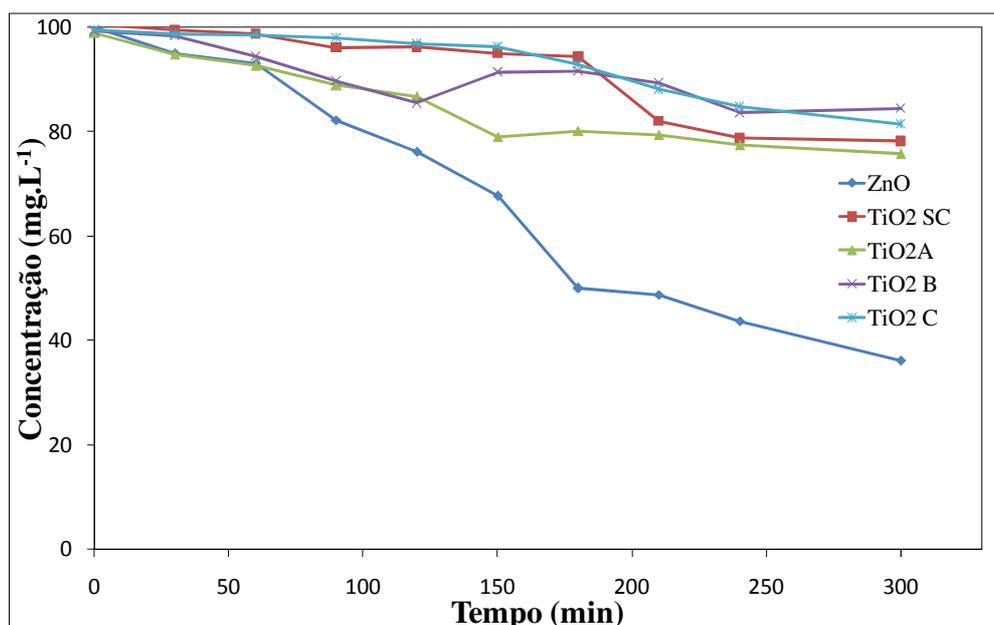


Figura 53 - Descoloração do corante com catalisadores imobilizados em lâminas de vidro, com concentração de 100 mg.L-1

5.2.5 Degradação do efluente têxtil

Com o objetivo de avaliar o potencial fotocatalítico quanto à descoloração e mineralização do corante têxtil contido em efluentes *in natura*, foram avaliados os fotocatalisadores suportados com maior atividade na fotodegradação de soluções com corante sintético azul reativo 222.

Realizaram-se testes fotocatalíticos com 500mL de efluente *in natura* utilizando 0,5 g dos catalisadores suportados: 5%ZnO/NaX, 10%ZnO/NaX e 10%/Nb₂O₅/NaX, sob irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio UV/Vis com potência de 250 W por 5 h. Foram coletadas amostras em intervalos de 30 min e analisada por espectrofotômetro UV/Vis com comprimento de onda de 377 nm e 614 nm, devido à característica do efluente *in natura*, cuja varredura apresentou pico de absorvância nestes dois comprimento de onda.

A Tabela 16 e as Figuras 54, 55, 56 e 57 referem-se aos resultados encontrados para a remoção de cor do efluente *in natura*. O catalisador com 10% de Nb₂O₅ suportado em zeólita NaX obteve apenas 17,5% de descoloração com relação ao comprimento de onda de 377 nm, e 19,5% no comprimento de 614 nm (Figura 54). Comparado à remoção do corante sintético azul reativo 222 (Tabela 9), sua eficiência

foi reduzida em 40%. Para esse efluente o teor de ZnO suportado em NaX não influenciou na eficiência dos catalisadores. Nota-se nos perfis que novamente a absorbância na região de 200 nm aumentou com o tempo de reação indicando provavelmente geração de intermediários que não se decompuseram no tempo de reação utilizado.

Tabela 16 – Porcentagem de remoção da cor em efluente têxtil *in natura*

Catalisadores suportados	% remoção da cor	
	$\lambda = 377 \text{ nm}$	$\lambda = 614 \text{ nm}$
10% Nb₂O₅/NaX	17,52	19,54
5% ZnO/NaX	60,44	86,53
10% ZnO/NaX	56,48	88,87

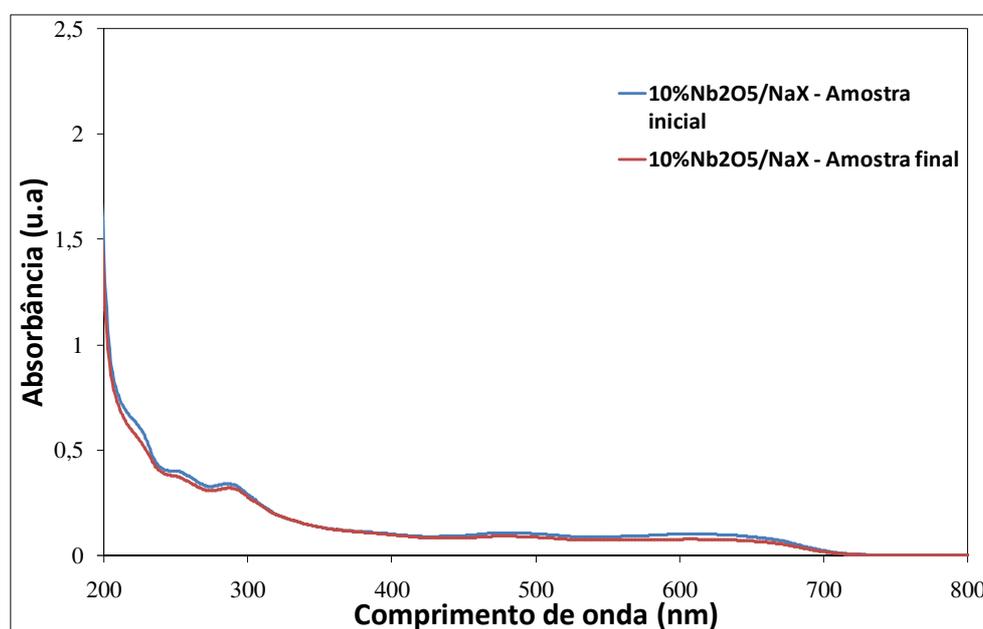


Figura 54 – Varredura do efluente têxtil *in natura* após tratamento fotocatalítico com 10% Nb₂O₅/NaX

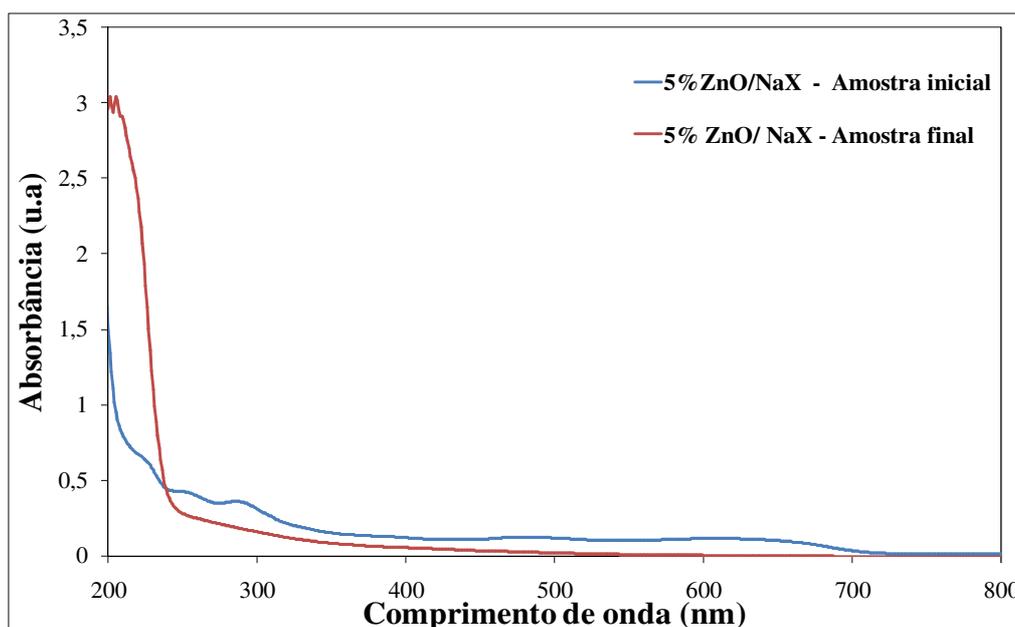


Figura 55 - Varredura do efluente *in natura* após tratamento com 5% ZnO/NaX

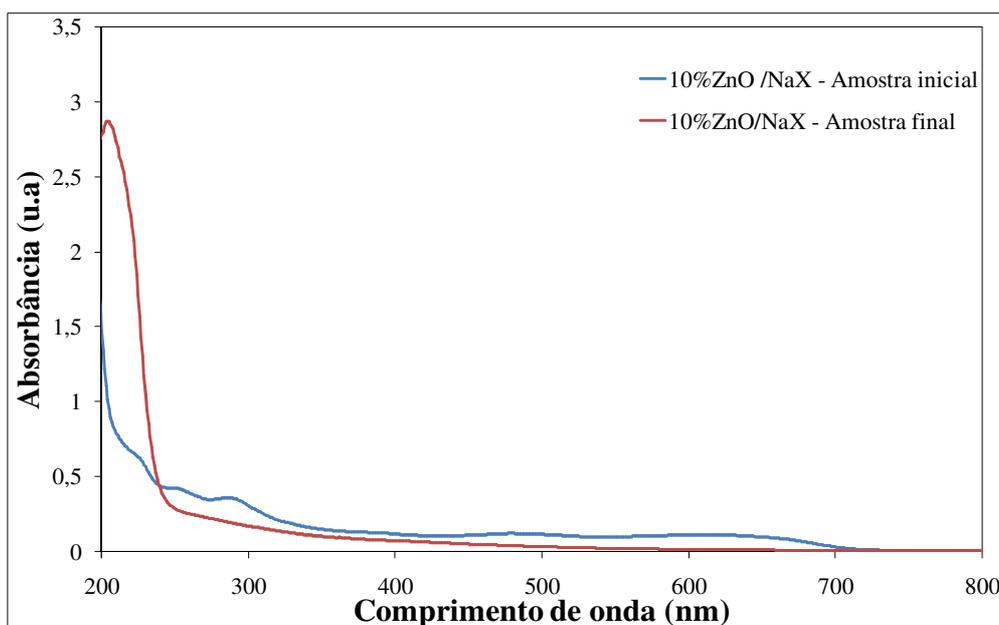


Figura 56 - Varredura do efluente *in natura* após tratamento com 10% ZnO/NaX

A Figura 57 mostra que com 5 h de teste fotocatalítico, a concentração final do efluente têxtil de lavanderia alcançada, utilizando os fotocatalisadores 5%ZnO/NaX e 10%ZnO/NaX, é semelhante. No entanto o perfil mostra que o catalisador com maior concentração de ZnO tem uma redução mais rápida. Já o catalisador 10%Nb₂O₅/NaX mostra pouca eficiência.

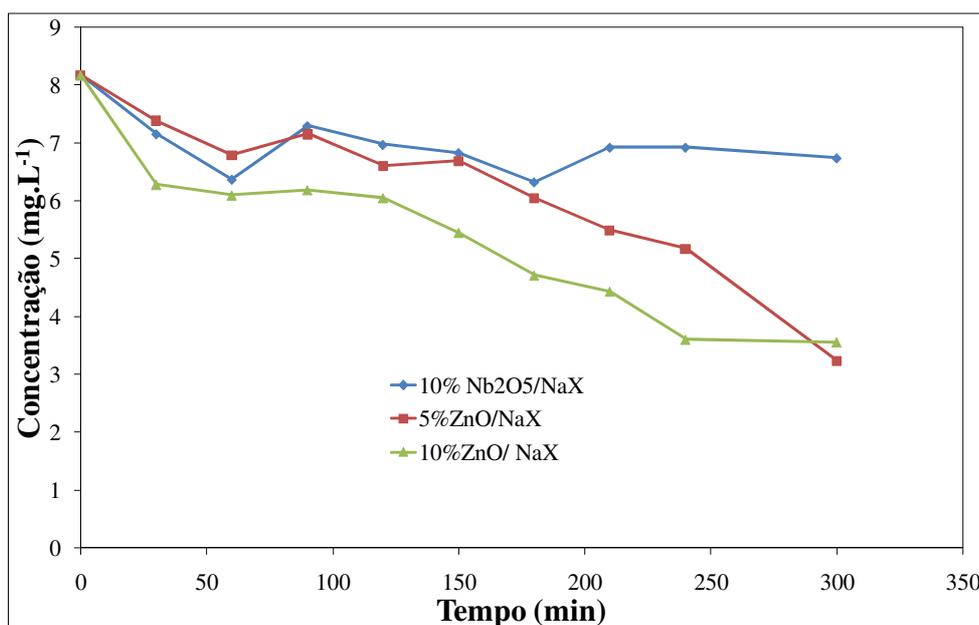


Figura 57 - Descoloração do efluente têxtil de lavanderia

A mineralização dos compostos orgânicos presentes foi avaliada pela análise de Carbono Orgânico Total (COT), mostrada na Tabela 17. Esses resultados mostram que o catalisador 10%ZnO/NaX é mais eficiente na mineralização dos compostos presentes, sendo o mais ativo no processo de fotodegradação de efluente de lavanderia. O catalisador 10%Nb₂O₅/NaX também apresenta boa mineralização do efluente natural, apesar de ligeiramente menor que o 5%ZnO/NaX. Nota-se que a redução de cor não está diretamente relacionada com a mineralização do composto orgânico. No caso de um efluente de indústria têxtil, além dos corantes, também estão presentes outros compostos orgânicos, como fibras de celulose que são facilmente mineralizadas, o que justifica os altos valores encontrados.

Tabela 17 - Porcentagem de mineralização do efluente têxtil

Catalisadores Suportados	% Mineralização
10%Nb ₂ O ₅ /NaX	53
5% ZnO/NaX	63
10% ZnO/NaX	80

5.2.6 Avaliação da Toxicidade no efluente *in natura*.

Para averiguar a redução da toxicidade do efluente têxtil *in natura* realizou-se o teste de toxicidade utilizando-se micro-crustáceo, *Artemia salina*. Este método determina a concentração letal em 50% de náuplios (CL_{50}) de cada amostra após o tratamento fotocatalítico, a partir do gráfico de Reed-Muench (MOREIRA, 2002). Quanto menor é a concentração letal maior é a toxicidade da amostra, (RODRIGUES *et al.*, 2004).

O teste de toxicidade foi realizado utilizando: dicromato de potássio, como referencia à toxicidade do efluente, o efluente *in natura* sem prévio tratamento, o efluente *in natura* tratado com 10% Nb_2O_5/NaX , 5% e 10% ZnO/NaX .

O teste com dicromato de potássio apresentou concentração letal de 1,05 do Log da concentração, conforme representado pela Figura 58, o que corresponde a uma concentração de 16,14 mg. L⁻¹ (Tabela 18).

Tabela 18 - Concentração letal (CL_{50}) dos efluentes têxteis após os testes fotocatalíticos

Amostras	Concentração Letal (CL_{50}) (mg.L⁻¹)
Dicromato de Potássio (K_2CrO_7)	16,14
Efluente Industrial sem tratamento	< 10,00
Efluente industrial após teste com 5% ZnO/NaX	62,60
Efluente industrial após teste com 10% ZnO/NaX	67,53
Efluente industrial após teste com 10% Nb_2O_5/NaX	65,30

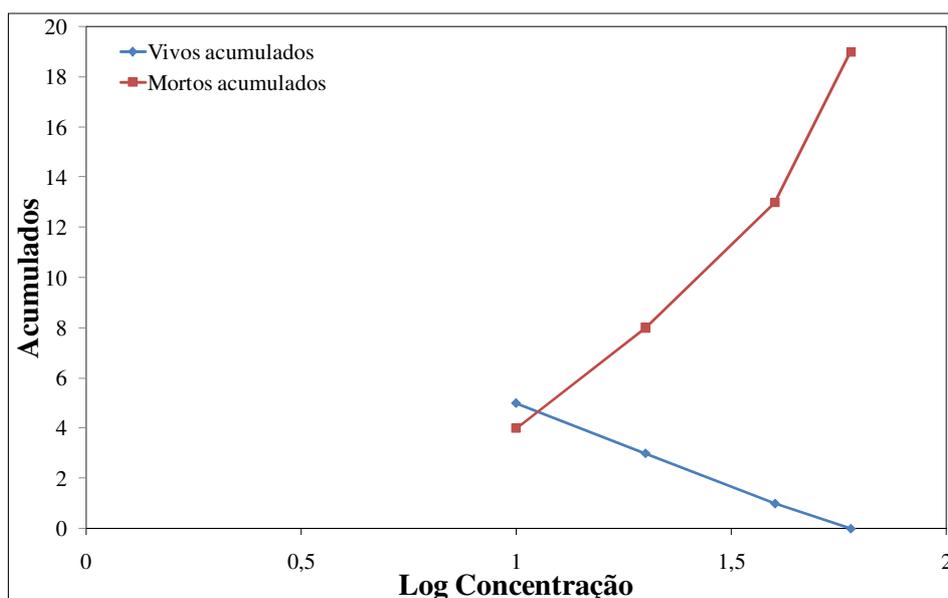


Figura 58- Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* viva e morta em função de Log da concentração do Dicromato de potássio

O efluente têxtil sem prévio tratamento apresentou uma concentração letal (CL_{50}) igual a 1,0 do Log da concentração, o que corresponde a uma concentração menor que $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do efluente têxtil *in natura*. Conforme pode ser visto na Figura 59, não é possível alcançar a dose letal de 50% de mortes. Não há cruzamento das curvas de mortos e vivos. Este resultado comparado ao resultado do teste de toxicidade com dicromato de potássio mostra que o efluente *in natura* apresenta-se altamente tóxico, mais tóxico que o controle.

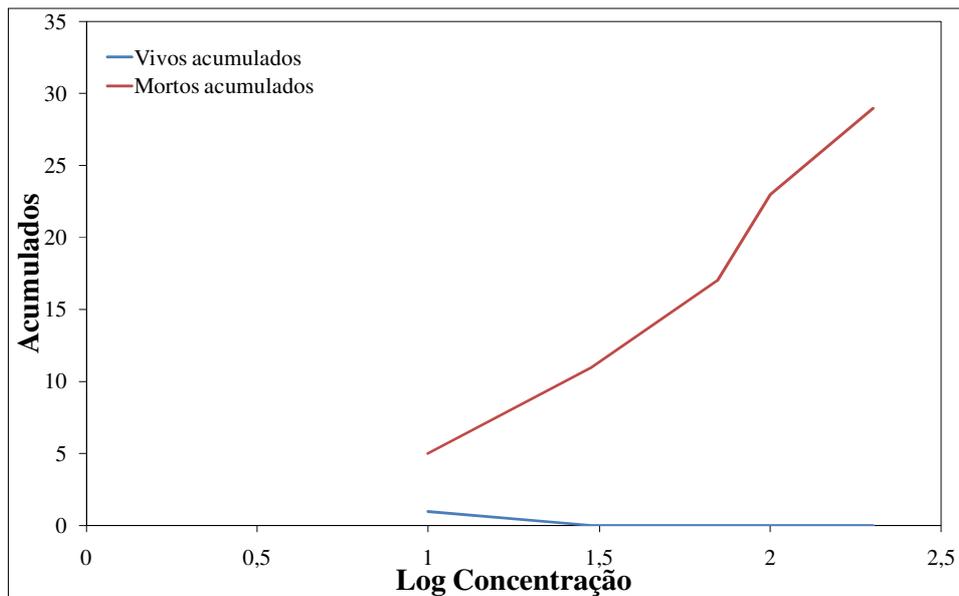


Figura 59 - Gráfico estimado a partir da quantidade de *Artemia salina* morta e viva em função do Log da concentração do efluente têxtil *in natura* sem tratamento fotocatalítico.

Após o tratamento fotocatalítico utilizando o catalisador suportado, 5%ZnO/NaX, a concentração letal encontrada foi de 1,65 do Log da concentração, como pode ser observado na Figura 60. Isso significa que, a *Artemia salina* sobrevive neste efluente tratado até uma concentração de 62,3 mg.L⁻¹ (Tabela 18).

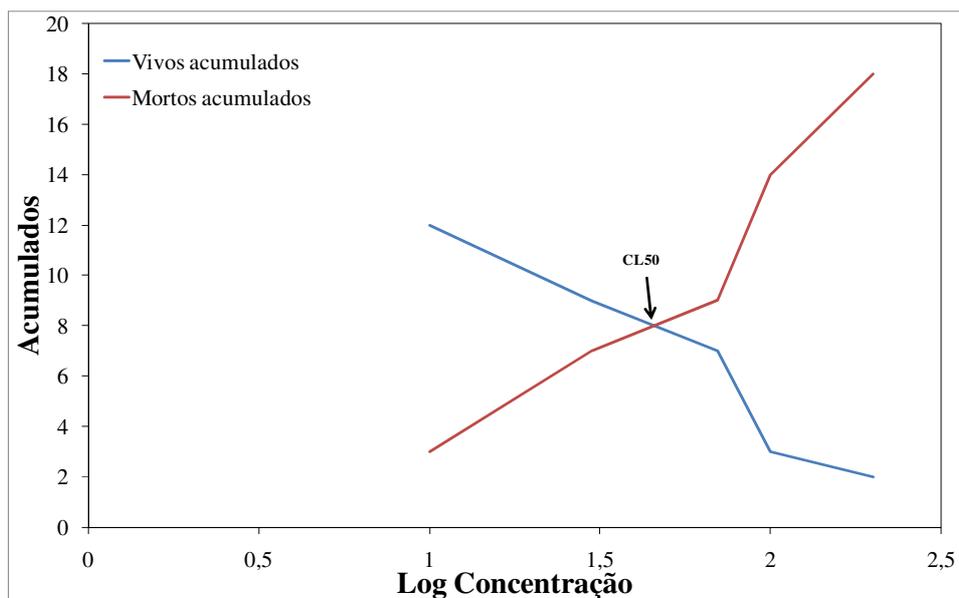


Figura 60 - Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* viva e morta em função de Log da concentração do efluente têxtil tratado com 5% ZnO/NaX

O efluente têxtil tratado com 10% de ZnO/NaX atingiu a maior concentração em relação aos outros fotocatalisadores empregados para este efluente, aproximadamente $67,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 18). Conforme a Figura 61, a CL_{50} é referente ao valor de 1,78 do Log da concentração.

O efluente *in natura* tratado com 10% ZnO/NaX obteve melhor mineralização como pode ser visto na análise anterior de COT, também reduziu substancialmente a toxicidade.

O teste de toxicidade para o efluente tratado com 10% Nb₂O₅/NaX obteve concentração superior à encontrada no efluente tratado pelo fotocatalisador com 5% ZnO/NaX, a concentração letal (CL_{50}) (Figura 62), de 1,72 do Log da concentração, quantidade correspondente a $65,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 18).

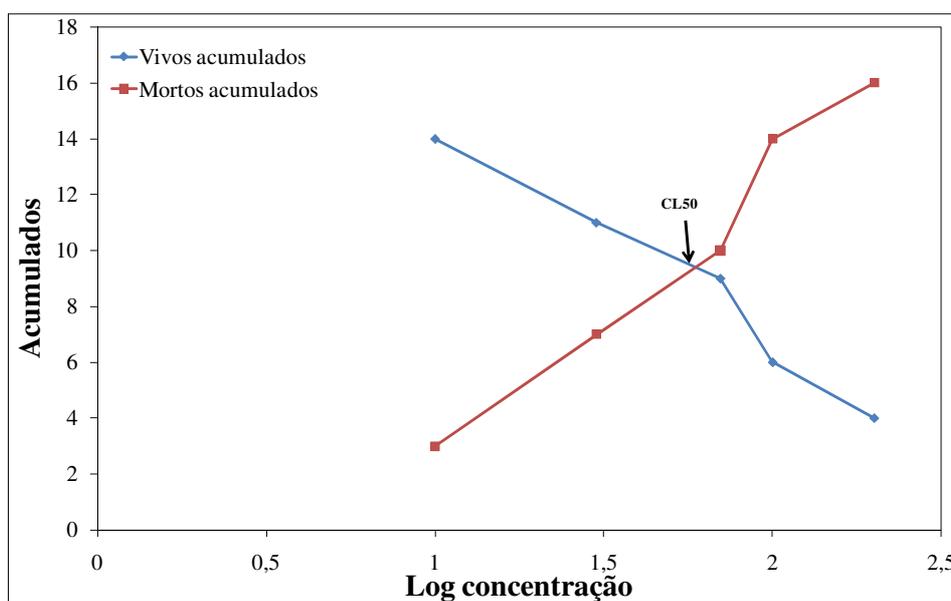


Figura 61 - Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* viva e morta em função de Log da concentração do efluente têxtil tratado com 10% ZnO/NaX

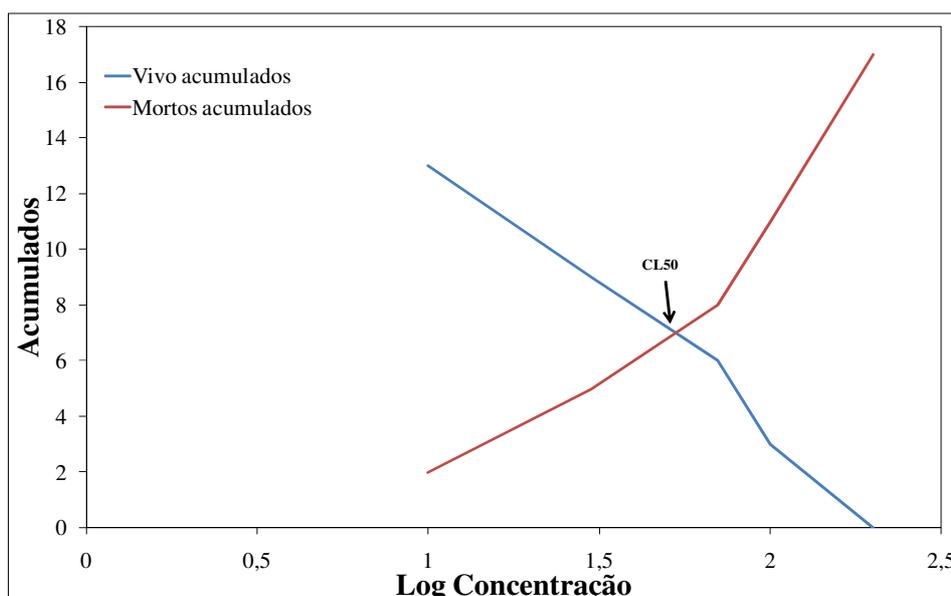


Figura 62 - Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* vivos e mortos em função de Log da concentração do efluente Têxtil tratado com 5% Nb₂O₅/NaX

Estes testes de toxicidade realizados no efluente têxtil industrial, após o tratamento fotocatalítico, serviram para confirmar que o efluente tratado com estes fotocatalisadores suportados possui carga tóxica baixa e o seu lançamento no curso d'água causa cerca de 7 vezes menos danos à biota aquática que o efluente sem tratamento.

Os resultados dos testes de toxicidade mostraram que não há uma relação direta entre redução de cor, mineralização e toxicidade. Quanto à redução de toxicidade, os três catalisadores testados têm atividade semelhante, com o catalisador 10%Nb₂O₅/NaX ligeiramente mais ativo que 5%ZnO/NaX.

Com relação à mineralização, o catalisador mais ativo foi 10%ZnO/NaX e o catalisador 10%Nb₂O₅/NaX, foi 34% menos ativo. Quanto à redução de cor o catalisador 10%ZnO/NaX foi cerca de 78% mais eficiente que o 10%Nb₂O₅/NaX.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

A impregnação dos catalisadores nos suportes, carvão ativado e zeólita NaX, gerou fotocatalisadores com alta atividade catalítica, nas proporções de 5 e 10% de Nb₂O₅ e ZnO. Com esses fotocatalisadores obteve-se resultados promissores nos testes fotocatalíticos com corante sintético e efluente industrial de lavanderia.

Quanto aos experimentos de adsorção de fotocatalisadores com corantes, previamente aos ensaios de fotocatalise, notou-se que a adsorção nos suportes puros é maior do que nos catalisadores, isso permitiu concluir que o potencial adsorptivo dos suportes não interferiu nos resultados de degradação fotocatalítica. A moderada adsorção dos catalisadores garante a eficiência dos catalisadores. Uma vez que a primeira etapa do processo fotocatalítico é facilmente realizada. Os testes de adsorção mostraram também que a zeólita atinge completa adsorção do corante em apenas 5 h, enquanto que o carvão ativado necessita do tempo total do teste de adsorção, 48 h, para completar a descoloração.

Os resultados dos testes fotocatalíticos com corante sintético mostraram que o óxido de zinco, suportado em carvão ativado e zeólita NaX, apresenta maior eficiência na degradação do corante.

Quanto aos suportes puros, nota-se uma grande capacidade de adsorção que resultou em elevada mineralização, mas sem destruição do material e simplesmente uma mudança de fase. O carvão ativado não promoveu a fotodegradação, apesar da sua elevada área superficial, enquanto NaX mostrou-se um bom promotor 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⁻. As análises de espectroscopia ao infravermelho confirmaram que houve fotodegradação do corante, uma vez que não foi observada presença de corante adsorvido na superfície do catalisador após o teste.

Dentre os fotocatalisadores estudados, 5 e 10% de ZnO/NaX obtiveram resultados satisfatórios na descoloração e mineralização do efluente industrial de lavanderia '*in natura*'. O fotocatalisador com 10% Nb₂O₅/NaX foi o que alcançou

menor porcentagem de descoloração do efluente *in natura*, entretanto obteve uma boa mineralização, ligeiramente menor que ambos os fotocatalisadores ZnO/NaX.

Os testes de toxicidade do efluente mostraram que houve uma grande diminuição dos compostos tóxicos após o uso dos fotocatalisadores suportados, indicando de que os processos degradativos levam à formação de subprodutos menos tóxicos do que os contidos no efluente industrial de lavanderia *in natura*.

Dentre os três catalisadores suportados testado na degradação fotocatalítica do efluente têxtil, o 10%ZnO/NaX foi o que obteve melhor eficiência na remoção da cor e reduziu mais de 50% da toxicidade deste efluente. Com isso pode-se dizer que o fotocatalisador ZnO/NaX é alternativa viável para o tratamento do efluente industrial de lavanderia.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

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 261, pp 3-18, 2010.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A *Química do Processamento Têxtil*. Quimica Nova:19, pp 320 – 330, 1995.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEILH, A. H.; WALKER, G. M. *Effect of Solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*. Dyes and Pigments:77, pp 16-23, 2008.

AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. *Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon*. Journal of Hazardous Materials: 165, pp 944-949, 2009.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*. Journal of Environmental Management: 69, pp 229-238, 2003.

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: 74, pp 439-445, 2007.

ALLÉGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. *Treatment and reuse of reactive dyeing effluents*. Journal of Membrane Science 269, pp 15–34, 2006.

ALMQUIST, C. B.; BISWAS, P. *The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effect on product formation and selectivity*. Applied Catalysis A: General:214, pp 259-271, 2001.

ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M.S. *Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite*. Desalination: 170, pp 33-39, 2004.

BAHNEMANN, D. *Photocatalytic water treatment: Solar Energy Applications*; Solar Energy: 77, pp 445-459, 2004.

BAILE, J. E.; HUTCHINGS, G. J.; O'LEARY, S. *Supported Catalysts*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp 8986-8990, 2008.

BARACUHY, C. E. P. *Efeito bactericida da luz solar e de lâmpada ultravioleta usando TiO₂ sobre diferentes materiais suportes*. Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2007.

BARROS, A. R. C. *Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, Brasil. 2001.

BHATTACHARYYA, A.; KAWI, S.; RAY, M. B. *Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents*. Catalysis Today: 98, pp 431-439, 2004.

BOOTH, G.; ZOLLINGER, H.; MCLAREN, K.; SHARPLES, W.G.; WESTEWALL, A. *Ullmann's*. Encyclopedia of industrial chemistry; 5^a ed.; VCH: Weinheim, A9, p73, 1985.

BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and use*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.

BYRAPPA, K; SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S. ; LOKANATHA RAI, K. M.; SUNITHA, M. H.; BASAVALINGU, B.; SOGA, K. *Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties*. Journal of Materials Science Mater Electron, Volume 41, Number 5, 1355-1362, 2006.

CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. *Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis*. Química Nova 29, pp 983-989, 2006.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B.K.; HAZAR, J. *Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst*. Journal of Hazardous Materials 112, pp 269-278, 2004.

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: 91, pp 180-190, 2007.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. *Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeólita*. Journal Photochemical and Photobiology: A 148, pp 183-189, 2002.

CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C.; XING, B. *Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars*. Environmental Science and technology: 38, pp 4649-4655, 2004.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catalise*. 1ª Ed. São Paulo. Editora da USP. Moderna, pp 337, 1981.

DUTTA, S.; PARSON, S. A.; BHATTACHARJEE, C.; JARVIS, P.; DATTA, S.; BANDYOPADHYAY, S. *Kinect study of adsorption and photo-descolorization of reactive red 198 on TiO₂ surface*. Chemical Engineering Journal: 155, pp 674-679, 2009.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. *Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons*. Chemical Engineering Journal: 135, pp 174-184, 2008.

FELISBERTI, M. I.; SARON, C. *Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros*. Quimica Nova: 29, pp 124-128, 2006.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C. F.; SANTANA, V. S. *Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation*. Catalysis Today 133-5, pp 606-610, 2008.

FIQUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, cap 4, pp135, 1989.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. *Heterogeneous Photocatalysis*. Chemistry. Rev: 93, pp 341- 345, 1993.

FU, P.; LUAN, Y.; DAI, X. *Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 221, pp 81-88, 2004.

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: 9, pp 1-12, 2008.

GOUVÊA, C. A. K. *Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papeleiras utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Fotocatalisadores*. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em ciência dos Materiais, Universidade Federal Paraná, Curitiba-Pr, Brasil. 2000.

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; DETLEF-BAHNEMANN. *Solar water treatment: Principles and reactors*. Water Science and Technology:35, pp 137-148, 1997.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI, M. V. B. *Corante Têxteis*. Química Nova 23, pp 71-78, 2000.

HABIBI, M. H.; VOSOOGHIAN, H. *Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension*. Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 174, pp 45-52, 2005.

HAMEED, B.H.; DAUD, F. B. M. *Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat*. Chemical Engineering Journal: 139; pp 48–55, 2008.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. *Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon*. Desalination: 235, pp 330-339, 2009.

- HERRMANN, J. M. *Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*: 53, pp 115-129, 1999.
- HILAL, H. S.; AL-NOOR, G. Y. M.; ZYOUD, A.; HELAL, M. H.; SAADEDDIN, I. *Prisitine and supported ZnO-based catalytic for phenazopyridine degradation with direct solar light*. *Solid State Science*: 12, pp 578-586, 2010.
- HISANAGA, T.; TANAKA, K. *Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film*. *Journal of Hazardous. Materials*: 93, pp 331-337, 2002.
- HOLME, I. *Developments in the chemistry and technology of organic dyes*. Blackwell scientific Publication, 2^a edição, Editora Oxford, 1984.
- 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*: 77, pp 327-334, 2008.
- KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dye*. *Journal Molecular Catalysis A, Chemical*: 328, pp 8-26, 2010.
- 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* 54, pp 119- 130, 1999.
- 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*: 166, pp 347- 354, 2009.
- KONSTANTINOOU, I. K; ALBANIS, T. A. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations, a review*. *Applied Catalysis. B, Environmental*: 49, pp 1-14, 2004.

KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D. *Photocatalytic degradation of reactive Black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation*. Water Research. 41 (10), pp. 2236-2246, 2007.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N. *Nova tendência no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova: 25, pp 78-82, 2002.

KUO, W. S.; HO, P. H. *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water*. Chemosphere 45, pp 77-83, 2001.

LAMBROPOULOU, D. A.; HERNANDO, M. D.; KONSTANTINOY, I. K.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; ALBANIS, T. A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. *Identification of photocatalytic degradation products of bezafibrate in TiO₂ aqueous suspensions by liquid and gas chromatography*. Journal of Chromatography A: 1183, pp 38-48, 2008.

LI, F.; JIANG, L.; YU, Z.; HOU, T.; SUN, S. *Surface effect of natural zeólita (clinoptilolite on the photocatalytic activity of TiO₂*. Applied Surface Science: 252, pp 1410 -1416, 2005.

LI, F.; SUN, S.; JIANG, Y.; XIA, M.; SUN, M.; XUE, B. *Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral*. Journal of Hazardous Materials: 152, pp 1037-1044, 2008.

LITTER, M. *Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems (Review)*. Applied Catalysis B: Environ 23, pp 89- 98, 1999.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. *Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ e ZnO suspensions*. Catalysis today: 76, pp 235-246, 2002.

MACQUARRIE, D. J. *Nanoporous Materials – Catalysts for Green Chemistry*. Studies in Surface Science and Catalysis: 129, pp275-282, 2009.

MAHALAKSHMI, M.; PRIYA, V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. *Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using*

TiO₂ and H β zeólita-supported TiO₂. Journal of Hazardous Materials: 161, pp 336-346, 2009.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; TABRIZI, N. S. *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*. Journal of colloid and Interface science: 295, pp 159-164, 2006.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MOTHEO, A.J. *Descolorization of real textile waste using eletrochemical techniques: Effect of the chloride concentration*. Water Research: 41, pp2969-2977, 2007.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 5th ed, cap 25, pp814, 1993.

MELIÁN, E. P.; DÍAZ, O.G.; RODRIGUEZ, J. M. D.; COLÓN, G.; ARANÑA, J.; MELIÁN, J. H.; NAVÍO, J. A.; PENÁ, J. P. *ZnO activation by using activated carbon as a support: Characterization and photoreactivity*. Applied Catalysis A: General 364, pp 174-181, 2009.

MISHRA G, TRIPATHY M. *A critical review of the treatments for decolorization of textile effluent*. Colourage. 40: 35-38, 1993.

MOREIRA, R. F. P. M. *Avaliação da toxicidade de efluentes industriais utilizando bioensaios com Atermia salina*, Procedimentos de Análise do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos, UFSC, 2002.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; STAPPEN, G. V. *Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing (Review)*. Environmental Pollution 144, pp. 453-462, 2006.

OLLER, I.; GERNJA, K.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L. A.; SANCHEZ-PERES, J. A., MALATO, S. *Solar photocatalytic degradation of some hazardous water soluble pesticides at pilot-plant scale*. Journal of Hazardous Materials: 138,pp 507-517, 2006

- OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M. S. *Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals*. *Dyes and Pigments*: 62, pp 49-60, 2004.
- PARE, B.; JONNALAGADDA, S. B.; TOMAR, H.; SINGH, P.; BHAGWAT, V. W. *ZnO assisted photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous solution using visible irradiation*. *Desalination*: 232, pp 80-90, 2008.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. *Degradation of reactive dyes I, A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes*. *Chemosphere*: 38, pp 835-852, 1999.
- PIERCE, J. *Color in textile effluents the origins the problem*. *Towards Cleaner Environmental*: 110, pp131-133, 1994
- PRADO, A. G. S. *Química verde, os desafios da química no novo milênio*. *Química Nova*: 26, pp 738-744, 2003.
- PRADO, A. G. S; BOLZON, L. B; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. *Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation*. *Applied Catalysis B: Environmental*: 82, pp 219–224, 2008.
- PETKOWICZ, D. I. *Zeólita sintetizada com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, 2009.
- PIRKANNEEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. *Chemosphere*: 48, pp 1047- 1056, 2002.
- RAJESHWAR, K.; OSUGI, M.E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYE R. R. *Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media*. *Journal of Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, pp 171-192, 2008.

- 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.
- RODRIGUES, A. G.; CAETANO, G. G. I.; BORGES, M. B.; SANTOS, C. A.; CARDODO, G. S. *Toxicidade por Microcystis em Goiás: estudos dos efeitos tóxicos em camundongos e Artemias salinas*. Revista da Universidade Católica de Goiás 31 (9), pp. 1595-1606, 2004.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *The Role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon: 36, pp 159-175, 1998.
- SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G.; *Beneficiamento Têxtil na Prática*. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.
- SANTANA, V. S. *Estudo da descoloração de efluentes de indústria têxtil sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores* Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá – UEM, pg 169, 2002
- SANTANA, V. S. *Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob irradiação Vis, UV e solar*. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá – UEM, pg 170, 2006.
- SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. *Avaliação da atividade fotocatalítica do Nb₂O₅*. Acta Scientiarum Technology 32, 55, 2010.
- SAQUIB, M.; MUNEEER, M. *TiO₂- mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian Violet), in aqueous suspensions*. Dyes and Pigments: 56, pp 37-49, 2003.
- SHINZATO, M. C. *Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: revisão Crítica*. Revista do Instituto Geológico; São Paulo, pp 65-78, 2007.

SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. *Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53*. Solar. Energy Materials & Solar Cells 91, pp 727-734, 2007.

SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO*. Separation Purification Technology:56, pp 101-107, 2007.

SOBANA, N.; MURUGANANDAM, M.; SWAMINATHAN, M. *Characterization of AC-ZnO photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation*. Catalysis Communications: 9, pp 262–268, 2008.

SOUZA, R. P. *Redução da Toxicidade da vinhaça. Tratamento combinado coagulação/floculação/ fotocatalise*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá – UEM, pp 169, 2010.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. *Decolorizing dye wastewater by biosorbents : A review*. Journal of Environmental Management: 91, pp 1915-1929, 2010.

ZAINAL, Z.; HUI, L. K.; HUSSEIN, M. Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; ABDULLAH, A. H.; RAMLI, I. *Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps*. Journal of Hazardous Materials: B 125, pp 113-120, 2005.

ZHANG, F.; ZHAO, J.; SHEN, T.; HIDAKA, H.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. *TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorptions and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersion under visible light irradiation*. Applied. Catalysis. B: Environ. 15, pp 147-156, 1998.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. *CO₂ Adsorption in Y and X Zeolites Modified by Alkali Metal Cation Exchange*. Microporous and Mesoporous Materials: 91, pp 78-84, 2006.

YANG, J.; LI, D.; WANG, X.; YANG, X.; LU, L. *Synthesis and Microstructural Control of Nanocrystalline Titania Powders via a Stearic Acid Method*; Materials Science and Engineering, A328, pp. 108-112, 2002.

YASSITEPE, E.; YATMAZ, H. C.; OZTURKC, C.; OZTURKA, K.; DURAN, C. *Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions*. Journal of photochemical and photobiology A: Chemical 198, pp 1-6, 2008.

SITE ELETRÔNICO: International Zeolite association
www.iza-online.org acesso em Janeiro de 2011.

ANEXOS

ANEXO 1

COT – Carbono Orgânico Total

METODOLOGIA do Kit HACK na faixa de 0 a 20 mg.L-1

Procedimento

- Ligar o reator COT e aquecer na faixa de 103 a 105°C
- Adicionar 10 ml da amostra num erlenmeyer(50ml)
- Adicionar 04 ml de solução tampão pH 2,0
- Colocar no agitador magnético por 10 minutos
- Adicional 3ml da amostra no frasco de digestão.
- Em seguida, adicionar o conteúdo do envelope (persulfato) e colocar a ampola contendo solução azul no frasco de digestão.
- Colocar o frasco digestor no reator pré aquecido no período de 2 horas.
- Após a digestão, cuidadosamente retirar os frascos do reator e esperar que esfrie.
- Fazer a leitura no espectrômetro na faixa de 600nm.

ANEXO 2

TESTE DE TOXICIDADE

Procedimento:

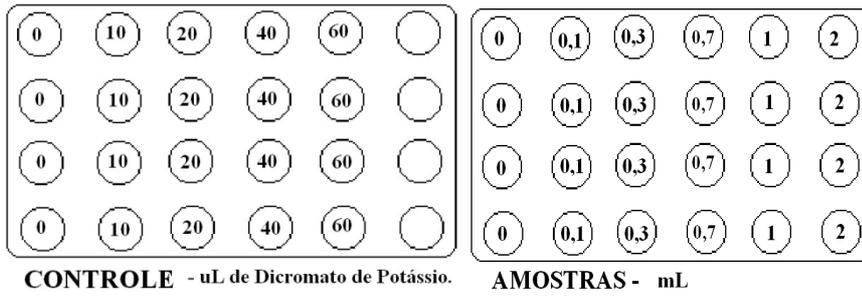
1º Dia – 2,0 L de solução salina (20g/L) com água destilada foi preparada e deixada sob aeração por 24 h;

2º Dia – Cistos de *Artemia salina* foram adicionados à solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 24 h;

3º Dia – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, utilizando um feixe luminoso direcionando estes organismos, e deixados mais 24h até atingirem o estado Instar I ou II; Soluções salinas (20g/L) com as amostras a serem testadas foram preparadas e ajustadas em pH 7, assim como uma solução salina (20g/L) com dicromato de potássio (1g/L) para ser o controle;

4º Dia – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em cada poço das placas multipoços. Foram adicionados volumes da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60µL) juntamente com 1 mL de solução salina na placa de controle, conforme esquematizado na figura a seguir (A). Foram adicionadas 1 mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com volumes da solução salina das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2mL) na placa de amostras, conforme esquematizado na figura a seguir (B). A incubação foi realizada por 24 h.

5º Dia – A mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinada, se possível, a concentração letal (LC₅₀) das amostras. Quando se tem mortalidade maior do que 50% dos náuplios são possíveis determinar o LC₅₀ que é a concentração letal necessária para matar 50% dos náuplios. O teste é considerado válido se a mortalidade no controle não exceder a 10%.



Esquemas das placas multipoços: Placa de controle e Placa das amostras.