

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

**Degradação de efluente sintético e natural:  
influência da natureza e do método de preparo  
do fotocatalisador**

**ADRIANO VINÍCIUS SCALCO**

Maringá – PR – Brasil  
Agosto, 2017

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

## **Degradação de efluente sintético e natural: influência da natureza e do método de preparo do fotocatalisador**

Adriano Vinícius Scalco

Engenheiro Ambiental, UTFPR, 2015

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Ferrari-Lima

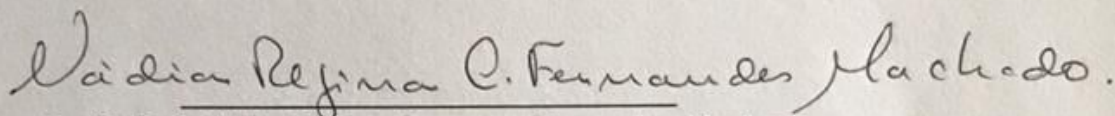
Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil  
Agosto, 2017

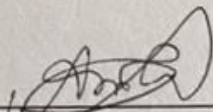
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de mestrado apresentada por Adriano Vinícius Scalco perante a comissão julgadora do curso de Mestrado em Engenharia Química em 29 de agosto de 2017.

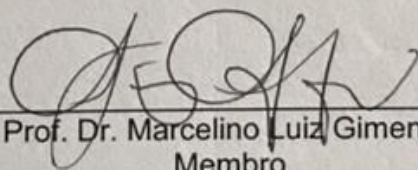
COMISSÃO JULGADORA



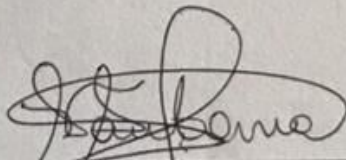
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado  
Orientadora / Presidente



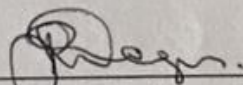
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ana Maria Ferrari-Lima  
Coorientadora



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes  
Membro



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Veronice Slusarski Santana  
Membro



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Rubiane Ganascim Marques  
Membro

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

S281d Scalco, Adriano Vinicius  
Degradação de efluente sintético e natural:  
influência da natureza e do método de preparo do  
fotocatalisador / Adriano Vinicius Scalco. --  
Maringá, 2017.  
94 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo  
Fernandes.  
Coorientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Ferrari-  
Lima.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação  
Engenharia Química, 2017.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de  
efluente. 3. Teste de toxicidade. I. Fernandes,  
Nádia Regina Camargo, orient. II. Ferrari-Lima, Ana  
Maria, orient. III. Universidade Estadual de  
Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de  
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação Em  
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995  
AHS-CRB-9/1065

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

Essa dissertação é dedicada

À minha família por acreditar e apoiar e a Deus por me fazer capaz.

## Agradecimentos

A Deus, que me auxiliou durante todo este tempo, me ensinando como ter calma nos momentos que eu precisei bem como sabedoria e saúde para continuar;

Aos meus pais por terem me ensinado a lidar com problemas, incentivado na decisão de continuar estudando e acreditarem em mim;

Ao Diego por estar do meu lado me encorajando a continuar e me ajudando a tomar as melhores decisões;

Aos meus amigos que foram me ajudando a ser que sou hoje;

À professora Nádia por compartilhar seu conhecimento como orientador, além de me ouvir nos momentos que mais precisei como uma verdadeira amiga;

À professora Ana Maria por me coorientar;

À Karen, por me ajudar a dar “o ponta pé inicial” na pesquisa;

Ao Valmir pela disposição de estar sempre pronto pra ajudar;

Aos colegas de laboratório pela ajuda, opiniões, sugestões, conselhos e apoio moral, em especial à Joelma, à Samira, ao Fernando, ao Gimerson, ao Cássio, à Patrícia, à Heveline, à Isabela, à Fernanda ao Ramiro e ao Lucas;

As Panteras.

Aos técnicos do DEQ que estão sempre dispostos a nos auxiliar em momentos difíceis;

Aos mecânicos do DEQ;

Ao COMCAP pelas análises de DRX e MEV;

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

# Degradação de efluente sintético e natural: influência da natureza e do método de preparo do fotocatalisador

Autor: Adriano Vinícius Scalco

Orientadora: Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Coorientadora: Ana Maria Ferrari-Lima

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida 29 de agosto de 2017.

## RESUMO

As estações de tratamento utilizadas pelas fábricas são constituídas por processos de degradação biológica, filtração, adsorção ou degradação química. Porém em alguns sistemas de tratamento os contaminantes só passam de uma etapa pra outra sem que sejam modificados. Atualmente, na degradação química o que se destaca são os processos oxidativos avançados (POA's) por não produzirem resíduos sólidos em seu processo de degradação além de garantir resultados satisfatórios na mineralização dos poluentes orgânicos. A fotocatalise heterogênea, um dos POA's, nada mais é que a combinação entre fotoquímica e a catálise, onde a radiação e um semicondutor são necessários para proporcionar a transformação dos compostos químicos. A fim de contribuir com as alternativas de tratamento avançado de efluentes de indústrias têxteis, objetivou-se o estudo das variações morfológicas do pentóxido de nióbio preparados por diferentes metodologias avaliando a sua atividade fotocatalítica com corantes individuais, com a mistura dos mesmos considerando o efeito sinérgico entre eles e com o efluente real. Os testes com o efluente real foram acompanhados por análise de demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, citotoxicidade e fitotoxicidade. Cinco catalisadores foram utilizados, ZnO mássico, ZnO depositado na zeólita Y,  $Nb_xO_y$  precipitado,  $Nb_xO_y$  precipitado com a zeólita Y e por fim o  $Nb_2O_5$  obtido por meio da hidratação térmica do HY-340. Estes primeiro foram testados com solução de três corantes individuais, avaliando a capacidade fotocatalítica dos semicondutores sintetizados, em seguida foi feito teste com os corantes combinados, avaliando o comportamento dos catalisadores sob o efeito sinérgico dos corantes e por fim do efluente *in natura* coletado na Lavanderia Nova



Maringá. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, BET, MEV, espectroscopia fotoacústica e  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ . Já as amostras de corante tratadas foram analisadas por espectroscopia de varredura e as amostras do efluente *in natura* foi analisada por análises de DQO, COT, citotoxicidade e fitotoxicidade, além da varredura. Como as amostras submetidas aos testes de toxicidade continham catalisador em suspensão, um branco dos testes de citotoxicidade e fitotoxicidade foi feito somente com os catalisadores em suspensão na mesma concentração utilizada nos testes fotocatalíticos. Nos testes fotocatalíticos com os corantes individuais os catalisadores mássicos tiveram resultados mais satisfatórios. Na combinação dos corantes foi visto que o corante amarelo teve melhor decomposição do que quando analisado individualmente. Porém o efeito sinérgico dos corantes em mistura sem alteração de pH reduziu a degradação da maior parte dos casos estudados. Os resultados obtidos com as amostras do efluente apresentam evoluções positivas e negativas de DQO, tendo como melhores resultados os obtidos com o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$ . Na análise de COT, o catalisador que obteve o melhor resultado foi o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  e os catalisadores com zinco na composição tiveram resultados divergentes, pois o zinco é um composto que causa interferência no Kit utilizado. Assim, este trabalho contribui com as novas formas no modo de preparo dos fotocatalisadores de nióbio que tem eficiência comprovada ao serem aplicados em processos de oxidação avançada para o tratamento refinado de efluente têxtil.

# Degradation of synthetic and natural effluent: influence of the nature and method of preparation of the photocatalyst

Author: Adriano Vinícius Scalco

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Supervisor: Ana Maria Ferrari-Lima

Master dissertation; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, D-90-109; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in August, 29<sup>th</sup> 2017.

## ABSTRACT

The treatment plants used by factory are constituted by biological degradation processes, filtration, adsorption or chemical degradation. However in some treatment systems the contaminants only pass from one stage to another without being modified. Nowadays, in chemical degradation, what stands out are the advanced oxidative processes (AOP's) that gain focus because they do not produce solid waste in their degradation process, besides guaranteeing satisfactory results with mineralization of organic pollutants. Heterogeneous photocatalysis, one of the AOP's, is a combination of photochemistry and catalysis, where radiation and a semiconductor are needed to provide the transformation of chemical compounds. To contribute with the alternatives of advanced treatment of textile industries effluents, the objective was to study the morphological variations of niobium pentoxide prepared by different methodologies by evaluating their photocatalytic activity with individual dyes, with the mixture thereof considering the synergistic effect between them and with the real effluent. The tests with the real effluent were accompanied by analysis of chemical oxygen demand, total organic carbon, cytotoxicity and phytotoxicity. Five catalysts were used, bulk ZnO, ZnO deposited on zeolite Y, precipitated Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> precipitated with zeolite Y and finally Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by means of the thermal hydration of HY-340. These were first tested with a solution of three individual dyes, evaluating the photocatalytic capacity of the synthesized semiconductors, followed by a test with the combined dyes, evaluating the behavior of the catalysts under the synergistic effect of the dyestuffs and finally the *in natura* effluent collected in the Lavanderia Nova Maringá. The catalysts were characterized by XRD, BET, SEM, photacoustic

spectroscopy and  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ . The treated dye samples were analyzed by scanning spectroscopy and the *in natura* effluent samples were analyzed with COD, TOC, cytotoxicity and phytotoxicity, in addition to the scanning. As the samples submitted to the toxicity tests contained suspension catalyst, a blank cytotoxicity and phytotoxicity tests were done only with the suspended catalysts at the same concentration used in the photocatalytic tests. In the photocatalytic tests with the individual dyes the bulk catalysts had more satisfactory results. In the combination of the dyes it was seen that the yellow dye had better decomposition than when analyzed individually. However, the synergistic effect of the dyes in a mixture without pH change reduced the degradation of most of the studied cases. The results obtained with the effluent samples show positive and negative COD evolution, having the best results obtained with the  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  catalyst. In the TOC analysis, the catalyst that obtained the best result was  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  and the catalysts with zinc in the composition had divergent results, since the zinc is a compound that causes interference in the Kit used. Thus, this work contributes to the new forms in the preparation mode of the niobium photocatalysts that has proven efficiency when applied in advanced oxidation processes for the refined treatment of textile effluent.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE TEXTIL.....	6
2.2.1 Sistemas de tratamento de efluente .....	7
2.2.2 Fotocatálise .....	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	13
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	13
3.1.1 Deposição.....	13
3.1.2 Precipitação .....	13
3.1.3 Tratamento hidrotérmico.....	13
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	14
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	14
3.2.2 Análise textural a partir de isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....	15
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	15
3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Fotoacústica .....	16
3.2.5 Ponto de Carga Nula (pH <sub>ZPC</sub> ).....	16
3.4 EFLUENTES .....	16
3.4.1 Efluente industrial .....	16
3.4.2 Efluente sintético .....	17
3.5 TESTE FOTOCATALITICO .....	18
3.5.1 Reator.....	18
3.5.2 Procedimento.....	18
3.6 ANÁLISES DE ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO .....	18
3.6.1 Descoloração.....	18
3.6.2 Teste de citotoxicidade com <i>Artemia salina</i> .....	19
3.6.3 Teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> .....	21
3.6.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	21
3.6.5 Carbono Orgânico Total (COT).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
4.1 Caracterização dos catalisadores .....	24
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX).....	24

4.1.2	Análise textural a partir de isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....	27
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.1.4	Espectroscopia de Absorção Fotoacústica .....	34
4.1.5	Ponto de Carga Nula (pH <sub>zpc</sub> ).....	38
4.2	TESTE FOTOCATALÍTICOS .....	39
4.2.1	Corantes Individuais .....	39
4.2.2	Corantes Combinados .....	49
4.2.3	Análise da descoloração da mistura pelos máximos de cada corante....	59
4.2.4	Efluente Industrial .....	62
4.3	AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DOS CATALISADORES.....	71
4.	CONCLUSÕES.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais países exportadores de produtos têxteis. ....	4
Figura 2. Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil no Brasil. ....	5
Figura 3. Esquema da cadeia produtiva do tecido. ....	6
Figura 4. Mecanismos de excitação dos elétrons de $Ag_3PO_4$ sob efeito da radiação de pós-brilho. ....	10
Figura 5. Esquema da excitação dos elétrons e formação de lacunas do catalisador bimetálico. ....	11
Figura 6. Soluções, dos corantes e da mistura dos mesmos, utilizadas na avaliação fotocatalíticas dos catalisadores. ....	17
Figura 7. Ovos de <i>Artemia salina</i> dispostos em solução salina para eclosão. ....	19
Figura 8. Terceiro dia de teste: nascimento dos náuplios de <i>Artemia salina</i> e remoção dos ovos inférteis. ....	20
Figura 9. Náuplios de <i>A. salina</i> , no Insta II, prontos para serem utilizados no teste de citotoxicidade. ....	20
Figura 10. Esquema de execução do teste de fitotoxicidade utilizando sementes de <i>L. sativa</i> . ....	21
Figura 11. Curva analítica padrão da análise de DQO. ....	22
Figura 12. Difratoograma do ZnO comercial calcinado a 500°C por 4 h. ....	24
Figura 13. Difratoograma do ZnOD/NaY calcinado a 500°C por 4 h. Os sinais estão identificados com Z para a ZnO e Y para a zeólita Y. ....	25
Figura 14. Difratoograma do $Nb_xO_yP/NaY$ (10%) calcinado a 500°C por 4 h. $NbO_2$ indicado com 1, $Nb_2O_5$ indicado com 2 e a zeólita com Y. ....	25
Figura 15. Difratoograma do $Nb_xO_yP$ e calcinado a 500°C por 4 h mostra a presença dos seguintes compostos: $NaNb_3O_8$ (N), $Na_2O \cdot 2Nb_2O_5$ (*), $Nb_2O_5$ hexagonal (1) $NbO_2$ (2) e $Nb_2O_5$ monoclinico (3). ....	26
Figura 16. Difratoograma do $Nb_2O_5H$ ortorrômbico (1) e hexagonal (2) obtido por tratamento hidrotérmico do HY-340, calcinado a 500°C por 4 h. ....	27
Figura 17. Isoterma de adsorção de $N_2$ do catalisador ZnO comercial. ....	28
Figura 18. Isoterma de adsorção de $N_2$ do catalisador de 10% de ZnOD/NaY. ....	28
Figura 19. Isoterma de adsorção de $N_2$ do catalisador 10% de $Nb_xO_yP/NaY$ . ....	29
Figura 20. Isoterma de adsorção de $N_2$ do catalisador $Nb_xO_yP$ . ....	30
Figura 21. Isotermas de adsorção de $N_2$ do catalisador $Nb_2O_5H$ . ....	30
Figura 22. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador ZnO. ....	31
Figura 23. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador 10% de ZnOD/NaY. ....	32
Figura 24. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador 10% $Nb_xO_yP/NaY$ . ....	32
Figura 25. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador $Nb_xO_yP$ . ....	33
Figura 26. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador $Nb_2O_5H$ . ....	33

Figura 27. Gráfico que possibilita encontrar o comprimento de onda máximo de cada catalisador utilizado.....	34
Figura 28. Energia de <i>Band gap</i> do ZnO.....	35
Figura 29. Energia de <i>Band gap</i> do 10% de ZnOD/NaY.....	35
Figura 30. Energia de <i>Band gap</i> do 10% Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY.....	36
Figura 31. Energia de <i>Band gap</i> do Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P.....	36
Figura 32. Energia de <i>Band gap</i> do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H.....	37
Figura 33. Combinação dos espectros da lâmpada utilizada nos testes fotocatalíticos e de absorção de fotoacústica dos catalisadores.....	38
Figura 34. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com ZnO.....	40
Figura 35. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P.....	41
Figura 36. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H.....	41
Figura 37. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Amarelo Reativo BF-3R empregando o catalisador ZnO.....	42
Figura 38. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com ZnO.....	43
Figura 39. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G aplicando ZnOD/NaY.....	44
Figura 40. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY.....	44
Figura 41. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P.....	45
Figura 42. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H.....	45
Figura 43. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G, fotólise.....	46
Figura 44. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Azul Reativo BF-5G empregando o catalisador ZnO.....	46
Figura 45. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com ZnO.....	48
Figura 46. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com ZnOD/NaY.....	48
Figura 47. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H.....	49
Figura 48. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC empregando o catalisador ZnO.....	49
Figura 49. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do efeito sinérgico, pH 3 empregando o catalisador ZnO.....	50
Figura 50. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com ZnO.....	51

Figura 51. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com ZnOD/NaY.....	52
Figura 52. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H. ....	52
Figura 53. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 5 com ZnO. ....	54
Figura 54. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 5 com ZnOD/NaY.....	54
Figura 55. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 5 com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H. ....	55
Figura 56. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com ZnO. ....	57
Figura 57. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com ZnOD/NaY.....	57
Figura 58. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 11 com Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY. ....	58
Figura 59. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P. ....	58
Figura 60. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 11 com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H. ....	59
Figura 61. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o efluente sem filtração com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H. ....	62
Figura 62. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o efluente filtrado com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H. ....	63
Figura 63. O catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H após o teste fotocatalítico com I) efluente sem filtração e com II) efluente filtrado. ....	64
Figura 64. Análise de DQO do efluente sem filtração e * com filtração após fotocatalise.....	65
Figura 65. Análise de COT do efluente sem filtração e * com filtração após fotocatalise.....	66
Figura 66. Gráfico de mortalidade <i>versus</i> Log10 (concentração) do efluente <i>in natura</i> .....	67
Figura 67. Gráfico de mortalidade <i>versus</i> Log10 (concentração) das amostras do efluente sem filtração tratadas com os catalisadores. ....	67
Figura 68. Gráfico de mortalidade <i>versus</i> Log10 (concentração) das amostras do efluente filtrado tratadas com os catalisadores. ....	69
Figura 69. Crescimento das raízes de <i>Lactuca sativa</i> sob o efeito fitotóxico das amostras de efluentes sem filtragem e * filtrado obtido após fotocatalise.....	70
Figura 70. Gráfico de mortalidade <i>versus</i> Log10 (concentração) das amostras do com os nanocatalisadores. ....	71
Figura 71. Crescimento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> sob efeito dos nanocatalisadores a 1000 mg.L <sup>-1</sup> .....	73



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise textural dos catalisadores a partir de isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....	31
Tabela 2. Valores de <i>Band gap</i> (eV) dos cinco catalisadores.....	37
Tabela 3. Resultados de pH <sub>ZPC</sub> dos catalisadores.....	39
Tabela 4. Descoloração do corante sintético Amarelo Reativo BF-3R.....	39
Tabela 5. Descoloração das bandas de UV/Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) do corante sintético Azul Reativo BF-5G.....	42
Tabela 6. Descoloração das bandas de UV/Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) do corante sintético Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC.....	47
Tabela 7. Degradação da mistura dos corantes em pH 3.....	50
Tabela 8. Descoloração da mistura de corantes em pH 5 (natural da mistura).....	53
Tabela 9. Degradação da mistura de em pH 11 (básico).....	56
Tabela 10. Porcentagens de redução das bandas de cor nos testes feitos com corante sintético.....	60
Tabela 11. Porcentagem de redução das bandas de cor dos corantes combinados variando o pH.....	61
Tabela 12. Citotoxicidade das amostras após a fotocátalise do efluente sem filtragem.....	68
Tabela 13 Citotoxicidade das amostras após fotocátalise do efluente filtrado.....	69
Tabela 14. Citotoxicidade das amostras após fotocátalise do efluente filtrado.....	72
Tabela 15. Caracterização e toxicidade dos nanocatalisadores.....	74

## 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento populacional, o poder de compra aumenta o que, por consequência, gera uma demanda por bens de consumo cada vez maior, isso faz com que as indústrias, de qualquer seguimento, tenham aumento significativo em sua produção. Um dos seguimentos industriais que mais cresce é o setor têxtil, responsável por produção de tecidos e roupas. No Brasil, o setor têxtil está espalhado por todo o território gerando muitas oportunidades de emprego, mas também grandes volumes de efluentes. Estes efluentes, se descartados de maneira incorreta, podem causar sérios danos ambientais, pois estão carregados de produtos químicos utilizados nos processos de confecção.

As indústrias têxteis brasileiras, em sua grande maioria são de pequeno porte, sendo assim, a fiscalização quanto à disposição final dos efluentes fica mais difícil. Levando em consideração os conceitos da moda, a cada dia que passa há um aumento da variedade de corantes utilizados, pois existem grupos de cores que predominam em cada estação. Logo, o descarte desses produtos químicos sem nenhum tratamento, seja por falta de conhecimento do que são ou do que deve ser feito, acabam contaminando os corpos hídricos. A contaminação causada por efluentes têxteis conferem cor aos corpos receptores, bem como a presença de compostos com poder carcinogênico causam grande contaminação.

As estações de tratamento utilizadas pelas fábricas são constituídas por processos de degradação biológica, filtração, adsorção ou degradação química. Porém em alguns sistemas de tratamento os contaminantes só passam de uma etapa pra outra sem que sejam modificados. Atualmente, na degradação química o que se destaca são os processos oxidativos avançados (POA's) que ganham foco por não produzirem resíduos sólidos em seu processo de degradação além de garantir resultados satisfatórios na mineralização dos poluentes orgânicos. Foto-fenton (LIRA, et al, 2013), ozonização (SHEN, 2016), radiação UV (SALGADO, 2009), biocatálise (BILAL et al, 2016) têm sido relatadas como alternativas de degradação dos corantes.

A fotocatalise heterogênea, um dos processos de degradação química, nada mais é que a combinação entre fotoquímica e a catálise, onde a radiação e um semicondutor são necessários para proporcionar a transformação dos

compostos químicos. Neste trabalho, a aplicação da fotocatalise heterogênea é feita como pós-tratamento do efluente para melhor resultados da mineralização dos compostos químicos, corantes entre outros utilizados.

A fim de contribuir com as alternativas de tratamento avançado de efluentes de indústrias têxteis, objetivou-se o estudo das variações morfológicas do pentóxido de nióbio preparados por diferentes metodologias avaliando a sua atividade fotocatalítica com corantes individuais, com a mistura dos mesmos considerando o efeito sinérgico entre eles e com o efluente real. Também foi comparado o desempenho do óxido de zinco com o pentóxido de nióbio suportados em zeólita Y. Os testes com o efluente real foram acompanhados por análise de demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, citotoxicidade e fitotoxicidade.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Está relatado na carta de Pero Vaz de Caminha (1500), que os habitantes primitivos do Brasil, já utilizavam tecido em seu dia-a-dia. Este fato comprova que já havia manufatura local deste produto, levando o estado da Bahia a ser o pioneiro no Brasil (WEID, 1995). Em meados do século XVIII, já com andamento da indústria têxtil, foi decretada pelo alvará da Rainha que todas as indústrias deveriam interromper as atividades ficando restrita somente a produção de vestimenta para escravos e material para ensacar mercadorias (FUJITA e JORENTE, 2015). Isso porque era inaceitável que a mão de obra fosse desviada da agricultura, já que era a principal atividade que trazia riqueza ao país.

Mas foi em 1808, quando a família real veio ao Rio de Janeiro, que houve a necessidade de reestruturar o setor econômico do país naquela época, sendo assim, o alvará, do dia 5 de fevereiro de 1785, foi cancelado (WEID, 1995). O estado da Bahia, apesar de ter perdido a sede da corte portuguesa, continuou sendo o centro manufatureiro têxtil, pois era favorável devido à quantidade de escravos, à produção de algodão e ao porto que facilitava o transporte por vias fluviais. Porém, em 1882, trinta e três das quarenta e oito fábricas brasileiras de tecido se encontravam na região sudeste (Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais) empregando quatrocentos funcionários na maior indústria (WEID, 1995).

Essa cultura têxtil fez com que o Brasil estivesse no 5º lugar do ranking mundial em produção têxtil no ano de 2013, com participação de 2,4% (BEZERRA, 2014). Mas é no continente asiático que se encontram os maiores produtores desse setor. Dentre os quinze maiores produtores, nove estão na Ásia (<http://gotexshow.com.br/mercado/>), sendo liderado pela China/Hong Kong com 50,2% da produção mundial de tecido (BEZERRA, 2014). Apesar de o Brasil estar entre os cinco maiores produtores têxteis, está na 21ª colocação em exportação, como pode ser visto na Figura 1 (IEMI, 2013). Logo, o mercado interno brasileiro é responsável por 97,5% do consumo dos produtos têxteis, restando somente 2,5% da produção total para exportação (BEZERRA, 2014).

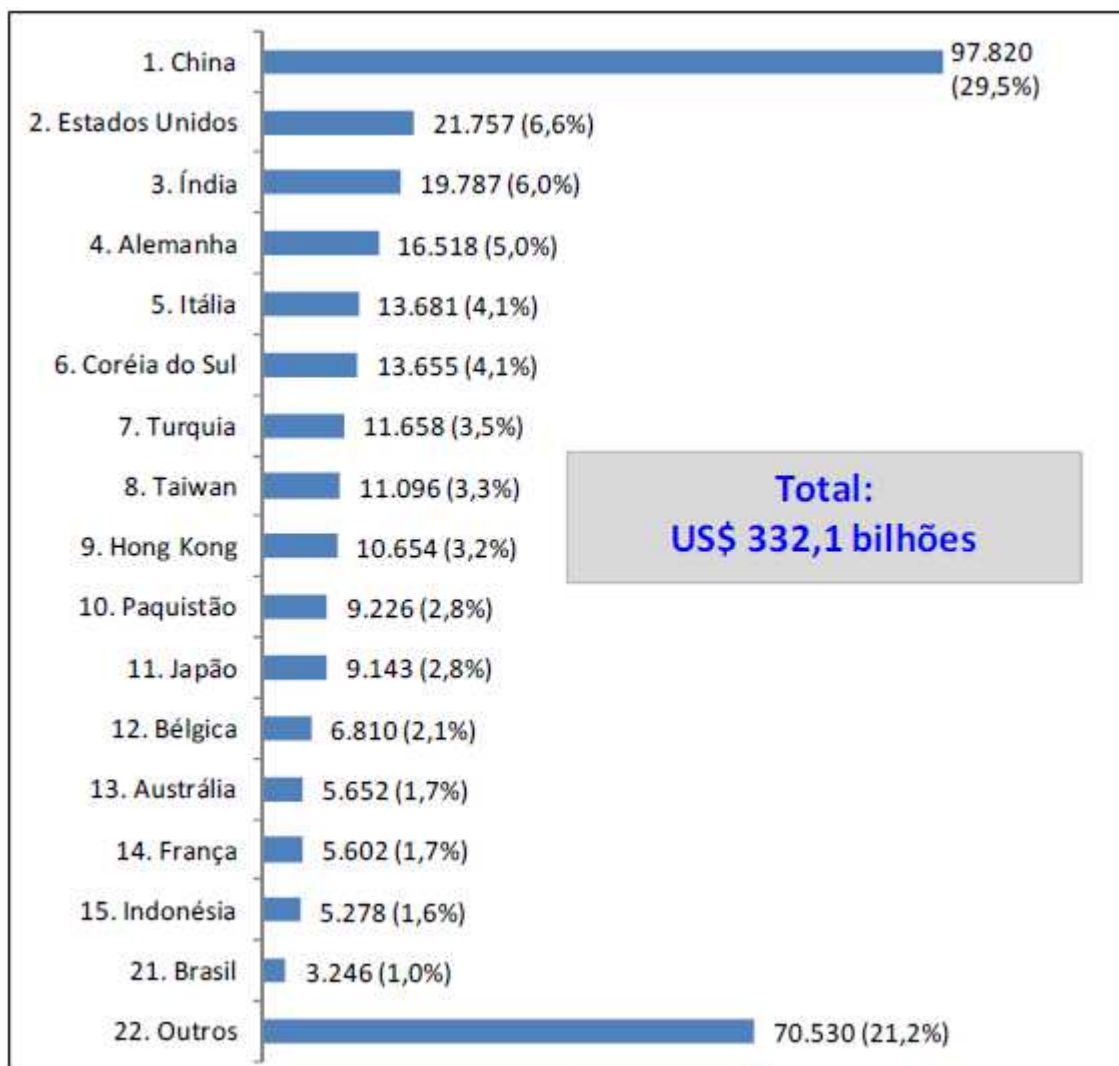


Figura 1. Principais países exportadores de produtos têxteis.

Fonte: IEMI/ITC - International Trade Center, citado por IEMI (2013).

Este setor, no país, é o mais completo do ocidente, produzindo desde as fibras até as confecções reunindo mais de trinta e duas mil empresas distribuídas ao longo de todo o território brasileiro (ABIT, 2013). A Indústria Têxtil brasileira tem Receita Operacional Líquida de R\$ 40,6 bilhões em 2011 (BEZERRA, 2014) e US\$ 58,2 bilhões em 2013 (<http://sites.uem.br/pettexil/relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira>), e se concentra nos estados do Sudeste e do Sul. O Nordeste, apesar de pioneiro, participa somente com 15,6% (Figura 2) nesse setor (BEZERRA, 2014).

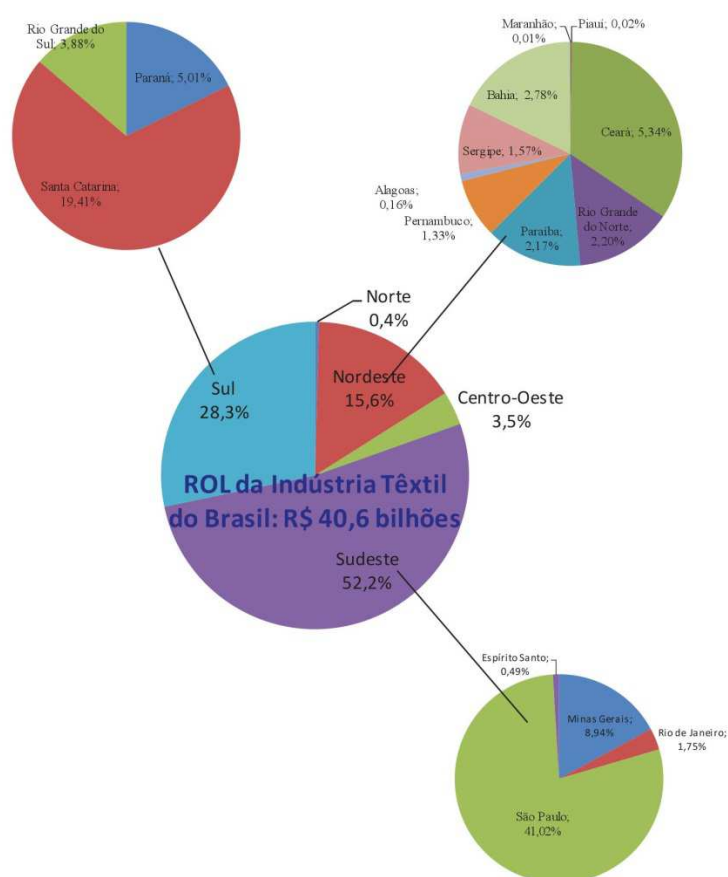


Figura 2. Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil no Brasil.

Fonte: BEZERRA, 2014.

A região sul, com 28,3% de participação no PIB nacional, a quinta maior (BEZERRA, 2014), tem o setor têxtil como o 8º maior contribuinte com 3,5% no PIB da região e a 9ª atividade economia com contribuição de 2,5% no PIB do estado paranaense (<http://perfilestados.portaldaindustria.com.br/eStad/pr>). O estado do Paraná possui três grandes polos industriais neste ramo, Curitiba, Londrina e Maringá. A cidade de Maringá, associada aos outros vinte e nove municípios, formavam um pólo com 1.787 unidades industriais sobre a bacia hidrográfica do rio Pirapó (IPARDES, 2002). Este grande parque industrial empregou mais de vinte e seis mil funcionários no ano 2000 com predominância do segmento de vestuários (IPARDES, 2002). Em particular, no município de Maringá, em 2008 havia 515 empresas que empregaram mais de cinco mil funcionários, sendo que 365 dessas empresas eram de confecções (KRETZER e de FREITAS, 2016; TRINTIN e GONÇALVES, 2010). O polo têxtil de Maringá está

em constante crescimento. Tanto que em 2015 recebeu a primeira edição da Feira de Fornecedores da Indústria da Confeção (FFIC), parabenizando Maringá por ser o segundo polo têxtil do país ([www.diretriz.com.br/index.php?](http://www.diretriz.com.br/index.php?)). Hoje, o município ainda se mantém entre os maiores polos, considerado pela ABIT – Associação Brasileira da Indústria e de confecção, com 2.197 indústrias (<http://sindvestmaringa.com.br/site/sindicato>).

## 2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE TEXTIL

Dentro da cadeia produtiva do tecido, a maior demanda de produtos químicos vem do subsetor de artefatos têxteis (GONÇALVES et al, 2011), pois é nesse momento que se encontra a etapa de beneficiamento do tecido. Na Figura 3 encontra-se o esquema da cadeia produtiva, o qual apresenta a etapa de beneficiamento como um processo importante na cadeia (ABIT, 2013).

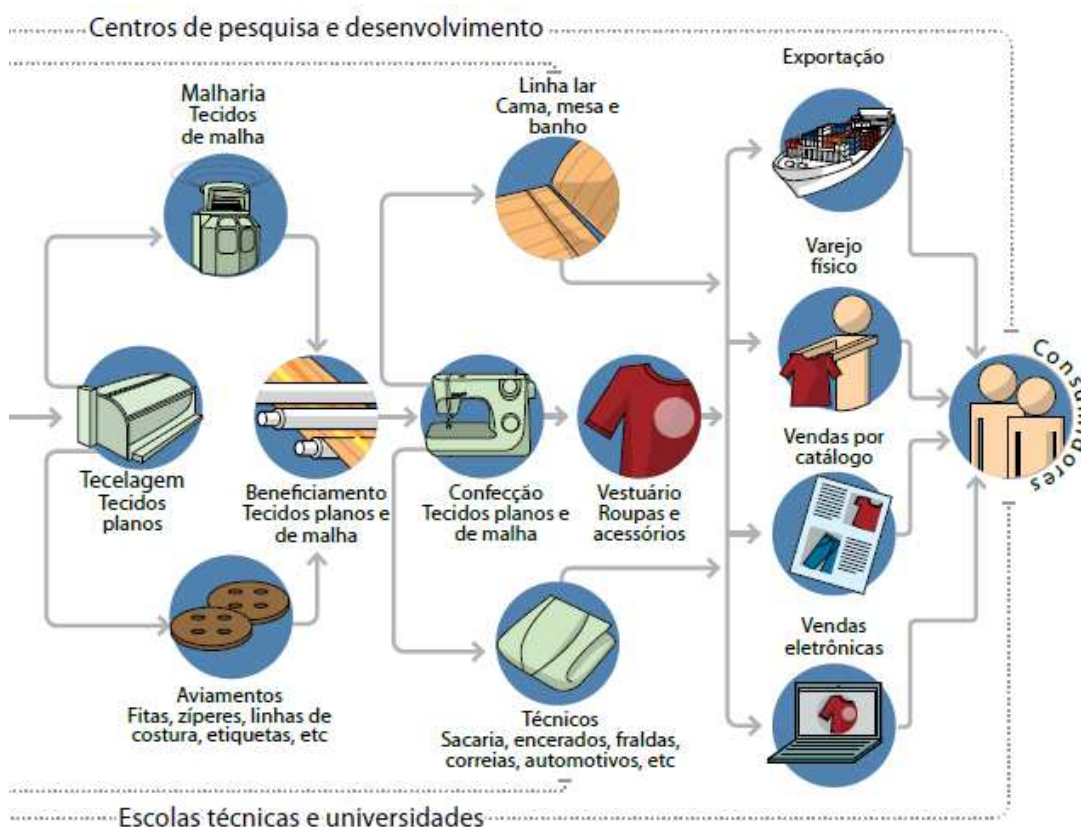


Figura 3. Esquema da cadeia produtiva do tecido.

fonte: ABIT, 2013.

Todo processo que envolve tratamento químico ou mecânico após a tecelagem é denominado beneficiamento têxtil. Como este processo é bem complexo e envolve várias atividades, como: alvejamento, tingimento e estampagem, o mesmo é dividido em três tipos ([http://www2.anhembri.br/html/ead01/tecnol\\_textil/aula6.pdf](http://www2.anhembri.br/html/ead01/tecnol_textil/aula6.pdf)). Um dos tipos é o beneficiamento primário que prepara o material para seguir nas próximas etapas eliminando óleos e aditivos residuais de etapas anteriores, entre os processos de preparação estão a escovação, cozimento e branqueamento do tecido (<http://fremplast.com.br/beneficiamento-textil-o-tingimento-natural-como-um-processo-ecologicamente-correto/>).

Dando sequência aos tipos de beneficiamento, tem-se o beneficiamento secundário, que nada mais é do que aderir cor ao tecido, seja ela em forma uniforme ou em estamparia. E por fim, o beneficiamento terciário, ou acabamento final, é constituído por operações que dão enobrecimento ao tecido, tais como brilho, toque, aspecto físico (<http://fremplast.com.br/beneficiamento-textil-o-tingimento-natural-como-um-prcesso-ecologicamente-correto/>). Mas é durante o beneficiamento secundário que o efluente gerado ganha cor, a cor é proveniente de corantes utilizados na primeira etapa do tingimento.

No final da cadeia produtiva, quando o tecido chegava ao consumidor, nos anos 90, um quilo do tecido precisava de 130-200 L de água para ser produzido. Em 2000, houve um aprimoramento no processo de produção têxtil, reduzindo o consumo de água para 65-70 L, o consumo energético e químico também tiveram redução. No estudo do Ammayappan et. al. (2016) foi desenvolvido um novo corante tri-reativo nomeado por AVITERA-SE que na presença de ERIOPON LT (agente de limpeza) o consumo de água para produzir 1 kg de tecido cai para 15-20 L.

### **2.2.1 Sistemas de tratamento de efluente**

Uma peça de jeans consome em média onze mil litros de água para ser confeccionada, considerando o processo completo (<http://g1.globo.com/fantastico/noticia/2015/02/fabricacao-de-uma-calca-jeans-consome-11-mil-litros-de-agua.html>). Logo, a quantidade de efluente gerado é a mesma, pois a perda por evaporação durante o processo é desprezível. De maio



de 2011, a Resolução do CONAMA nº 430 determina os padrões necessários para que o efluente seja despejado em corpos hídricos, caso contrário, o mesmo poluirá o ambiente que irá receber esta carga irregular. Sendo assim, esta resolução força as indústrias a se equiparem com sistemas de tratamento em sua planta. Na maioria das indústrias os sistemas utilizados são convencionais, constituídos por peneiramento, coagulação, floculação, flotação ou só por lagoas biológicas de estabilização.

Alguns estudos (ASGHER, 2009; CHHABR et al 2015, BILAL et al, 2016; Karthikeyan et al, 2017; Paździor, 2017, Jaime-Acuña et al, 2016) relatam sistemas aprimorados para remoção de cor que sejam mais eficientes, mais baratos e mais simples que as ETEs tradicionais. Em um estudo (ASGHER, 2009) sobre biorremediação como sistema de tratamento de efluente têxtil foi utilizado o fungo comum de podridão *Coriolus versicolor*, que mostrou eficiência com descoloração de 36% em seis dias, e foi visto que a variação de pH e temperatura podem melhorar o processo. O fungo foi inserido como agente principal na degradação, pois ele necessita de carbono para seu crescimento. Para intensificar a atividade degradativa involuntária do fungo foi adicionado amido no meio para que a metabolização fosse aumentada, desta forma houve uma melhora para 84% em três dias.

O acoplamento das técnicas biológicas e químicas de degradação, no trabalho do Paździor (2017), a biodegradação e o processo de ozonização em um processo que permitiu o uso das doses menores de oxidantes e alcançou uma degradação melhor. Um sistema com aplicação de sistemas combinados como biodegradação, seguido ozonização e por biodegradação novamente, alcançam resultados satisfatórios de redução de cor e de toxicidade. Porém o estudo afirma que a segunda biodegradação é facultativa.

Outro processo de tratamento refinado foi a combinação de lacase com tratamento químico em um reator contínuo de membrana enzimática feito por Chhabr et al. (2015), cuja adição de sal de alumínio por coagulação, diminuiu ainda mais a cor residual, mas o processo foi associado à formação de lamas de corante. A reversão da sequência de tratamento, aplicando sal de alumínio antes da membrana, foi efetiva para a não formação de lodo. Mais importante ainda, boa parte de ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)), o produto químico utilizado, poderia ser recuperado do efluente tratado.

Os ensaios com biocatalisadores imobilizados vêm ganhando importância como agente bio-remediador. A enzima Manganês peroxidase (MnP) foi imobilizada em grânulos de quitosana para serem utilizados na degradação de corantes em efluentes têxteis. O MnP imobilizado apresentou remoção de cor de até 97,31%. Tornando-se um ótimo agente biorremediador de efluentes têxteis e pode ser utilizado para a redução de agentes tóxicos em águas residuais (BILAL et al., 2016).

Um dos métodos que vem ganhando destaque como sistema refinado de tratamento de efluentes são os processos oxidativos avançados e dentre estes processos, a fotocatalise é o que ganha mais atenção. O estudo da degradação fotocatalítica feito por Karthikeyan et al. (2017) investiga a degradação dos corantes azul de metileno e o Rhodamine B sob irradiação de luz visível utilizando o semicondutor  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) de multifase com *band gap* modificado pelo método de síntese da eletrodeposição pulsada. A degradação do efluente foi bem sucedida no início das reações redox e houve a produção de radicais hidroxilas altamente reativos.

Outro estudo avalia o potencial do semicondutor com matriz zeolítica como fotocatalisador em processos degratativos de corantes insolúveis em água. O composto utilizado para a degradação do corante DO30 foi o Ag-CdZnSO/ZM, um catalisador comercial. O esquema reacional consiste na transferência de elétrons de Ag que bloqueia a formação de elétrons-lacuna pelas partículas de CdZnSO. Isso faz com que a geração de radicais hidroxilas seja intensificada no meio reacional aumentando a interação com as moléculas de DO30, seguindo uma reação cinética de pseudo-primeira ordem. A matriz zeolítica, por sua vez, aumenta capacidade de adsorção dos compostos, facilitando a quebra das moléculas do corante (Jaime-Acuña et al., 2016).

### 2.2.2 Fotocatálise

O processo de fotocatalise está sendo estudado com a combinação de metais semicondutores no intuito de melhorar a capacidade fotocatalítica, bem como aperfeiçoar o processo.

No estudo do Karthikeyan et al. (2017) é proposto um mecanismo reacional de degradação fotocatalítica para o catalisador  $\text{CuInSe}_2$ . Sob a

irradiação da luz visível, os elétrons nas bandas de valência de CIS se deslocam para a banda de condução, deixando lacunas na banda de valência. Os elétrons foto gerados possuem potencial suficiente para iniciar uma reação de redução e oxidação com moléculas de  $O_2$  e  $H_2O$  adsorvidas em torno do catalisador, que no final produzem radicais hidroxila ( $OH \bullet$ ) altamente reativos com as moléculas dos corantes azul de metileno e o Rhodamine B.

Já o estudo de Li et al. (2017) traz uma curiosidade sobre o catalisador de  $Ag_3PO_4$  que é a capacidade de ter seus elétrons excitados tanto pela luz solar, simulado pela lâmpada de xenônio, como pelo pós-brilho do revestimento, que nada mais é que uma quantidade de energia da luz armazenada em irregularidades internas. A Figura 4 a seguir traz o mecanismo do sistema do pós-brilho.

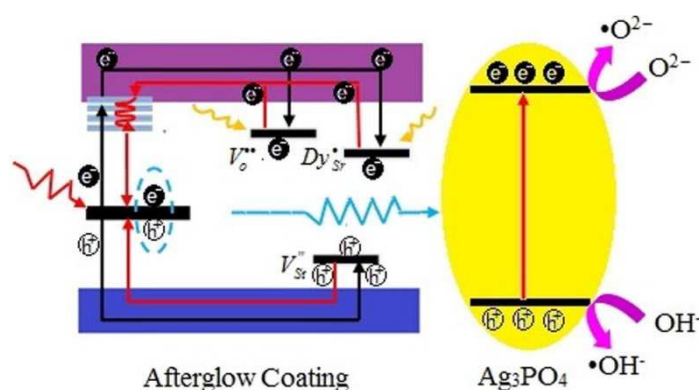


Figura 4. Mecanismos de excitação dos elétrons de  $Ag_3PO_4$  sob efeito da radiação de pós-brilho.

Fonte: Li et al. (2017)

Os compostos  $ZnO$  e  $CuO$  sob irradiação de luz, têm a excitação dos elétrons e formação de lacunas com a heterojunção dos dois semicondutores. A banda de condução e de valência do  $CuO$  está numa posição mais elevada que as bandas do  $ZnO$ . Neste caso os elétrons foto gerados são transferidos da banda de condução do  $CuO$  para a do  $ZnO$ , enquanto que a lacuna gerada na banda de valência do  $ZnO$  se transferirá para a do  $CuO$ . Sendo assim, os radicais hidroxilas e radicais superóxidos formados podem mineralizar os compostos orgânicos do meio reacional. Logo abaixo, na Figura 5, está o esquema de excitação dos elétrons e formação de lacunas do catalisador bimetálico (XU et al, 2017).

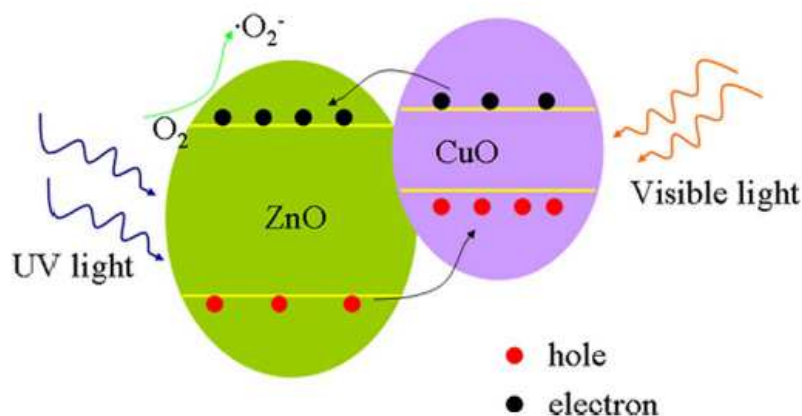


Figura 5. Esquema da excitação dos elétrons e formação de lacunas do catalisador bimetálico.

Fonte: XU et al (2017)

### 2.2.2.1 Influência do catalisador

Dentre os variados semicondutores utilizados para o tratamento fotocatalítico de efluentes têxteis, encontram-se  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e o óxido de nióbio, em sua maioria na forma de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes catalisadores são estudados em associação ou não, como no estudo de Kou et al. (2015), Du et al. (2017) e Ghaly et al. (2014).

Kou et al. (2015), fizeram dopagem de  $\text{TiO}_2$  com nióbio modificando com  $\text{WO}_3$ . A síntese deste catalisador foi feita por pulverização ultra-sônica combinando com impregnação. Com a dopagem, a energia de *band gap* foi deslocada para uma região mais energética quando comparada com o catalisador de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, a modificação feita com o  $\text{WO}_3$  aumentou a atividade fotocatalítica sob a radiação solar. Então o catalisador modificado com trióxido de tungstênio é mais efetivo na degradação do azul de metileno do que com a dopagem simples.

Nanofios de pentóxido de nióbio crescidos em fibras de carbono foram obtidos através do tratamento hidrotérmico do  $\text{HY-340}$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) à  $160^\circ\text{C}$  depois por 14 h. Esses nanofios, no estudo de Du et al. (2017), têm alta eficiência na remoção fotocatalítica de  $\text{Cr(VI)}$  sob radiação UV. A remoção de 99,9% é alcançada em uma hora de reação. As características como área específica alta, grupos hidroxilas em abundância e ótima capacidade de absorção de luz UV, fazem com que o catalisador suporte 10 ciclos seguidos (DU et al, 2017) sem sofrer desativação.

O catalisador ZnO imobilizado em espiral de vidro foi testado na descoloração e degradação do corante vermelho reativo 120 sob irradiação da luz solar. Observou-se que a descoloração é bem mais rápida que a degradação e ambas foram ajustadas ao modelo de Langmuir-Hinshelwood. O processo de fotocatalise, para este caso, pode ter aumento de eficiência se trabalhar em meio alcalino e com adição de  $H_2O_2$ . A estabilidade do ZnO imobilizado leva à reutilização do mesmo mantendo uma eficiência alta, mesmo após cinco utilizações seguidas (GHALY et al., 2014).

No estudo de Vaiano et al. (2017) é feita a dopagem de ZnO com Pr (0,46% molar) no intuito de diminuir a energia para que o catalisador pudesse ser utilizado sob radiação visível. Este catalisador foi testado com o corante azo Eriochrome Black T sob luz UV ou visível. Desta forma a mineralização dos corantes acompanha a concentração de Pr bem como a remoção de cor do corante trifenilmetano Patent Blue V. Logo, o fotocatalisador se mostra eficiente na descoloração de corantes de classes diferentes mesmo na presença de inibidores de carbonatos.

Souza et al (2016) avaliaram a degradação fotocatalítica em pH 3,0 e obtiveram os melhores resultados após 300 min de irradiação UV com  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  e ZnO.  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  foram responsáveis pela redução de DQO de aproximadamente 70 e 66%, respectivamente. Desta forma,  $Nb_2O_5$  é considerado como um catalisador com grande potencial para concorrer comercialmente com  $TiO_2$ . Além da redução das bandas de absorbâncias e DQO, foi feito o teste de citotoxicidade com *Artemia salina* que confirmaram o sucesso do tratamento, mostrando que houve uma redução gratificante na toxicidade do efluente.

O bom desempenho do  $Nb_2O_5$  como fotocatalisador para tratamento de efluente têxtil encontrado nos estudos pontuados anteriormente despertou o interesse em saber se outras formas de preparo deste semicondutor apresentariam a mesma eficiência. Logo, o método de hidratação térmica (DU et al, 2017) foi reproduzido para testes comparativos com outros métodos.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Nesse trabalho foram estudadas a influência da presença de zeólita Y, utilizada como suporte para ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bem como do método de síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 3.1.1 Deposição

O óxido de zinco suportado na zeólita Y com fase ativa de 10% (ZnOD/NaY) por deposição, que consiste na suspensão do óxido de zinco e da zeólita Y com água deionizada em um balão de fundo redondo, sob agitação, até uma dispersão homogênea. Depois este balão foi colocado em rota-evaporador para que o óxido secasse sobre o suporte, a zeólita. O balão foi colocado em estufa por 12 h à 80°C. O catalisador foi retirado do balão e calcinado por 4 h a 500°C.

#### 3.1.2 Precipitação

Já o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P foi preparado pelo método de precipitação. Inicialmente, foi feita a solubilização de 35 g do precursor, oxiníobato de amônia, em 200 mL água deionizada. A esta solução, sob agitação e aquecida a 45°C, foi adicionado NaOH (0,5 mol L<sup>-1</sup>), agente precipitante, até pH 11. O mesmo foi feito com o catalisador suportado na zeólita Y, porém a zeólita Y foi suspensa na solução junto com o precursor do nióbio, resultando no catalisador com 10% de nióbio precipitado sobre a zeólita Y (Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY).

As soluções foram deixadas em repouso por 24 h para que o contato com a água mãe pudesse proporcionar grãos maiores. Os materiais sólidos resultantes foram lavados com água deionizada, filtradas a vácuo e colocadas em estufa por 12 h a 80°C. Por fim o precipitado foi calcinado por 4 h a 500°C.

#### 3.1.3 Tratamento hidrotérmico

Pesou-se 25 g de HY-340 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) em um béquer, onde foram adicionados 100 mL de uma solução recém preparada de ácido oxálico 10 %.

Houve a formação de uma suspensão que foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, a suspensão foi transferida para oito cápsulas de teflon que foram inseridas em uma autoclave de aço inox, a qual foi colocada em uma estufa pré-aquecida a 170 °C. Inicialmente, houve a necessidade do monitoramento da temperatura da estufa, para o início do tratamento realizado durante 8 horas a 170 °C e mais 9 horas de envelhecimento.

Este último procedimento, o envelhecimento propriamente dito, foi realizado desligando a estufa e deixando a cápsula de inox, contendo a amostra, fechada dentro da estufa por mais 9 horas. Após o tempo de envelhecimento, as autoclaves foram levadas a uma capela e as cápsulas foram abertas e em seguida homogeneizadas. O material foi filtrado e lavado a vácuo, utilizando um funil de buchner com papel de filtro comum. O material sólido obtido foi transferido para um vidro de relógio e deixado na estufa a 40°C por 12 h e depois calcinado a 500°C por 4 h, resultando no quinto catalisador a ser utilizado, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A característica do catalisador heterogêneo interfere diretamente na reação catalítica heterogênea. Por conseguinte, para entender o comportamento da reação é necessário conhecer as características físico-químicas dos catalisadores, tornando indispensável a caracterização dos catalisadores. Estes foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), análise textural a partir de Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub>, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Absorção de Fotoacústica e Ponto de Carga Nula (pH<sub>ZPC</sub>).

### 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg, foi empregada para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós dos materiais em estudo. Para a realização desta análise, um feixe de raios X com comprimento de onda específico incide sobre uma rede cristalina e o equipamento mede a difração da luz em função do seu ângulo com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar, *d* característica.

A técnica também possibilita a determinação do tamanho médio dos cristalitos (*d*) da amostra, através da Equação de Scherrer (ZHANG et al., 2013),

Equação 1. Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de raios X,  $\beta$  a largura a meia altura do plano cristalino, em radianos, e  $\theta$  o ângulo de difração do plano, em graus.

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

A análise de difração de raios-X foi feita em difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu 40 Kv, 30 mA e filtro de Níquel, localizado no Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM). Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS (1995).

### 3.2.2 Análise textural a partir de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>

A análise textural foi feita pela determinação da área superficial específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. As propriedades mencionadas auxiliam o entendimento do comportamento do catalisador. Essas foram obtidas pelas isotermas de adsorção de moléculas de N<sub>2</sub> a 77 K em medidor de área superficial Quanta Chrome NOVA 1200 localizado no Departamento de Engenharia Química da UEM (DEQ/UEM).

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a análise de características como porosidade, morfologia e defeitos de superfícies. É feita com a incidência de um feixe de elétrons. Ao atingir a superfície do catalisador o feixe interage com os átomos da amostra, fazendo com que os elétrons emitidos gerem a imagem utilizada para análise.

Para a execução da técnica pequenas quantidades dos catalisadores em pó foram colocadas, cuidadosamente, sobre uma fita de carbono adesiva, esta fixada na superfície de um *stub* (porta-amostra) de aço inox. Este *stub* foi levado até a câmara, onde por *sputtering*, houve a deposição direta de um filme de ouro sobre os pós e então inserido no microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 do COMCAP/UEM.



### 3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Fotoacústica

Esta técnica tem como objetivo de identificar a energia de *band gap* dos catalisadores. Foi realizada no Departamento de Física da UEM (DFI/UEM). Uma amostra do catalisador é colocada em uma câmara acústica isolada diante da incidência de luz monocromática fornecida por uma lâmpada de xenônio de 1000 W de potência (Oriental Corporation 68820) e um monocromador (Oriental Instruments 77250). O efeito fotoacústico gerado pelo deslocamento do ar dentro da câmara é captado por um microfone de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kjaer modelo 2639 e um amplificador lock-in EG&G 5110.

### 3.2.5 Ponto de Carga Nula ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ )

A determinação do ponto de carga nula ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) do catalisador permite prever o quão eficiente será adsorção dos compostos na superfície do catalisador, um ponto muito importante para a reação de fotocatalise. Se o pH da solução for maior que o  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  do catalisador, a superfície estará carregada negativamente, e para pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , a superfície estará carregada positivamente.

O  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  foi determinado da seguinte maneira: 200 mg de cada catalisador foi colocado em 50 mL de água deionizada e determinado o pH após 15 minutos de agitação moderada. O mesmo procedimento foi feito usando solução com 50 mL de cloreto de potássio (KCl) 1 mol.L<sup>-1</sup>. Os valores de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  são obtidos pela Equação 2, de Keng e Uehara (1974):

$$\text{pH}_{\text{ZPC}} = 2 \cdot \text{pH} (\text{KCl}) - \text{pH} (\text{água}) \quad (2)$$

## 3.4 EFLUENTES

### 3.4.1 Efluente industrial

#### 3.4.1.1 Coleta da amostra

As amostras foram coletadas no final do tratamento convencional utilizado pela Lavanderia Nova Maringá, localizada na Rodovia PR-317, s/n km 11, Parque Industrial de Maringá - PR. Essas foram coletadas no dia anterior ao teste de fotocatalise e armazenadas em geladeira a 5° C.

### 3.4.1.2 Preparo das amostras

As amostras coletadas continham grande quantidade de material sólido, pó de jeans, em suspensão. Parte foi filtrada utilizando um funil de buchner com papel de filtro comum antes dos testes fotocatalíticos e outra parte não.

### 3.4.2 Efluente sintético

Os catalisadores foram testados na descoloração dos corantes Amarelo Reativo BF-3R (TEXPAL), Azul Reativo BF-5G (TEXPAL) e o Crimson Quimativ BF-TLC (QUIMANIL) que são os três corantes mais utilizados pela lavanderia Nova Maringá. Uma solução estoque foi preparada de cada corante numa concentração de 1000 ppm e mantidas em temperatura ambiente sem incidência de luz. Para cada 500 mL (pH 5) utilizada para os testes fotocatalítico partiu-se de solução estoque (1000 ppm) utilizando 5 mL diluídos em água deionizada, resultando numa solução de 10 ppm (Figura 6). A mistura dos corantes também foi utilizada, sendo preparada com concentrações iguais de cada corante (Figura 6). Porém foi variado o pH, sendo 3 (pH ácido), 5 (pH natural do corante) e 11 (pH básico). O pH foi modificado utilizando ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Figura 6. Soluções, dos corantes e da mistura dos mesmos, utilizadas na avaliação fotocatalíticas dos catalisadores.

## 3.5 TESTE FOTOCATALÍTICO

### 3.5.1 Reator

A unidade reacional consiste em uma caixa de alumínio revestida internamente com papel alumínio para melhor aproveitar a irradiação; um reator batelada (béquer) com capacidade de 600 mL com sistema de refrigeração garantido temperatura em torno de 25°C e agitação magnética moderada sem a formação de vortex. A radiação interna é garantida com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W sem bulbo de vidro externo para ter emissão de radiação ultravioleta, posicionada a 15 cm acima da superfície da suspensão irradiada.

### 3.5.2 Procedimento

Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional, controlando a temperatura em 25 °C, sob agitação magnética e irradiação de luz ultravioleta. Os testes iniciais foram realizados utilizando três corantes, inicialmente em soluções simples. Seguido da solução com a mistura dos corantes, nesse caso houve experimentos com variação do pH (ácido, básico e sem modificação), e com efluente natural (*in natura* e filtrado) após clarificação por ETE localizada na Lavanderia Nova Maringá. Foram adicionados 500 mL de solução teste ao reator, com uma concentração de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>. A reação foi conduzida durante 5 horas, sendo retiradas alíquotas de 5 mL a cada 1 h de reação. As amostras das soluções teste com corantes foram filtradas com membrana de 0,2 µm e submetidas a análises de espectrofotometria de varredura UV-VIS em espectrofotômetro. As amostras do efluente foram submetidas a análises de espectrofotometria de varredura UV-VIS, citotoxicidade, fitotoxicidade, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT),

## 3.6 ANÁLISES DE ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO

### 3.6.1 Descoloração

Nos primeiros testes com os corantes puros ou com a mistura dos mesmos, o acompanhamento da descoloração foi realizado por espectrofotometria UV-VIS. A técnica auxilia a visualização através da redução das bandas de

adsorção nos comprimentos de onda apresentados no perfil de cada corante. As porcentagens de redução total (bandas visível e invisível) e de cor (banda visível) foram calculadas pelo método do trapézio, ponto-a-ponto, utilizando o Excel.

### 3.6.2 Teste de citotoxicidade com *Artemia salina*

No primeiro dia, foram preparadas 2,0 L de solução salina com água deionizada contendo  $15 \text{ g L}^{-1}$  de sal marinho (obtido em casa de produtos naturais). Esta solução foi deixada em aeração por 24 h.

No segundo dia, ovos de *Artemia salina* foram dispostos na solução salina (Figura 7) sob iluminação de lâmpada incandescente de 40 W, aeração constante por 24 h.

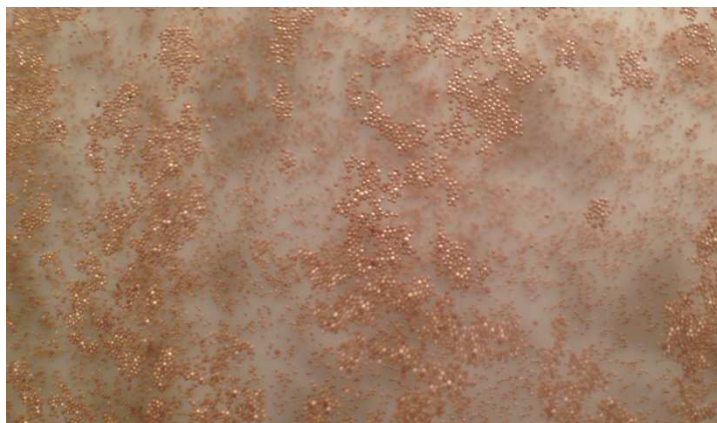


Figura 7. Ovos de *Artemia salina* dispostos em solução salina para eclosão.

No terceiro dia, os náuplios foram separados dos ovos que não eclodiram (Figura 8), utilizando o foco luminoso da lâmpada. Estes ficaram mais 24 h para que alcançassem o Instar II.

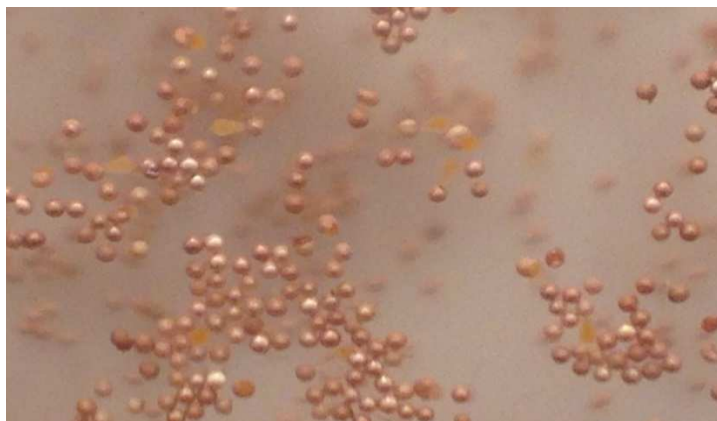


Figura 8. Terceiro dia de teste: nascimento dos náuplios de *Artemia salina* e remoção dos ovos inférteis.

No quarto dia, 10 náuplios de *Artemia salina* (Figura 9) foram adicionados em tubos de DQO. Cada tubo recebeu uma alíquota de 1 mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com volumes da solução das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2 mL) completando os volumes para 2 mL, se necessário. Para validação do teste foi preparado um controle positivo com um solução de dicromato de potássio ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Foram adicionados, em tubos volumes crescentes da solução (0, 10, 20, 40 e  $60 \mu\text{L}$ ) juntamente com 1 mL de solução salina. A incubação foi realizada por 24 h.



Figura 9. Náuplios de *A. salina*, no Insta II, prontos para serem utilizados no teste de citotoxicidade.

No quinto dia, foram contados os náuplios mortos de cada tubo. A determinação da  $LC_{50}$  foi determinada para os casos em que houve mortandade de 50% da população testada. O teste é considerado válido se a mortalidade do controle negativo não passar de 10%.

### 3.6.3 Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Placas de Petri de 9 cm de diâmetro foram forradas com papel filtro onde foi depositada a unidade amostral contendo 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*) com 99,9% de índice de germinação sendo umedecidas com 7 mL de água destilada para o controle positivo, solução de NaCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para o controle negativo ou com amostras a serem testadas. As placas foram colocadas em uma incubadora com temperatura média de  $22^\circ\text{C}$ , com foto-período de 12 h por 120 h. O ensaio foi conduzido em triplicata. Para a medida do comprimento médio das raízes, foram descartadas todas as que apresentaram partes secas. A Figura 10 apresenta o esquema de execução do teste de fitotoxicidade.

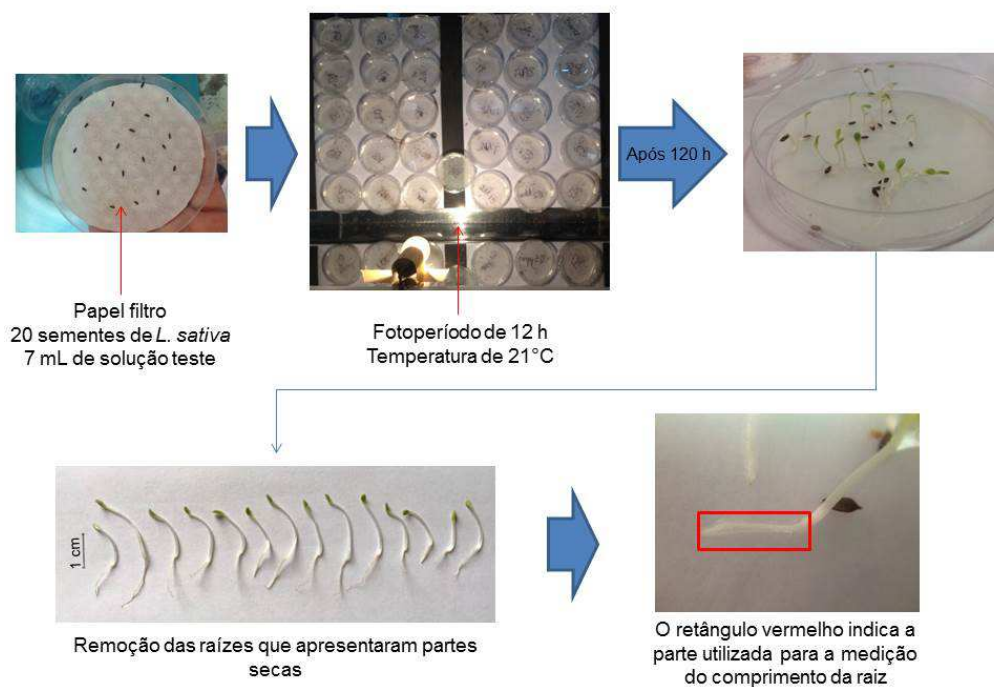


Figura 10. Esquema de execução do teste de fitotoxicidade utilizando sementes de *L. sativa*.

### 3.6.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método colorimétrico empregando refluxo fechado descrito na seção 5220 D (APHA, 1999).

**Solução padrão:** 0,4250 g de biftalato de potássio ( $\text{HOCOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ , Reagen) foram dissolvidos e o volume completado a 1000 mL com água destilada.

**Solução digestora:** 10,216 g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ , Synth) previamente seco a  $105 \pm 2^\circ C$  por 2 h foi dissolvido em 500 mL de água destilada, seguido da adição de 167 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ , Synth) e 33,3 g de sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ , Nuclear), sendo então completado o volume para 1000 mL com água destilada.

**Solução catalítica:** 9,50 g de sulfato de prata ( $AgSO_4$ , Nuclear) foram dissolvidos em 1 000 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ , Synth) e deixado em repouso por dois dias para completa dissolução.

**Procedimento analítico:** Diluições da solução padrão para obtenção das concentrações de 100,0 a 1000,0  $mg L^{-1}$  foram realizadas. 2,50 mL das soluções diluídas do padrão, 1,50 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica foram transferidos a tubos de ensaio. O branco foi obtido transferindo-se 2,50 mL de água destilada, 1,50 mL da solução digestora e 3,50 mL da solução catalítica a tubos de ensaio. Os tubos de ensaio foram levados à digestão no reator Marconi Dry Block modelo MA 4004 a  $150^\circ C$  por 2 h. Após o arrefecimento, a absorbância foi medida em 600 nm no espectrofotômetro UV/Vis Perkin Elmer modelo Lambda 25. A curva analítica obtida no processo foi (Figura 11)  $Y = 0,00422 + 1,4583 \times 10^{-4} X$  com  $R^2 = 0,9962$ .

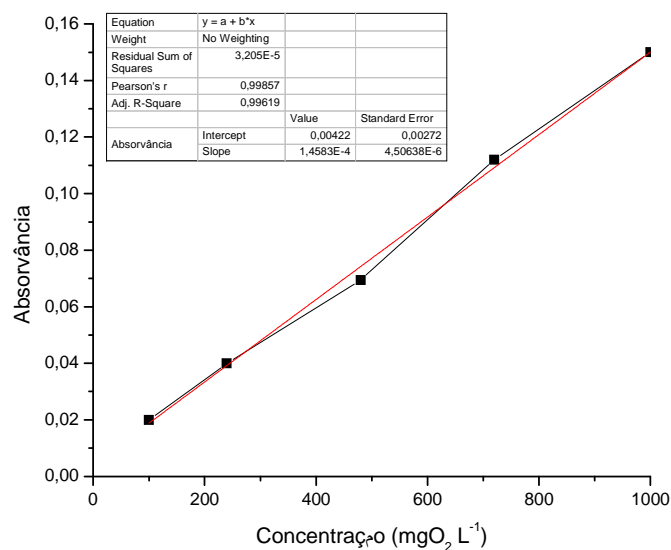


Figura 11. Curva analítica padrão da análise de DQO.

### 3.6.5 Carbono Orgânico Total (COT)

COT foi determinado pelo método colorimétrico de faixa média (15 -150 mg L<sup>-1</sup>) descrito na seção 10173 (HACH, 2007).

10 mL de amostra foram adicionados a um erlenmeyer de 50 mL juntamente com 0,4 mL da solução Tampão de pH 2,0. A solução foi agitada moderadamente por dez minutos. Em cada tubo de digestão ácida foi colocado o conteúdo de um envelope de TOC Persulfato e 1,0 mL de amostra. O tubo foi agitado para misturar. Em seguida, a ampola azul, depois de lavada e seca cuidadosamente para que não ficasse nenhum fiapo, foi colocada com o gargalo quebrado no tubo de digestão. Depois de tampados, os tubos foram colocados no reator de DQO por 2 h a 103 °C.

Ao término da digestão, os tubos, já frios, foram lidos no espectrofotômetro utilizando o programa 425 zerado com o branco preparado da mesma forma que as amostras, porém utilizando água livre de orgânicos. O kit utilizado foi o *Total Organic Carbon Direct Method Mid Range Test 'N Tube™ Reagent Set* produzido pela HACH *be right*.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma apresentado na Figura 12 caracteriza o óxido de zinco comercial (ZnO) calcinado a 500°C por 4 horas na forma hexagonal, conforme o banco de dados JCPDS, trata-se do tipo 75-0576. Os sinais, em dois Theta, com intensidade significativa ( $> 10$  cts) da referência coincidem exatamente com os sinais do catalisador utilizado. O tamanho da partícula, calculado pelo programa *Scherrer Calculator* indicando ânodo de zinco com as informações necessárias do sinal dois theta igual a 36,286, o mais intenso, foi de 856 Å.

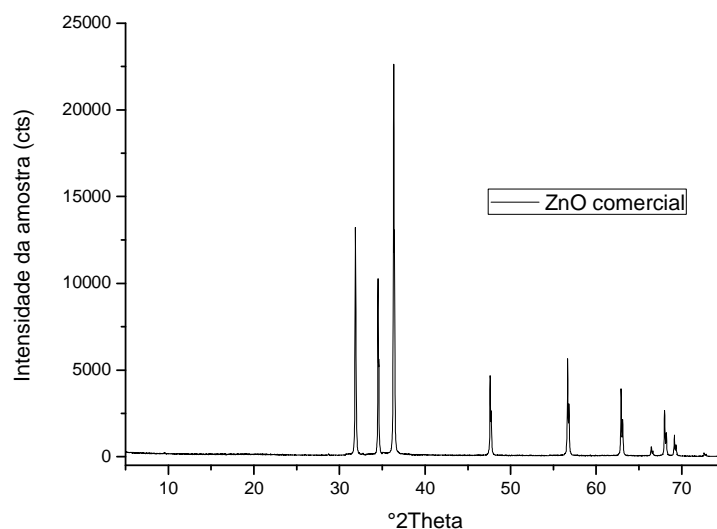


Figura 12. Difratograma do ZnO comercial calcinado a 500°C por 4 h.

Na Figura 13, é mostrado o difratograma do suporte utilizado, a zeólita Y comercial, com deposição de 10% de ZnO. Com o auxílio do banco de dados chegou-se na fórmula química  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{4,5}\text{O}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  da zeólita Y cúbica referenciada no código 43-0168. O óxido de zinco utilizado na deposição é o mesmo já caracterizado (75-0756), porém os sinais detectados indicam a presença de outras duas referências, a 75-1533 e a 21-1486, todos hexagonais.

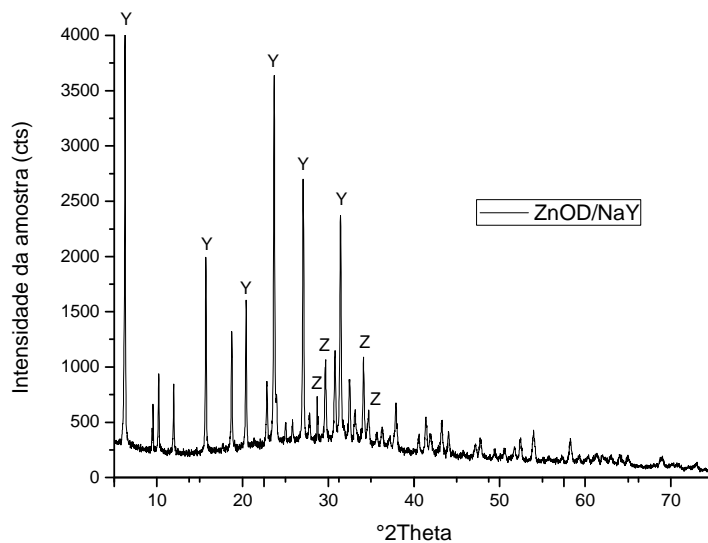


Figura 13. Difratoograma do ZnOD/NaY calcinado a 500°C por 4 h. Os sinais estão identificados com Z para a ZnO e Y para a zeólita Y.

O difratograma (Figura 14) do catalisador  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$  apresenta os sinais iguais aos da zeólita já identificada, 43-0168. Já os sinais que indicam a presença de óxido na composição do catalisador são iguais aos dos óxidos de nióbio catalogados: tetragonal (09-0235 –  $\text{NbO}_2$ , indicado com 1 na Figura) e monoclinico (09-0372 –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , indicado com 2 na figura).

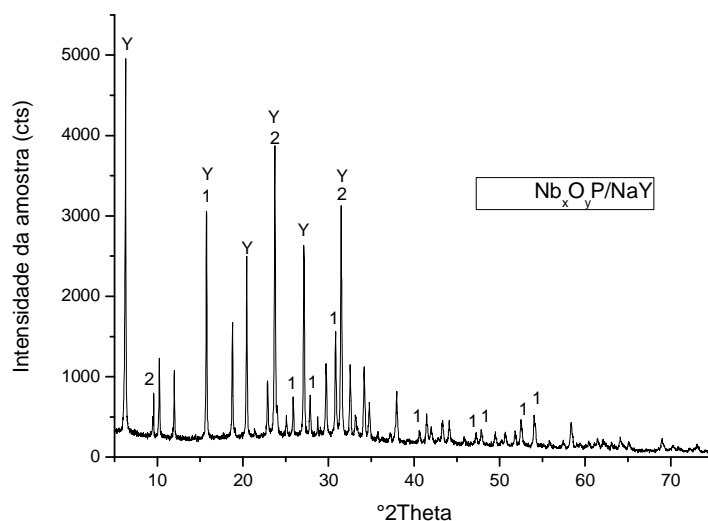


Figura 14. Difratoograma do  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$  (10%) calcinado a 500°C por 4 h.  $\text{NbO}_2$  indicado com 1,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  indicado com 2 e a zeólita com Y.

O difratograma do nióbio precipitado mássico, na Figura 15, mostra que durante o processo de precipitação do óxido, o sódio do agente precipitante se

tornou componente do catalisador. Foi possível identificar o pico dois theta a 14,56 que indica a presença de sódio na estrutura. Os compostos de sódio identificados são ortorrômbicos:  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$  (20-1143) e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$  (20-1145). Os sinais do óxido de nióbio indicam a presença da formação de três compostos: pentóxido de nióbio hexagonal e monoclinico (07-0061 e 05-0369, respectivamente) e dióxido de nióbio tetragonal (17-0717). Como feito para o ZnO, foi calculado o tamanho da partícula, 355 Å, calculado a dois theta 29,698.

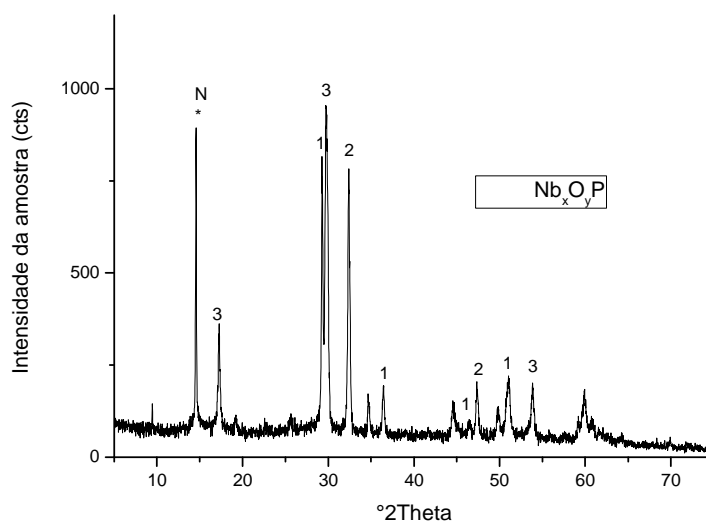


Figura 15. Difratoograma do  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$  e calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h mostra a presença dos seguintes compostos:  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$  (N),  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$  (\*),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal (1)  $\text{NbO}_2$  (2) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclinico (3).

O catalisador obtido pelo processo de tratamento hidrotérmico do HY-340 mostra a presença, no difratograma da Figura 16, as formas ortorrômbica e hexagonal do pentóxido de nióbio. Essas conformações são dos tipos 30-0873 e 07-0061. O tamanho da partícula, calculada a partir do pico em dois theta 22,073, foi de 262 Å.

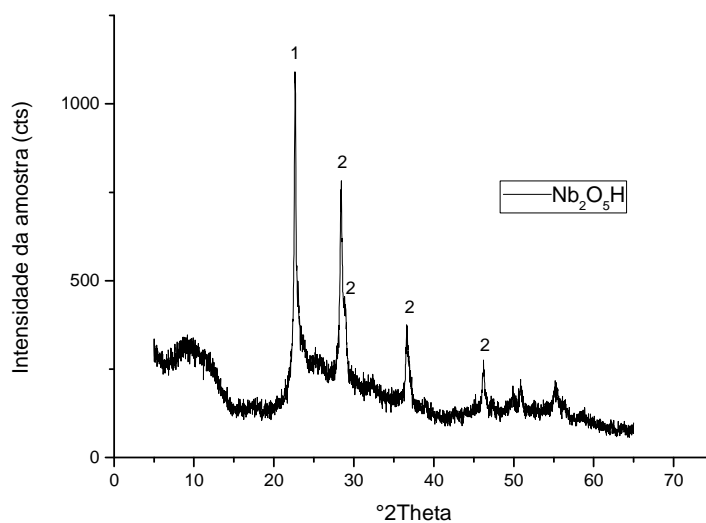


Figura 16. Difratoograma do  $Nb_2O_5H$  ortorrômbico (1) e hexagonal (2) obtido por tratamento hidrotérmico do HY-340, calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h.

#### 4.1.2 Análise textural a partir de isotermas de adsorção de $N_2$

Três dos cinco catalisadores utilizados neste trabalho apresentam poros monomodais na região de mesoporos, com exceção do ZnO comercial e do  $Nb_xO_y$  P. Na Figura 17, as isotermas do catalisador ZnO comercial se comportam como as do tipo III, pois não apresentam nenhum patamar. Este tipo de isoterma é obtido em materiais com interação muito fraca com predominância de meso e macroporos. A Tabela 1 evidencia que este catalisador não possui nenhuma área de microporos.

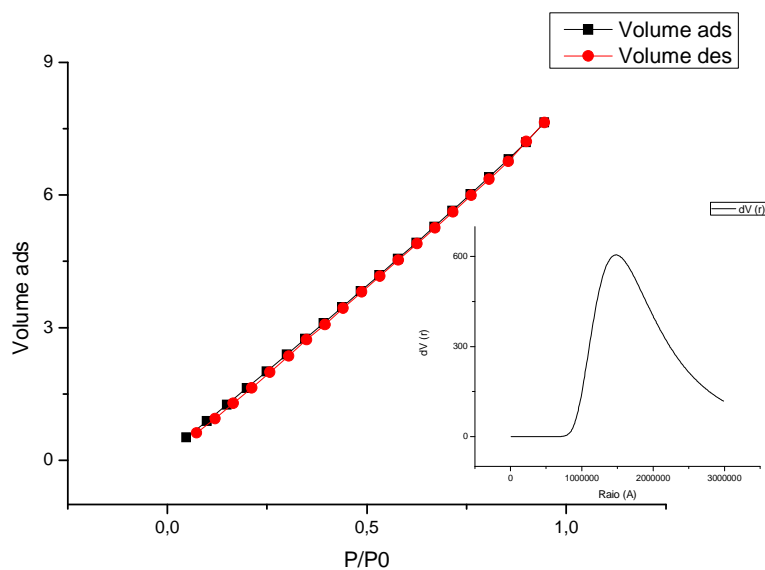


Figura 17. Isotherma de adsorção de  $N_2$  do catalisador ZnO comercial.

Já o catalisador com 10% de ZnOD/NaY, Figura 18, possui isoterma que se comportam como as do tipo II, pois apresenta um patamar suave que indica o fim da monocamada e o início da multicamada. A presença da zeólita Y na composição deste catalisador faz com que o comportamento de adsorção seja diferente do óxido puro. A Tabela 1 mostra que este material possui pequena área de microporos em relação aos outros catalisadores.

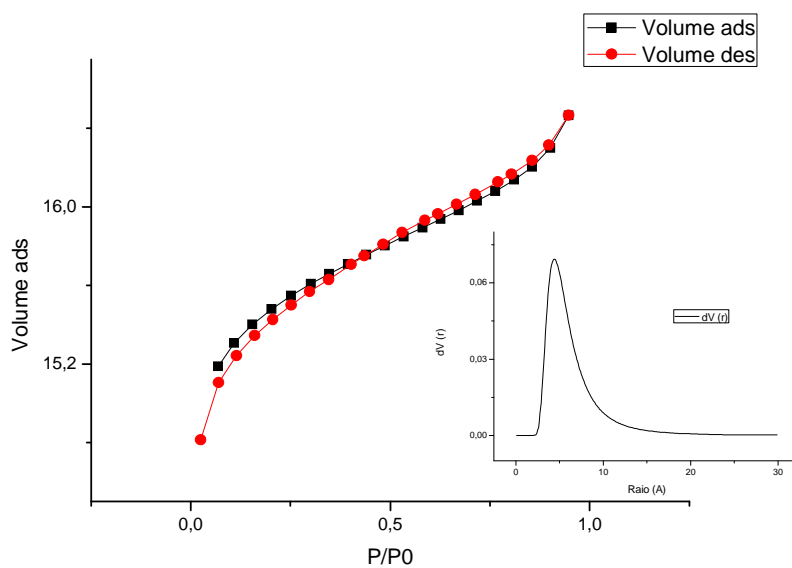


Figura 18. Isotherma de adsorção de  $N_2$  do catalisador de 10% de ZnOD/NaY

O catalisador da Figura 19, o 10% de  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$ , possui isoterma, também, do tipo IV, típica de materiais mesoporosos com adsorção em camadas múltiplas por monocamada. Este tipo de isoterma apresenta patamares que indicam início e fim de etapas de adsorção. A presença da histerese do tipo H4 que indica a presença de poros estreitos. A Tabela 1 apresenta que este catalisador possui a maior área de microporos entre os catalisadores.

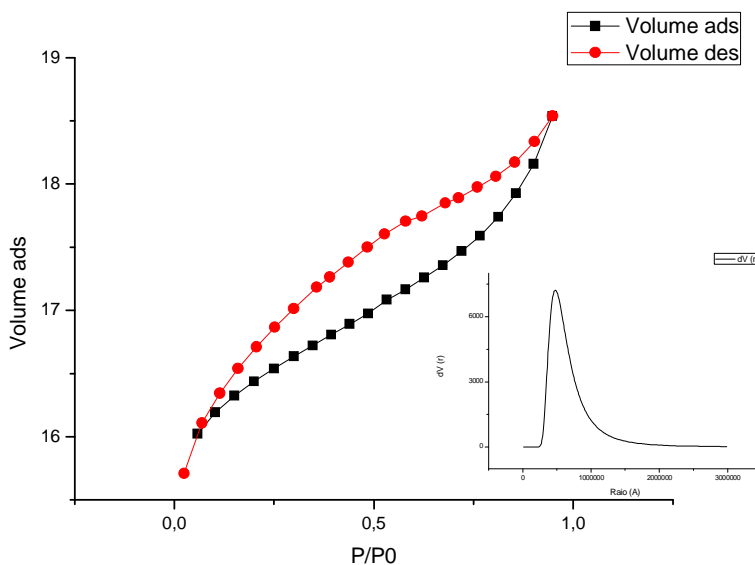


Figura 19. Isotherma de adsorção de  $\text{N}_2$  do catalisador 10% de  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$ .

A isoterma de adsorção do catalisador  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$  se assemelha à do tipo III, que pode ser vista na Figura 20, típica de material com predominância de meso e macroporos. A Tabela 1 confirma que não há regiões de microporos. A presença da histerese, tipo H3, indica a formação de poros tipo fenda, que por sua vez tem uma interação fraca com o adsorbato.

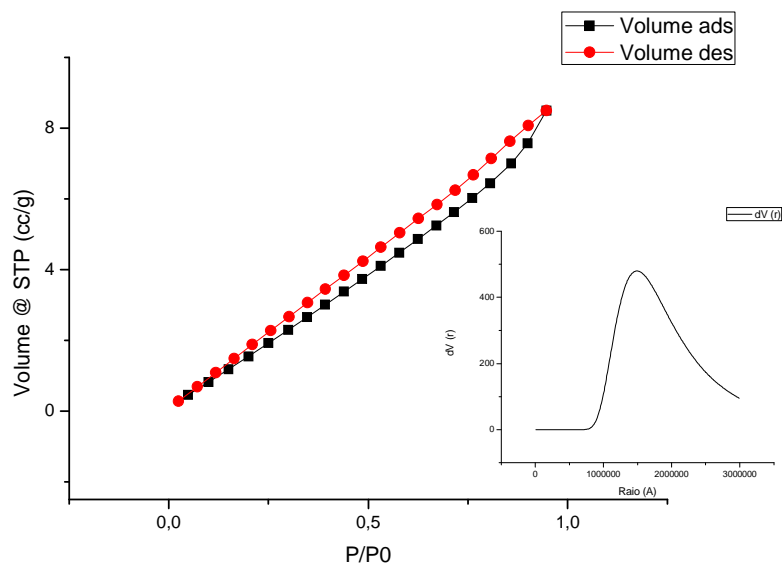


Figura 20. Isotherma de adsorção de  $N_2$  do catalisador  $Nb_xO_yP$ .

A Figura 21 trás a isoterma do catalisador  $Nb_2O_5H$  que se assemelha à do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos que apresentam adsorção em camadas múltiplas. Porém, a presença da histerese tipo H2 indica a presença de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações. Na Tabela 1, é possível ver que há uma pequena área de microporos, enquanto que a predominância é de mesoporos.

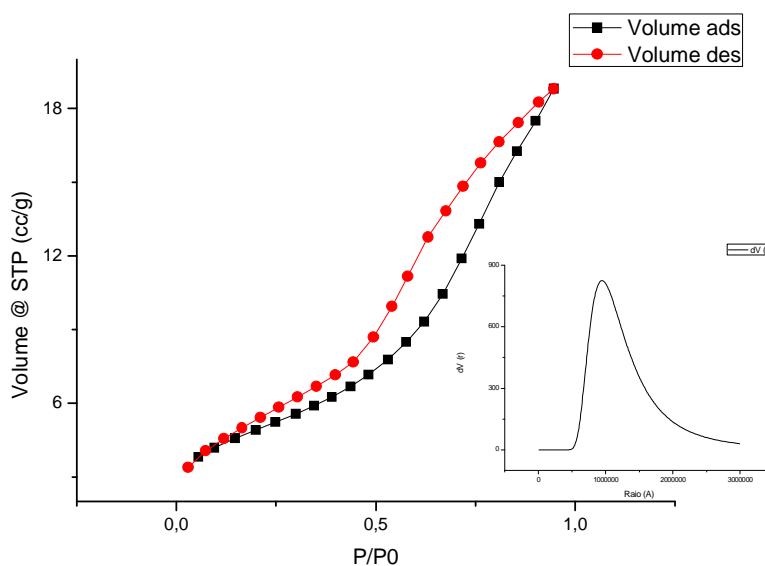


Figura 21. Isotermas de adsorção de  $N_2$  do catalisador  $Nb_2O_5H$

A Tabela 1 mostra que a presença da zeólita Y na composição dos catalisadores proporciona a formação de microporos, pois nos óxidos puros é possível ver que não há presença deles.

Tabela 1. Análise textural dos catalisadores a partir de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>.

Catalisador	Área específica BET	Área externa	Área Microporos	Volume de poros	Diâmetro de poros	C
ZnO	83	82,8	-	0,0769	77	4,12
ZnOD/NaY	325	26,3	298,7	0,0196	17	-5,98
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	415	52,2	362,3	0,0386	30	-8,75
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	65	65,3	-	0,0688	33	3,88
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	111	103,9	9,5	0,1806	42	355,37

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas dos catalisadores estão nas Figuras 22 a 26. A maior parte dos materiais se assemelha quanto à sua morfologia, pois apresentam grânulos aglomerados e bem distribuídos ao longo de toda superfície. O único catalisador que foge à regra é o Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P que apresenta uma superfície sólida, com a presença de algumas escamações e rachaduras.

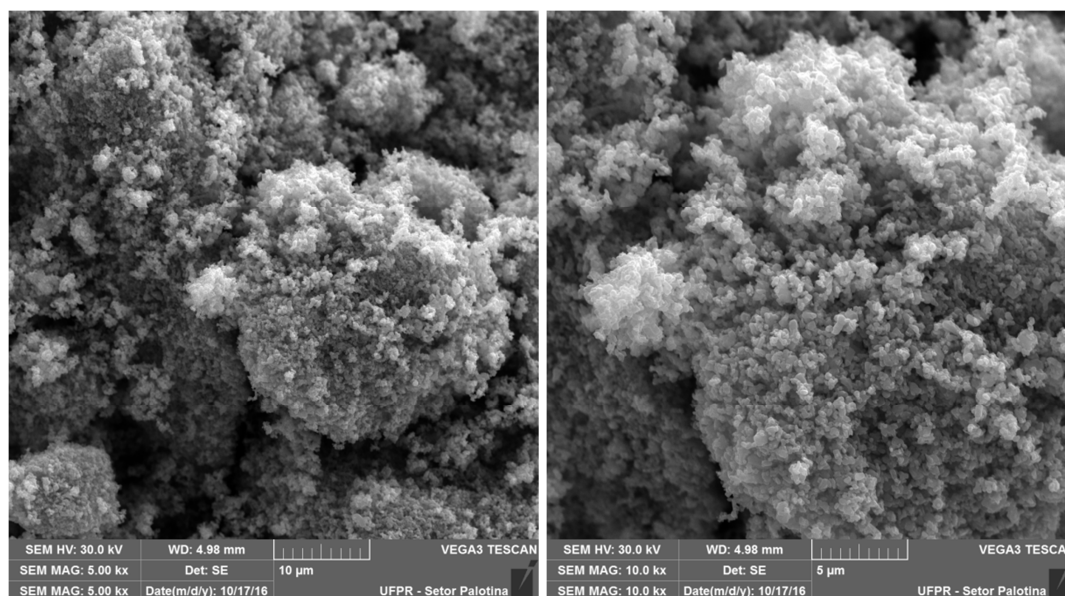


Figura 22. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador ZnO.



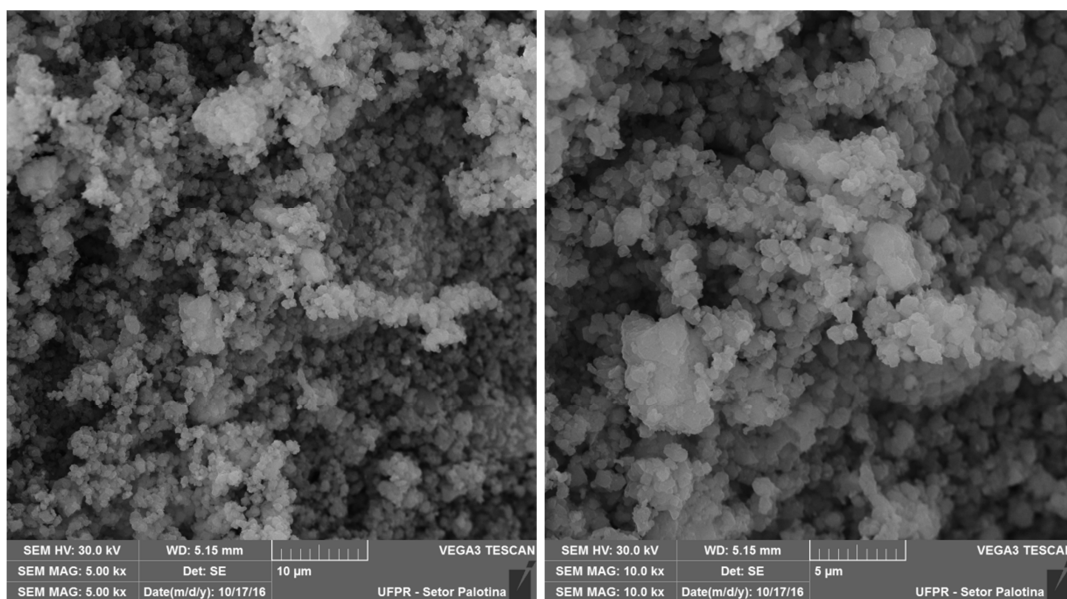


Figura 23. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador 10% de ZnOD/NaY

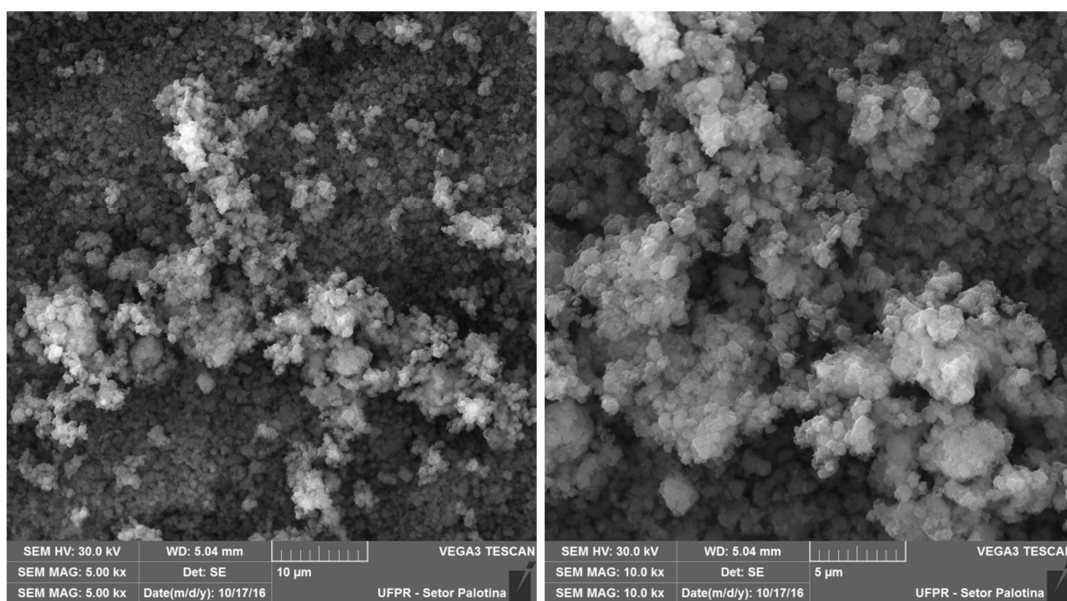


Figura 24.. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador 10% Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY.

Os catalisadores com zeólita Y em sua composição, não apresentam diferenças significantes nas imagens obtidas pelo MEV, porém o catalisador com ZnO mostra uma superfície com mais rugosidade quando comparado com o Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P.

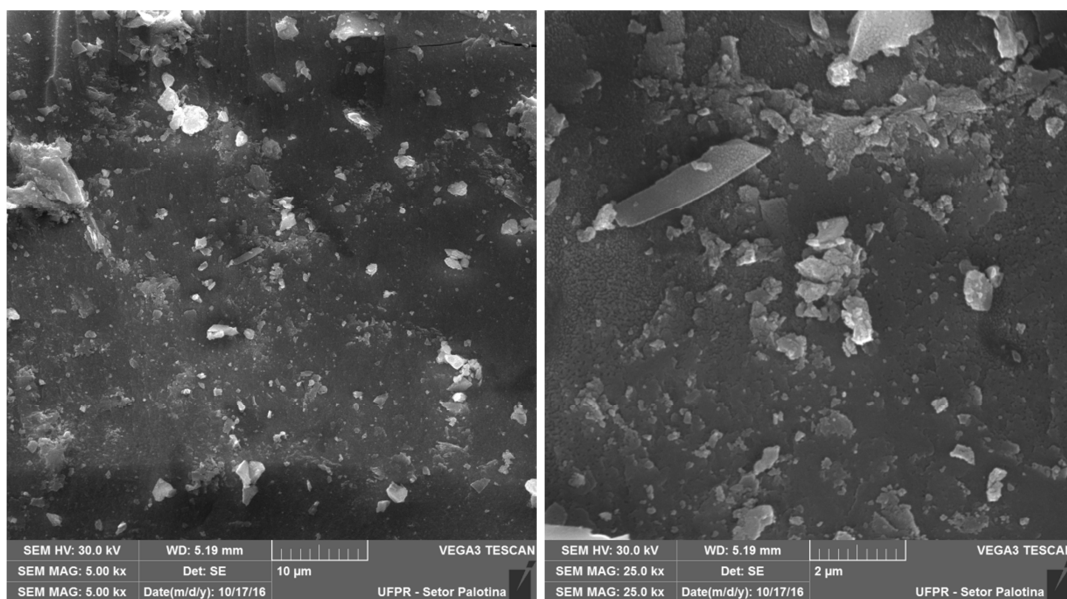


Figura 25. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador  $Nb_xO_yP$ .

A análise textural diz que este catalisador, o  $Nb_xO_yP$ , não possui área de microporos. Por conseguinte, a micrografia confirma, pois há uma superfície compactada, com a presença de algumas imperfeições, que lembra escamas, ao longo do catalisador. Na Figura 20 não é possível ver aglomerações de grânulos como nos outros catalisadores.

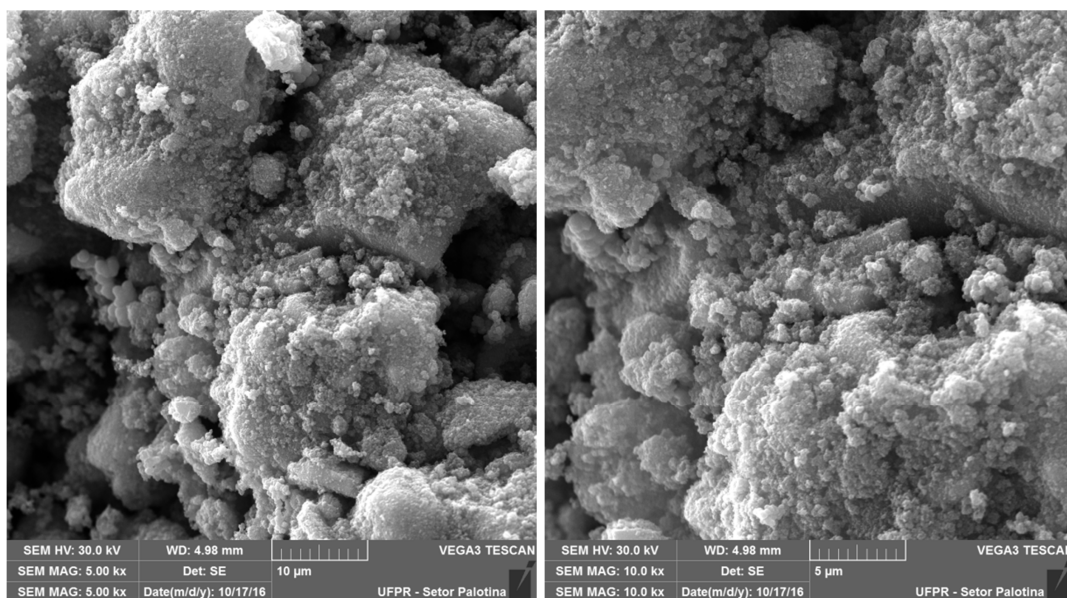


Figura 26. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador  $Nb_2O_5H$ .

#### 4.1.4 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A caracterização do catalisador é indispensável na catálise heterogênea, pois auxilia a entender como será o comportamento do material durante a reação. No caso das reações de fotocatalise, a absorção da radiação pelo catalisador é um fator essencial na caracterização desses materiais. Essa absorção de radiação com energia maior ou igual à energia de *band gap* do catalisador transfere o elétron da banda de condução para a banda de valência, proporcionando a formação de par elétron-lacuna, e por sua vez, a formação dos radicais hidroxilas, os oxidativos.

Dessa forma, saber qual é o valor da energia de *band gap* dos catalisadores, permite conhecer a quantidade de energia a ser fornecida para que a reação aconteça. No entanto, se não houver maneiras eficazes de fornecer energia necessária para formação dos radicais oxidantes, é possível alterar as características estruturais do catalisador a fim de reduzir a quantidade de energia requerida.

Os espectros de absorção de fotoacústica obtidos para os catalisadores estão na Figura 27.

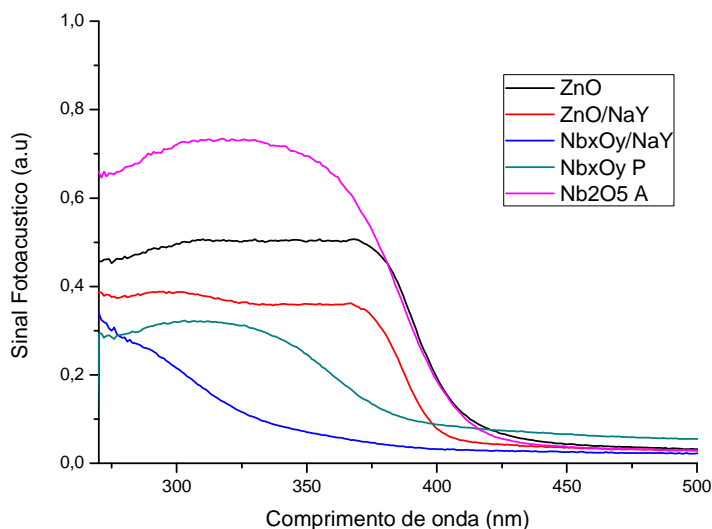


Figura 27. Gráfico que possibilita encontrar o comprimento de onda de máxima absorção de cada catalisador utilizado.

Nas Figuras 28 a 32 estão os gráficos utilizados para que o valor de *band gap* dos catalisadores pudesse ser mensurado.

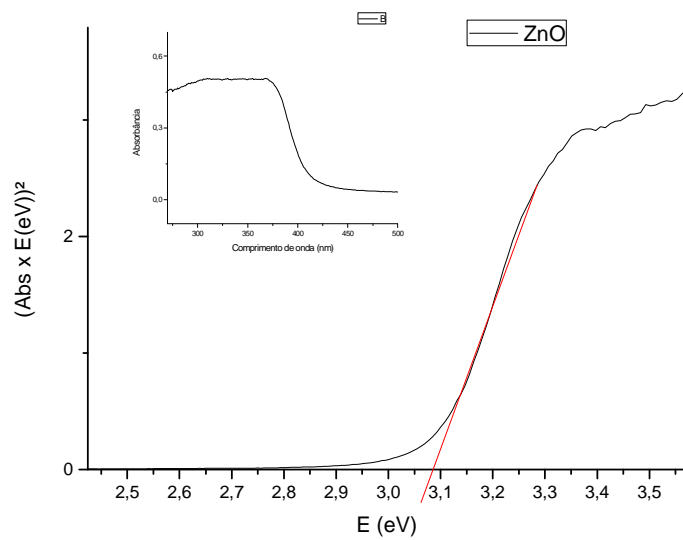


Figura 28. Energia de *Band gap* do ZnO

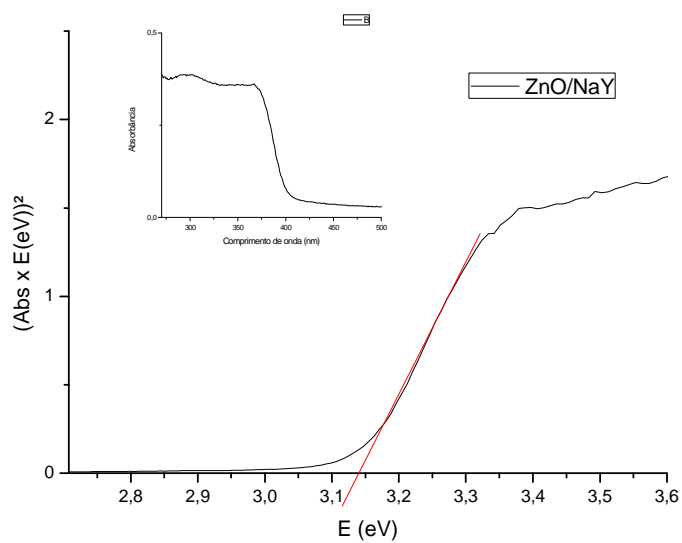


Figura 29. Energia de *Band gap* do 10% de ZnOD/NaY.

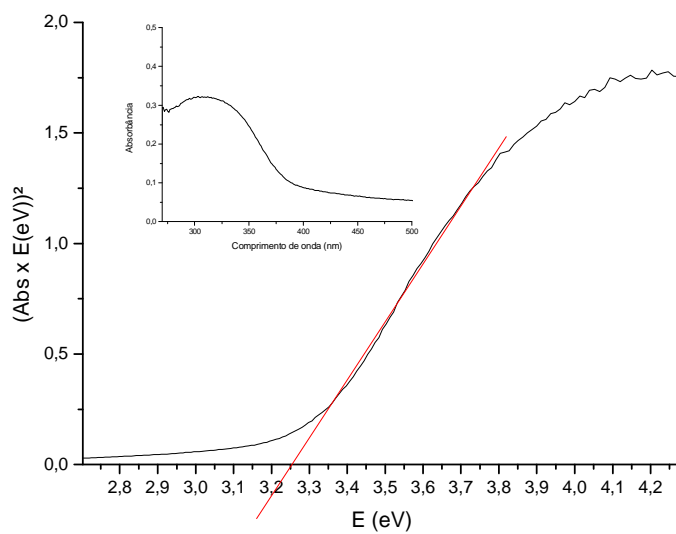


Figura 30. Energia de *Band gap* do 10% Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY.

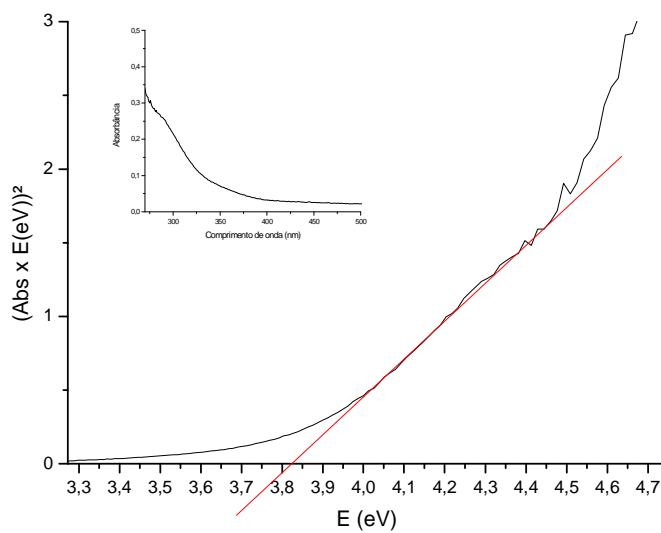


Figura 31. Energia de *Band gap* do Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P.

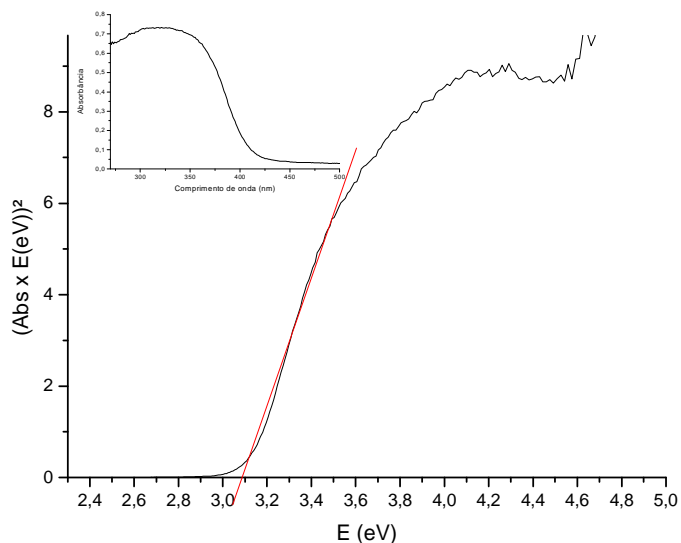


Figura 32. Energia de *Band gap* do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$ .

Os valores de energia requerida para início de reação oxidativa, ou seja, de *band gap* estão na Tabela 2. Nota-se que o preparo por precipitação do catalisador com nióbio deslocou a energia de *band gap* para valores de maior energia. Provavelmente devido à presença de outros compostos além do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal, identificados por DRX.

Tabela 2. Valores de *Band gap* (eV) dos cinco catalisadores.

Catalisador	<i>Band gap</i> (eV)
ZnO	3,08
ZnOD/NaY	3,14
$\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P/NaY}$	3,82
$\text{Nb}_x\text{O}_y\text{ P}$	3,26
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{ H}$	3,09

A Figura 33, traz o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (250 W) utilizada nas reações de fotocatalise em combinação com o espectro de absorção de fotoacústica dos catalisadores.

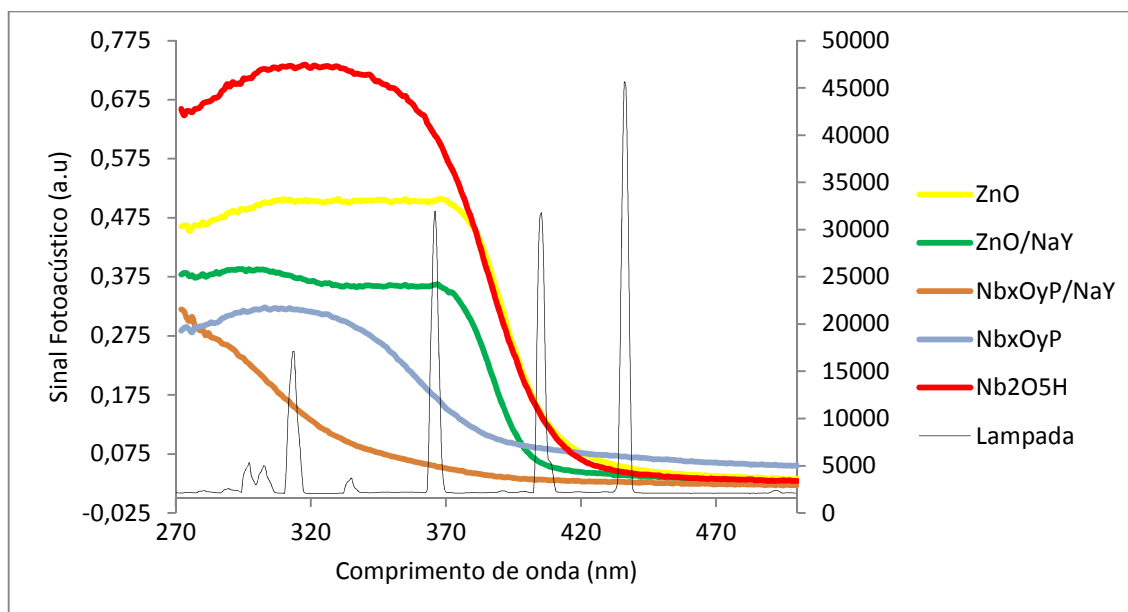


Figura 33. Combinação dos espectros da lâmpada utilizada nos testes fotocatalíticos e de absorção de fotoacústica dos catalisadores.

É possível ver, no gráfico da Figura 33, que os picos de maior intensidade da lâmpada, na faixa do UV, coincidem exatamente com os pontos máximos de comprimento de onda dos catalisadores, com exceção do catalisador de 10% de  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$  (marrom). Portanto, a energia fornecida pela lâmpada é suficiente para que os catalisadores sejam ativados.

#### 4.1.5 Ponto de Carga Nula ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )

Levando em consideração que ponto de carga nula  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  é o pH no qual o adsorvente tem uma carga superficial líquida zero, se o meio tiver  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ , a superfície do catalisador tem uma carga positiva, porém, para  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$  a superfície possui carga negativa. Nos casos de adsorção forte, o catalisador será sobrecarregado, podendo impedir com que a energia fornecida pela lâmpada alcance os sítios ativos, reduzindo, então, o potencial oxidativo do catalisador. Sendo assim, o pH do efluente não pode ser muito diferente do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  do catalisador para que a reação fotocatalítica seja favorecida.

A Tabela 3 apresenta os valores de  $pH_{zpc}$  dos catalisadores.

Tabela 3. Resultados de  $pH_{zpc}$  dos catalisadores.

Catalisador	$pH_{pcz}$
ZnO	6,13
ZnOD/NaY	3,90
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	7,28
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	4,67
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	1,90

## 4.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

### 4.2.1 Corantes Individuais

Os corantes sintéticos utilizados neste trabalho possuem grupos reativos e bifuncionais. São moléculas complexas e altamente solúveis em água, sendo compostos de difícil remoção dos efluentes têxteis por processos convencionais de tratamento.

#### 4.2.1.1 Amarelo Reativo BF-3R (TEXPAL)

A tabela 4 apresenta os resultados do teste fotocatalítico com o corante amarelo reativo BF-3R, com concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. A descoloração foi quantificada pela redução das bandas características do espectro de UV/Vis em  $\lambda_{máx}$  igual a 290 e 416 nm. Os resultados se ajustaram à cinética de pseudo-primeira ordem em 416 nm.

Tabela 4. Descoloração do corante sintético Amarelo Reativo BF-3R.

Catalisador	% de descoloração a 416 nm	% de descoloração a 290 nm	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
ZnO	87,54	69,56	26,05	1,60	0,974
ZnOD/NaY	19,27	14,30	1,8	23,10	0,983
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	2,73	1,22	--	--	--
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	82,85	21,88	20,02	2,08	0,995
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	74,83	33,71	10,94	3,80	0,985
Fotólise	4,69	16,65	--	--	--

-- quantidade de dados insuficiente para cálculo da cinética

% descoloração = [(ABS<sub>final</sub>.100/ABS<sub>inicial</sub>)-100].

k = coeficiente angular obtido plotando-se ln ABS x tempo de irradiação; t<sub>1/2</sub> = ln2/k.



Para que a degradação do corante Amarelo ocorra é necessária a aplicação dos catalisadores, pois o efeito da fotólise foi muito baixo para este corante. A redução de cor a 416 nm é sempre maior que a 290 nm, independente do catalisador utilizado. Tal fato não é observado no teste sem catalisador. Outro fato interessante é que a impregnação em zeólita NaY sempre leva a uma redução da descoloração. Isso pode ser devido ao menor teor de óxido semiconductor disponível nesses catalisadores, pois nesse caso são 10% da massa total de catalisador presente no meio reacional. O método de preparo dos catalisadores influi significativamente na atividade fotocatalítica do óxido de nióbio.  $Nb_xO_yP$ , que pela análise de difração de raios X apresenta uma mistura de óxidos em diferentes estados de oxidação, é mais ativo na redução de cor a 416 nm. Já  $Nb_2O_5H$ , que é apenas pentóxido de nióbio hexagonal, foi mais eficiente a 290 nm.

As Figuras de 34 a 36 mostram os melhores resultados do decaimento da absorbância do corante Amarelo dentre os testes realizados. As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 190 e 600 nm.

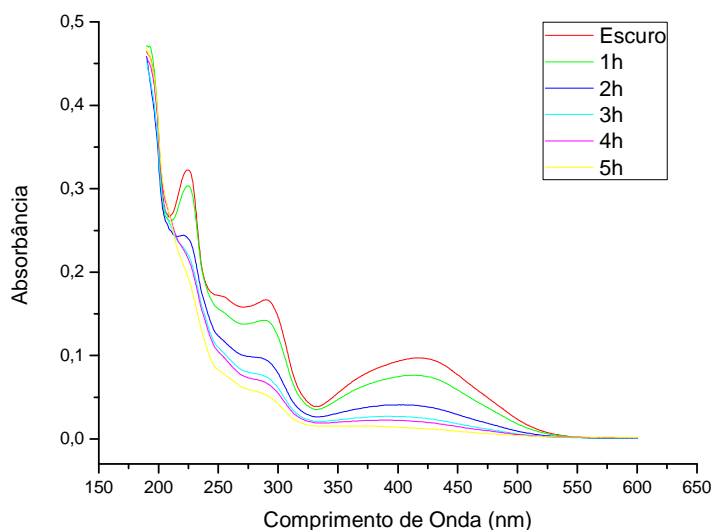


Figura 34. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com ZnO.

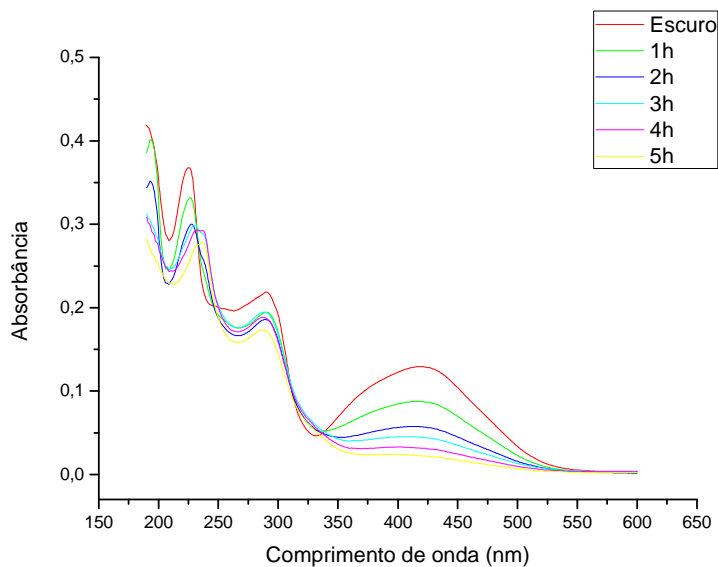


Figura 35. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com  $Nb_xO_yP$ .

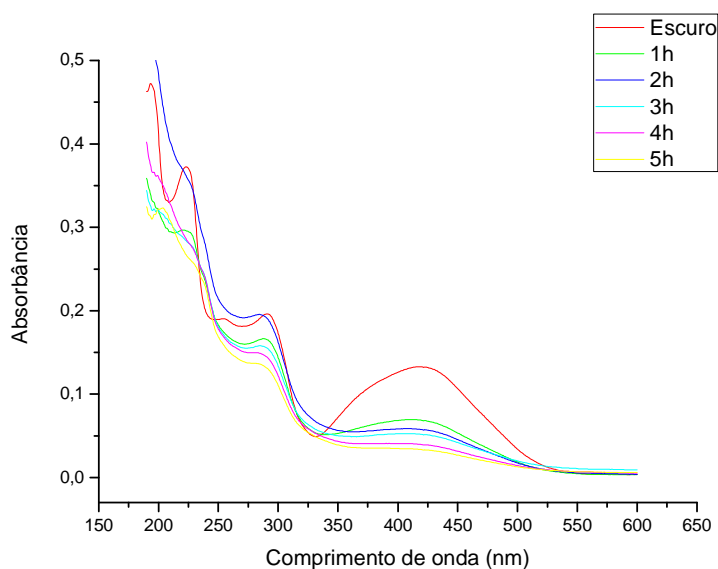


Figura 36. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Amarelo Reativo BF-3R com  $Nb_2O_5H$ .

Ao observar as Figuras acima, é evidente que houve redução de cor do corante, pois observam-se que o pico a 416 nm, utilizado para monitorar a descoloração dos grupos cromóforos, foi reduzido. Já a 290 nm (região UV), que representa os grupos aromáticos, nota-se uma variação de absorbância indicando a formação e/ou decomposição de intermediários durante o processo de fotocatalise. Porém, aqueles se formaram também foram degradados dentro do tempo de reação.

Na Figura 30, é possível ver que na faixa entre 200 e 250 nm alguns intermediários são formados, pois o perfil das últimas horas de teste fotocatalítico com  $Nb_xO_yP$  apresentam picos com deslocamento para a direita dos picos das primeiras horas. Esta formação de intermediários também é vista na Figura 36, entre a banda de 200 e 300 nm, porém estes são degradados a partir da segunda hora no teste empregando o  $Nb_2O_5H$ .

A Figura 37 apresenta as amostras coletadas a cada hora do teste utilizando o catalisador ZnO.



Figura 37. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Amarelo Reativo BF-3R empregando o catalisador ZnO.

#### 4.2.1.2 Azul Reativo BF-5G (TEXPAL)

Os resultados dos testes fotocatalíticos com o corante sintético Azul Reativo BF-5G da Texpal com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  também se ajustaram como cinética de pseudo-primeira ordem. A Tabela 5 apresenta os resultados de descoloração obtidos, bem como os resultados do ajuste cinético realizados a 625 nm.

Tabela 5. Descoloração das bandas de UV/Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) do corante sintético Azul Reativo BF-5G.

Catalisador	% de descoloração a 625 nm	% de descoloração a 314 nm	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	R <sup>2</sup>
ZnO	99,51	99,08	*	*	*
ZnOD/NaY	98,67	89,25	*	*	*
$Nb_xO_yP/NaY$	60,34	37,31	11,19	3,72	0,986
$Nb_xO_yP$	86,11	47,92	23,64	1,76	0,996
$Nb_2O_5H$	95,16	58,27	27,21	1,53	0,988
Fotólise	87,64	57,86	23,52	1,77	0,997

\* velocidade de descoloração muito alta, a cor desaparece completamente em 1h de teste.

$$\% \text{ descoloração} = [(ABS_{\text{final}} \cdot 100 / ABS_{\text{inicial}}) - 100].$$

$k$  = coeficiente angular obtido plotando-se  $\ln \text{ABS}$  x tempo de irradiação;  $t_{1/2} = \ln 2/k$ .

Os resultados obtidos com o corante azul reativo BF-5G mostram que sua descoloração é mais fácil que a do amarelo reativo, uma vez que a simples fotólise é capaz de reduzir a cor e parte dos grupamentos aromáticos. Nesse caso os catalisadores ZnO mássico e impregnados apresentaram atividades semelhantes, indicando que nesse caso a menor quantidade da fase ativa foi suficiente para uma boa descoloração.

Já o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  apresenta uma eficiência na remoção de cor bem próxima ao ZnO, porém a degradação dos compostos da região UV não ultrapassam os 60%. Levando em consideração os efeitos da fotólise sobre o corante Azul, conclui-se que a utilização dos catalisadores com  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$  para degradação do mesmo são desnecessárias. Embora as reduções de cor nos testes fotocatalíticos com  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$  tenham passado os 60%, as porcentagens de descoloração no teste com ausência de catalisadores foram ligeiramente maiores, tanto na decomposição dos compostos cromóforos (87,64%) quanto dos aromáticos (57,86%).

Os resultados do decaimento da absorbância do corante Azul estão apresentados nas Figuras de 38 a 43. As análises por espectrofotometria UV-Vis foram feitas na faixa de comprimento de onda de 190 e 700 nm.

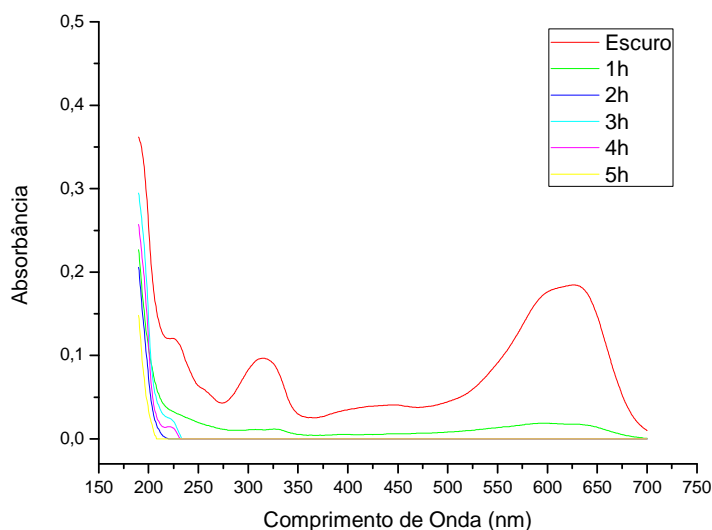


Figura 38. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com ZnO.

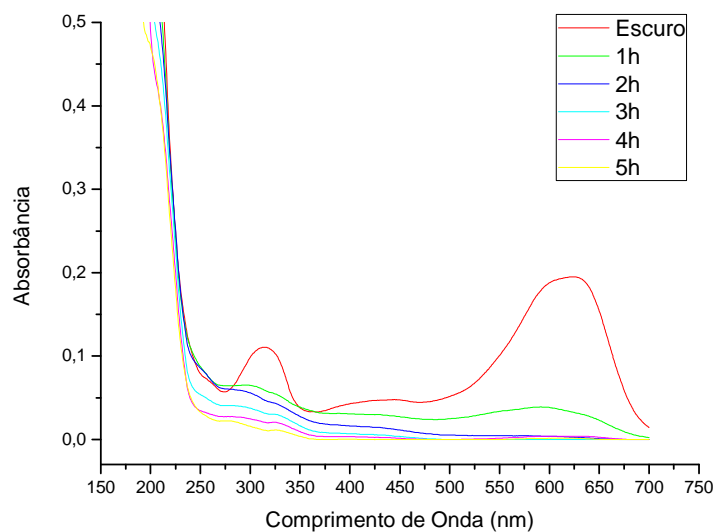


Figura 39. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G aplicando ZnOD/NaY.

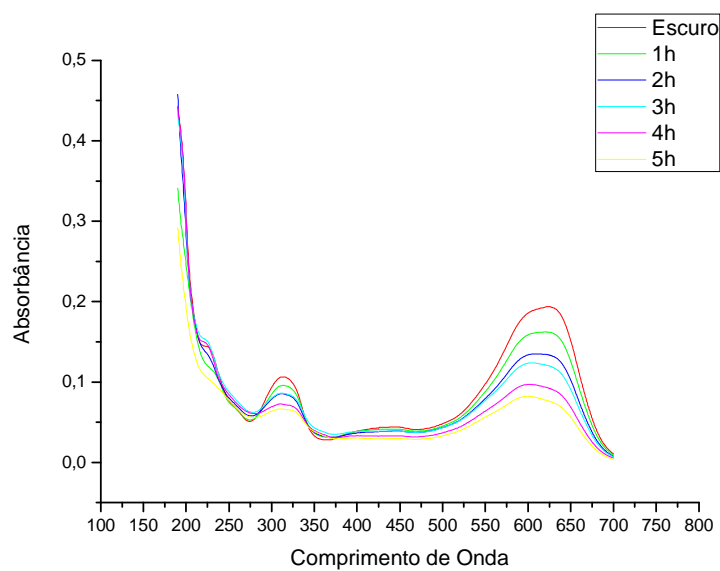


Figura 40. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY.

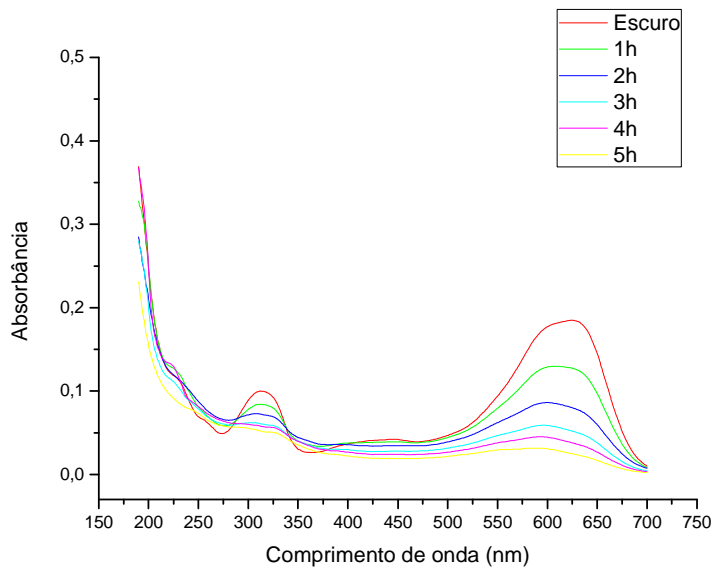


Figura 41. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com  $Nb_xO_yP$ .

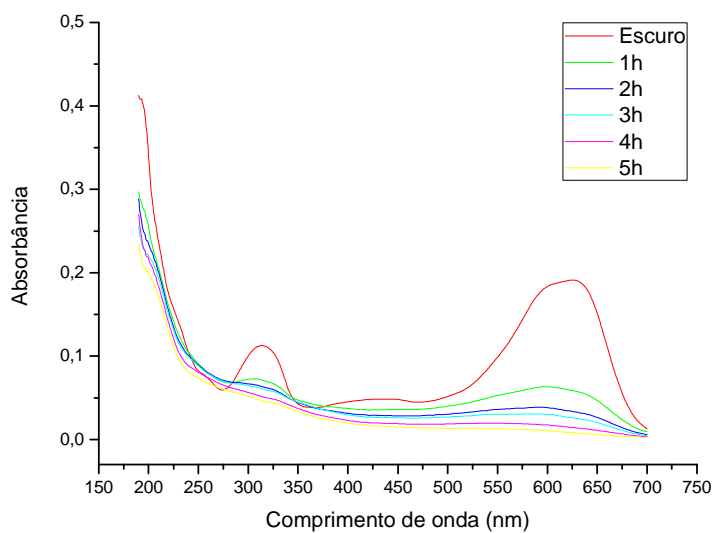


Figura 42. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G com  $Nb_2O_5H$ .

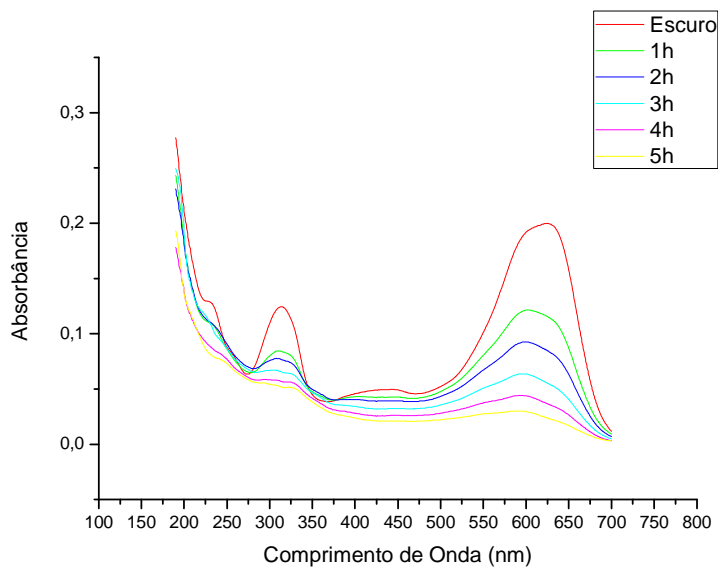


Figura 43. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Azul Reativo BF-5G, fotólise.

Em todos os testes, exceto os testes com ZnO na composição do catalisador, houve formação de intermediários na região UV, porém estes foram degradados até o fim do teste. Em todos os testes houve maior redução dos grupos cromóforos do que dos compostos aromáticos. Os comprimentos de onda utilizados para monitorar a porcentagem de desaparecimento desses compostos foram 625 nm, para os cromóforos, e 314 nm, para os compostos aromáticos.

A Figura 44 apresenta as amostras utilizadas para a análise de espectrometria de UV-Vis do teste fotocatalítico do corante Azul com o catalisador ZnO.



Figura 44. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Azul Reativo BF-5G empregando o catalisador ZnO.

#### 4.2.1.3 Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC (QUIMANIL)

Solução do corante sintético Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC da Quimanil com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  foi submetida a testes fotocatalíticos, os quais seguiram cinética de pseudo-primeira ordem. Os resultados de descoloração estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Descoloração das bandas de UV/Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) do corante sintético Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC.

Catalisador	% de descoloração a 543 nm	% de descoloração a 538 nm	% de descoloração a 290 nm	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	R <sup>2</sup>
ZnO	97,97	96,15	91,21	52,54	0,79	0,971
ZnOD/NaY	93,85	93,68	68,21	31,57	1,32	0,998
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	73,59	73,23	38,19	15,53	2,68	0,999
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	47,00	46,64	20,09	8,18	5,08	0,990
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	88,99	88,50	59,30	21,61	1,92	0,992
Fotólise	74,86	74,39	21,34	19,76	2,10	0,987

% descoloração =  $[(\text{ABS}_{\text{final}} \cdot 100 / \text{ABS}_{\text{inicial}}) - 100]$ .

k = coeficiente angular obtido plotando-se  $\ln \text{ABS}$  x tempo de irradiação;  $t_{1/2} = \ln 2/k$ .

Novamente, o melhor desempenho, analisando as três bandas de  $\lambda_{\text{máx}}$  do corante Vermelho, foi o teste com a aplicação do catalisador ZnO. As porcentagens de desaparecimento das bandas passaram dos 90% em todas as regiões analisadas. Já o catalisador ZnOD/NaY apresentou ótimos resultados na redução de cor, mas os resultados de redução das bandas de 290 nm, não chegaram a 70%. O catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H apresenta resultados bem próximos aos do ZnOD/NaY, porém nenhuma banda analisada ultrapassa os 90% de redução. O teste de fotólise alcançou reduções superiores ao catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P. Esse resultado mostra que a presença do catalisador pode ter reduzido a incidência da radiação, reduzindo a fotólise. Por outro lado, o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY apresenta reduções de cor semelhantes às da fotólise, porém é mais eficiente na remoção de compostos da região UV.

As análises dos melhores resultados de espectroscopia de UV-Vis do corante Vermelho (190 a 600 nm) estão expostas nas Figuras de 45 até 47.



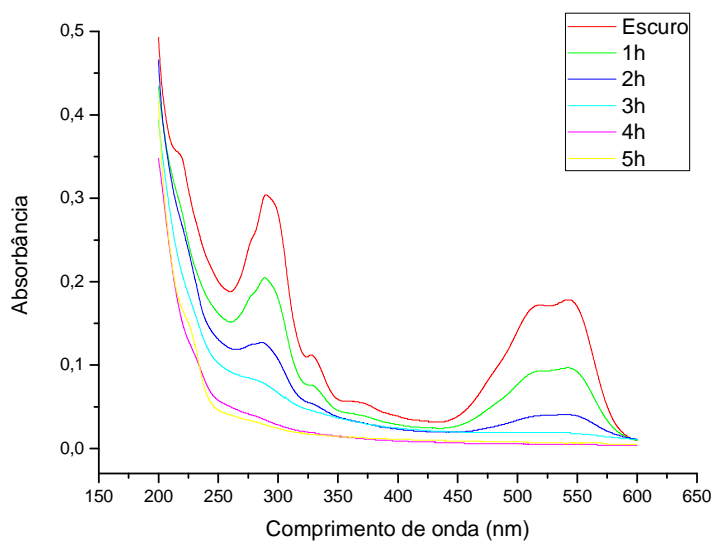


Figura 45. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com ZnO.

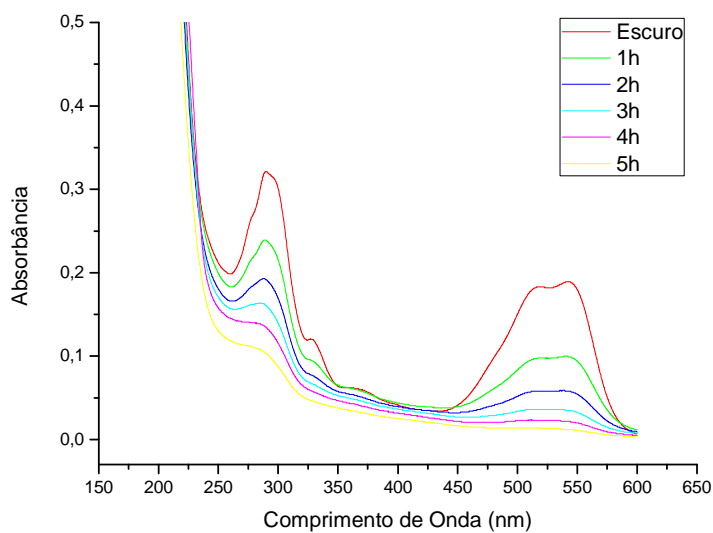


Figura 46. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com ZnOD/NaY.

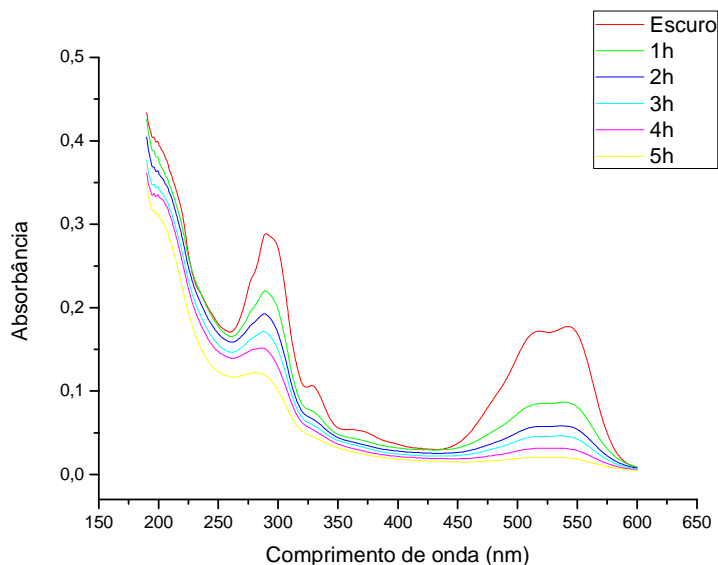


Figura 47. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC com  $Nb_2O_5.H$ .

Os espectros obtidos apresentaram um perfil bem definido de redução das bandas UV-Vis do corante Vermelho. Diferente dos outros corantes, os melhores testes fotocatalíticos com o corante Vermelho não apresentam formação de intermediários. Isso se conclui pois a redução das bandas cromóforas e das bandas aromáticas é visualizada perfeitamente nas Figuras acima.

A Figura 48 apresenta as amostras coletadas para a análise de espectrometria de UV-Vis do corante Vermelho submetido à reação fotocatalítica com  $ZnO$ .

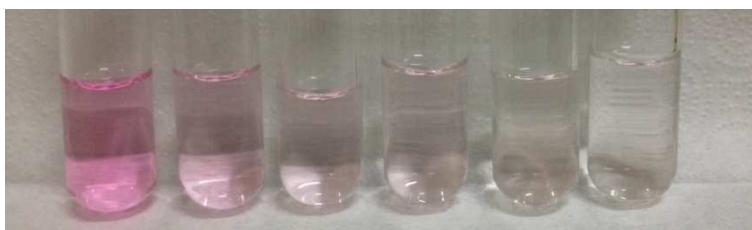


Figura 48. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do corante Vermelho Crimson Quimativ BF-TLC empregando o catalisador  $ZnO$ .

#### 4.2.2 Corantes Combinados

Foram realizados testes com solução de mistura dos corantes, porque o efluente industrial apresenta mistura de corantes e como pode haver sinergia entre os mesmos, esses testes são fundamentais para entender o fenômeno de sinergia

uma vez que no efluente industrial, além de mistura de corantes há também a presença de resíduos de fibras que interferem na degradação. Os corantes combinados são uma mistura das soluções estoque dos corantes individuais em mesma proporção. Esta mistura foi utilizada para entender se um corante em mistura interfere na degradação do outro. Ademais, a degradação também foi avaliada com variação no pH da solução teste de ácido a básico (Figura 49). Como o pH da mistura é 5, foram escolhidos os pH 3, ácido, e 11, básico.



Figura 49. Amostras coletadas durante o teste fotocatalítico do efeito sinérgico, pH 3 empregando o catalisador ZnO.

#### 4.2.2.1 Influência do meio ácido

Para avaliar o desempenho oxidativo dos fotocatalisadores, após a análise de espectroscopia de UV-Vis, foi aplicado o método do trapézio, ponto a ponto, para o cálculo da área sob a curva de 200 a 700 nm, pois o monitoramento dos comprimentos de onda máximos, para este caso não foram muito característicos. O pH ácido da solução favorece aqueles catalisadores que apresentam um  $pH_{zpc}$  ácido. A Tabela 7 mostra as porcentagens de redução total (200 a 700 nm) e das bandas de cor (400 a 700 nm).

Tabela 7. Degradação da mistura dos corantes em pH 3

Catalisadores	% de descoloração		pH no final da reação
	Total <sup>a</sup>	Cor <sup>b</sup>	
ZnO	68,46	93,07	6,0
ZnOD/NaY	53,55	90,19	5,2
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	46,93	86,38	5,4
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	37,74	56,61	3,4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	82,37	99,53	3,0

<sup>a</sup>= varredura feita de 200 a 700 nm.

<sup>b</sup>= faixa de cor (400 a 700 nm).

Como dito, o pH ácido favoreceu o catalisador com  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  baixo. O semiconductor com melhor desempenho foi  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  que apresenta 99,53% de redução das bandas de cor e uma redução total de 82,37%. O outro catalisador com  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ácido é  $\text{ZnOD/NaY}$ , porém  $\text{ZnO}$  apresenta resultados superiores. Enquanto a redução de cor pelo  $\text{ZnOD/NaY}$  foi de 90,19% o  $\text{ZnO}$  apresenta um decaimento de 93,07%. Já a porcentagem de redução de absorbância total da mistura com  $\text{ZnO}$  foi 14,91% mais eficiente que o  $\text{ZnOD/NaY}$ . Nesse há o efeito de haver menos quantidade de  $\text{ZnO}$  no catalisador suportado do que no mássico para catalisar o processo.

Os melhores resultados de redução da absorbância estão nas Figuras de 50 a 52 a seguir.

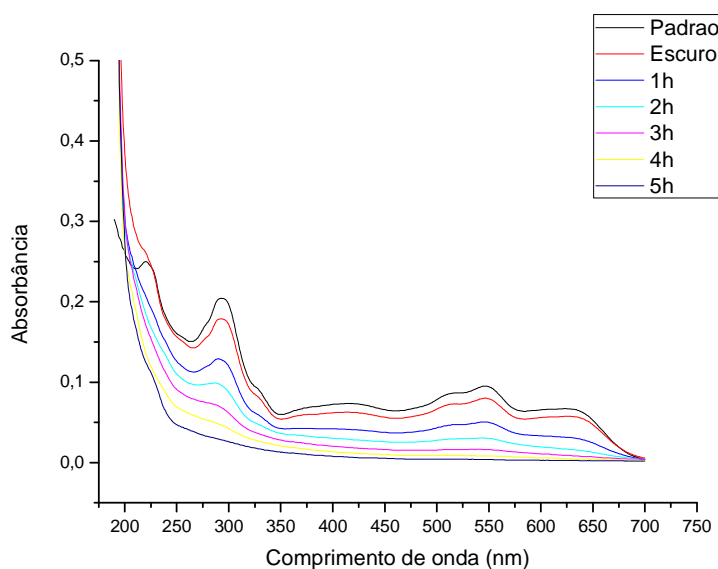


Figura 50. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com  $\text{ZnO}$ .

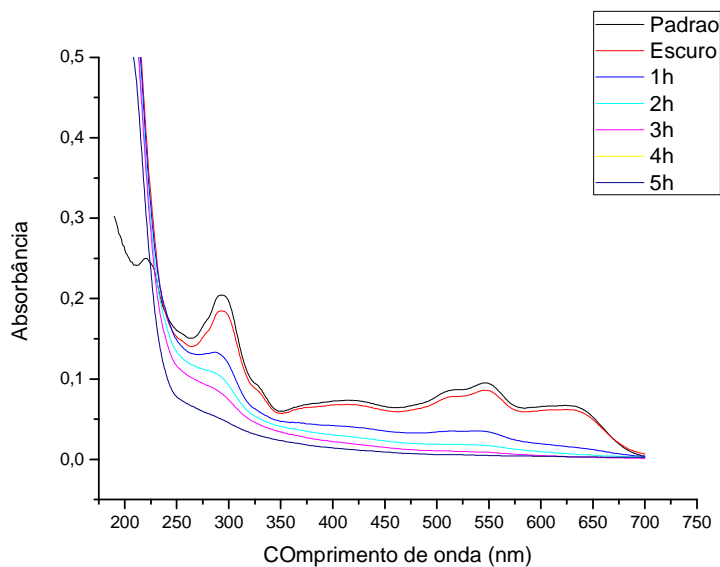


Figura 51. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com ZnOD/NaY.

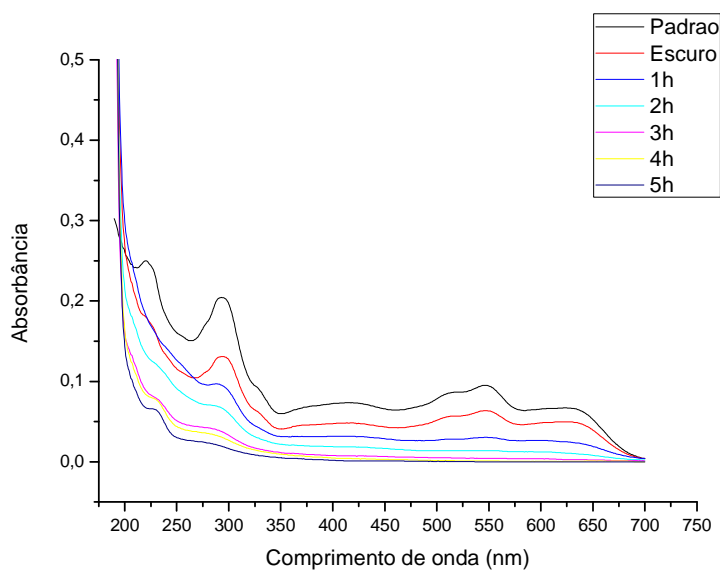


Figura 52. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 3 com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H.

Nas Figuras apresentadas é possível ver que o pico do padrão abaixo de 250 nm não aparece no decorrer da fotocatalise. Porém, na última hora de reação, com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H, um intermediário é detectado. Já os outros compostos da região UV, os aromáticos, têm uma eficiente degradação livre de intermediários detectáveis, mas a redução da absorbância das bandas de cor ainda é maior. Os três corantes utilizados são identificados nas bandas de cor. O corante amarelo aparece por

volta de 400 nm, o azul entre 600 e 650 nm e o vermelho entre 500 e 550 nm. A degradação dos compostos ocorreu de forma simultânea, ou seja, nenhum corante interferiu na oxidação do outro.

A neutralização do pH da solução ao final do teste fotocatalítico é essencial para descarte ou reuso. Dos testes, o único que se aproximou da neutralização foi o teste com ZnO, que reduz a acidez do pH 3 para pH 6, enquanto que o teste com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H mantém o pH da solução em 3.

#### 4.2.2.2 Influência do pH 5

O método do trapézio, ponto a ponto, foi aplicado na análise de espectroscopia de UV-Vis para o cálculo da área sob a curva de absorbância *versus* comprimento de onda (200 a 700 nm). O pH 5, pH natural da mistura, foi testado a fim de avaliar o desempenho dos catalisadores em condições próximas a de um efluente industrial. A Tabela 8 apresenta as porcentagens de redução total (200 a 700 nm) e das bandas de cor (400 a 700 nm).

Tabela 8. Descoloração da mistura de corantes em pH 5 (natural da mistura)

Catalisadores	% de descoloração		pH no final da reação
	Total <sup>a</sup>	Cor <sup>b</sup>	
ZnO	83,87	98,29	6,4
ZnOD/NaY	99,07	98,21	8,4
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	25,45	55,60	8,8
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	29,11	56,88	6,8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	50,18	78,09	6,7

<sup>a</sup>= varredura feita de 200 a 700 nm.

<sup>b</sup>= faixa de cor (400 a 700 nm).

Em todos os testes observou-se um aumento do pH com a reação fotocatalítica. Como foi mais acentuado nos catalisadores com zeólita, pode haver uma influência da mesma, já que NaY tem pH<sub>zpc</sub> básico. Observa-se um efeito sinérgico no teste com os catalisadores de ZnO. O catalisador impregnado em zeólita apresentou um melhor desempenho em relação ao mássico.

Embora as condições de pH 5, natural, favorecessem o desempenho do catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P, que tem o pH<sub>zpc</sub> de 4,7, o melhor resultado foi obtido com o ZnOD/NaY que apresenta 99,07% de redução total e redução de 98,21% de cor. O ZnO também apresenta resultados satisfatórios, com 83,87% de redução total e

98,29% de redução de cor. De certo modo, o semicondutor composto somente por pentóxido de nióbio, que tem o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  mais ácido, também foi eficiente para descoloração do efluente com 78,09% de redução.

Os resultados obtidos com a análise de espectroscopia de UV-Vis dos melhores resultados estão nas Figuras de 53 a 55.

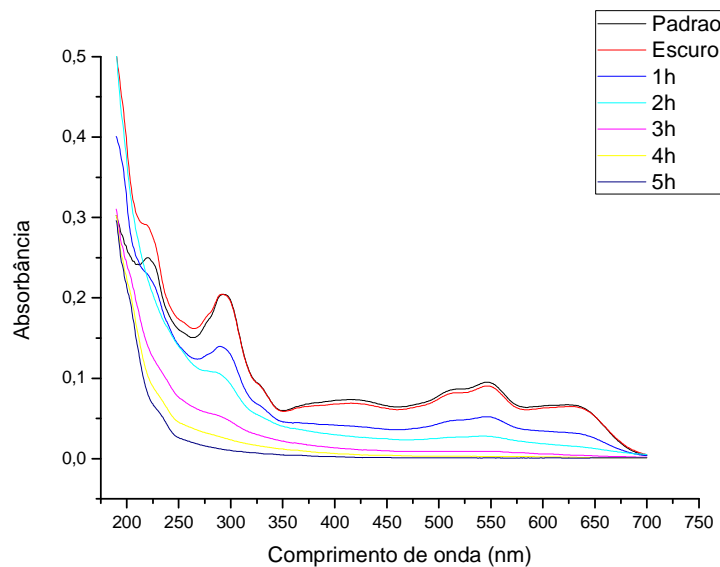


Figura 53. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 5 com ZnO.

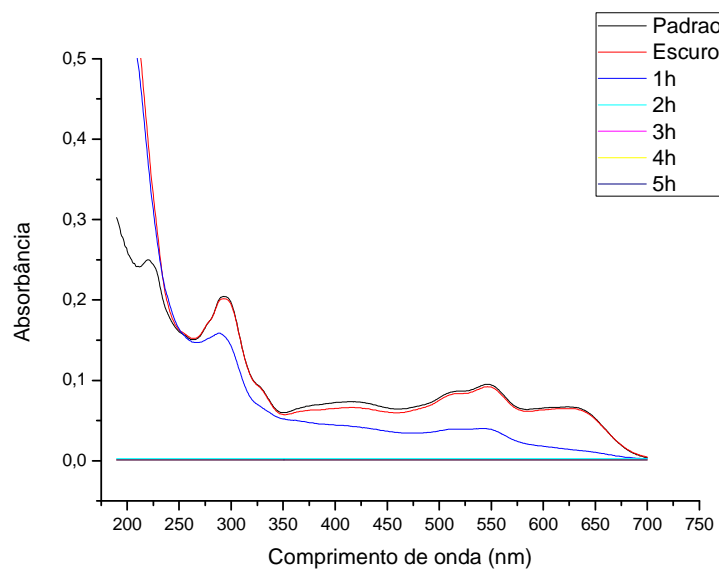


Figura 54. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 5 com ZnOD/NaY.

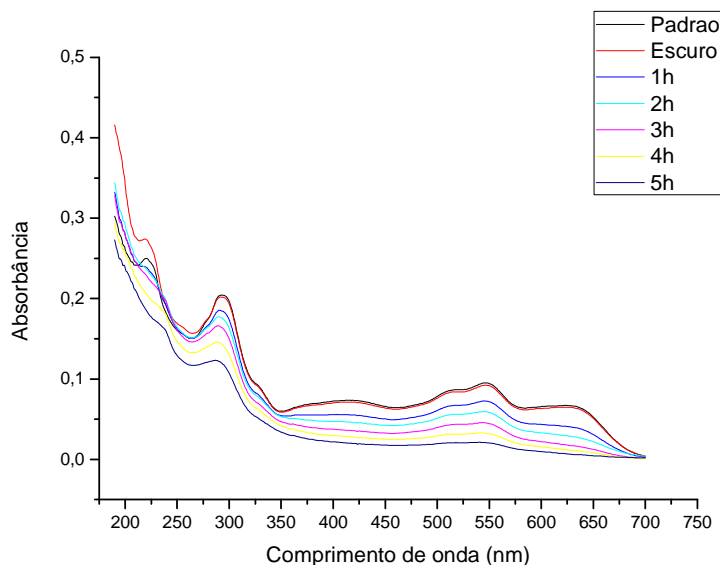


Figura 55. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 5 com  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$ .

As Figuras, novamente, não mostram nenhuma interferência de degradação por parte da interação dos corantes. Ademais, o comportamento oxidativo dos melhores catalisadores na solução de pH 5 se assemelham ao dos melhores no pH 3, pois a formação dos intermediários foi encontrada, também, entre 200 e 250 nm. Porém, as condições naturais da sinergia mostram que a menor quantidade da fase ativa, encontrada no catalisador ZnOD/NaY, teve degradação total após uma hora de reação fotocatalítica.

A neutralização do pH da solução final foi obtida somente para os catalisadores mássicos, aqueles com a presença da zeólita NaY tiveram suas soluções basificadas.

#### 4.2.2.3 Influência do pH 11

Para esses testes o acompanhamento de descoloração foi realizado a partir da varredura da absorção entre 200 e 700nm. Foi utilizado o cálculo da área com o método do trapézio, ponto a ponto aplicados nas análises de espectroscopia de UV-Vis. O pH básico da solução influi no desempenho de alguns catalisadores. A Tabela 9 mostra as porcentagens de redução total (200 a 700 nm) e das bandas de cor (400 a 700 nm).



Tabela 9. Degradação da mistura de em pH 11 (básico)

Catalisadores	% de redução de absorbância		pH no final da reação
	Total <sup>a</sup>	Cor <sup>b</sup>	
ZnO	73,66	96,22	8,2
ZnOD/NaY	53,94	94,20	8,4
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	38,43	75,67	8,3
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	26,17	69,71	8,2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	17,86	57,88	5,6

<sup>a</sup>= varredura feita de 200 a 700 nm.

<sup>b</sup>= faixa de cor (400 a 700 nm).

A Tabela 9 mostra que todos os catalisadores apresentam mais que 50% de redução das bandas de cor, ou seja, os compostos cromóforos são degradados mais fácil que os aromáticos. O catalisador ZnO tem uma redução de cor de 96,22% enquanto que a redução total é de 73,66%. A redução de fase ativa do catalisador com ZnO impregnado na zeólita NaY reduziu significativamente a porcentagem de degradação total, mas a descoloração da mistura se manteve. Apesar do catalisador com a presença de 10% da combinação de óxidos de nióbio ter mais que 70% de redução das bandas de cor, a redução total não chega a 40%, isso indica que os compostos da região UV não tiveram degradação eficiente. Interessante observar que o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY teve melhor desempenho que os outros dois catalisadores de nióbio. Isso novamente mostra que a zeólita pode ter um efeito sinérgico com o óxido semiconductor em função do pH do meio.

Os resultados obtidos da espectroscopia de UV-Vis estão apresentados nas Figuras a seguir.

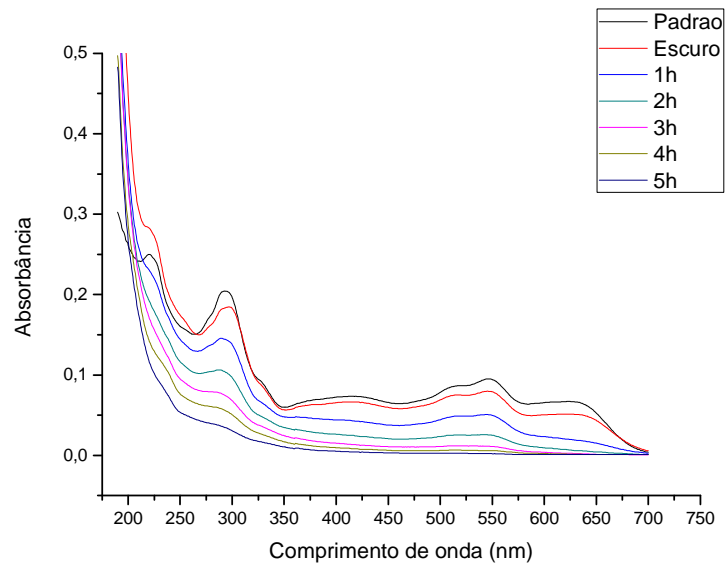


Figura 56. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com ZnO.

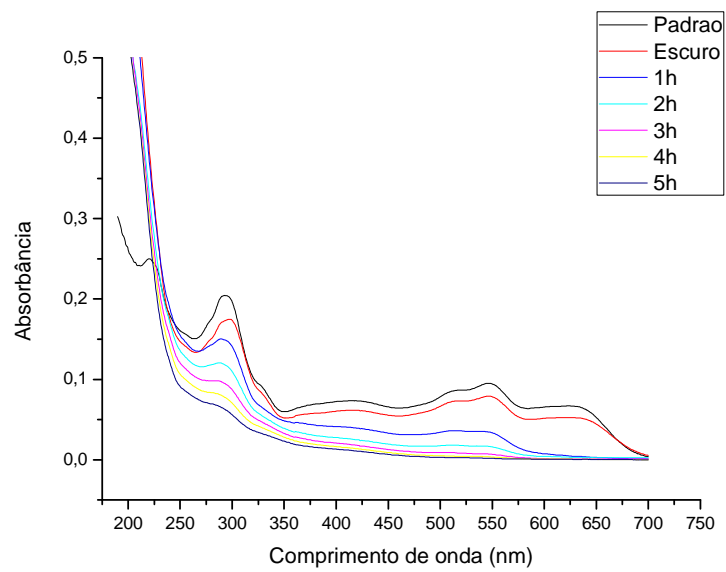


Figura 57. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com ZnOD/NaY.

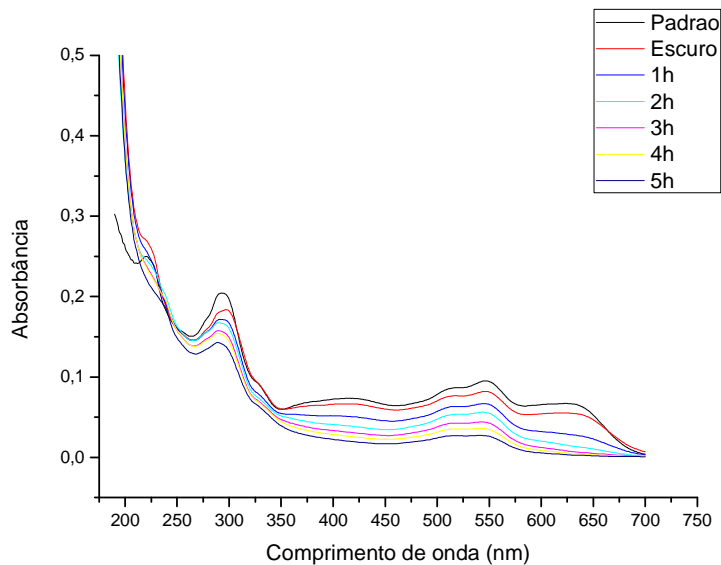


Figura 58. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 11 com  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$ .

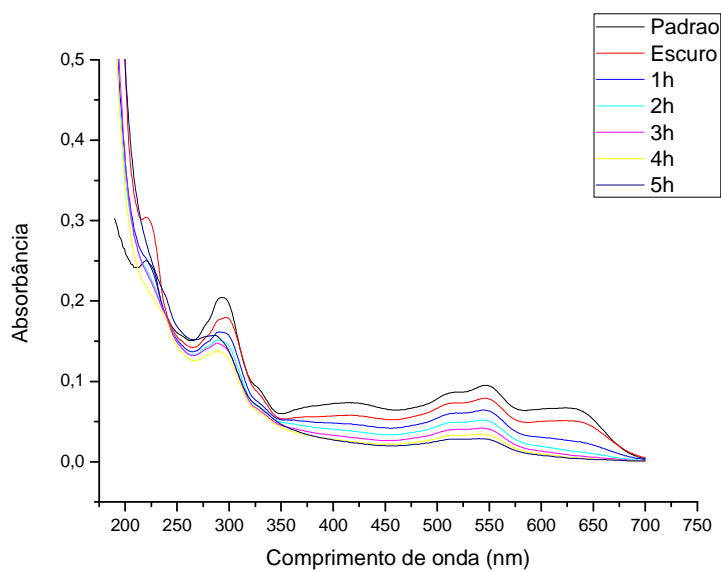


Figura 59. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes, pH 11 com  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$ .

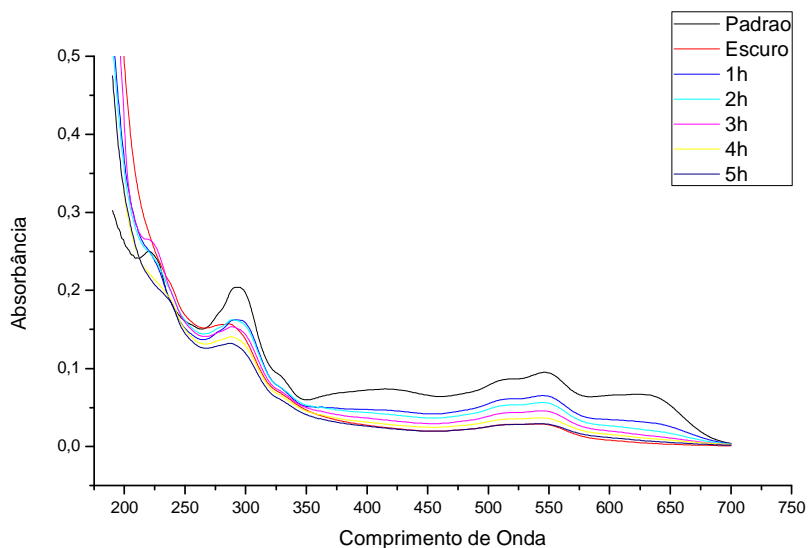


Figura 60. Espectro UV-Vis das amostras do teste com mistura de corantes pH 11 com  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$ .

A solução de pH 11 favoreceu o catalisador  $\text{ZnO}$ , tendo os melhores resultados de redução total e de cor. Mas foi na reação com o  $\text{ZnOD/NaY}$  que houve descoloração preferencial da faixa (650 nm) onde se encontra o corante azul, não houve interferência nos outros, porém as bandas de menor energia degradaram mais rápido que a outras. A reação de fotocatalise com o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  apresentou a formação de intermediários bem como no pH 3 e no pH 5. Esses intermediários são indicados pelo deslocamento do pico nm, na última hora de reação, em relação ao pico padrão.

O pH da solução final, em geral, foi reduzido de 11 para 8, mas ainda continuou básico com exceção da solução final do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  que acidificou para 5,6.

#### 4.2.3 Análise da descoloração da mistura pelos máximos de cada corante

Como pode ser visto na Tabela 10, a degradação dos corantes individuais apresenta resultado que diverge dos valores obtidos quando os corantes são testados em mistura. Logo, o efeito sinérgico causa interferência positiva em alguns casos e negativa em outros. A Tabela 10 apresenta as porcentagens de redução das bandas de cor nos testes feitos com corante sintético, tanto individual quanto em mistura sem alteração do pH.

Tabela 10. Porcentagens de redução das bandas de cor nos testes feitos com corante sintético

Comprimento de onda (nm)	% de redução de absorvância dos corantes individuais				% de redução de absorvância dos corantes combinados			
	Amarelo	Azul	Vermelho		Amarelo	Azul	Vermelho	
	416	625	543	538	416	625	543	538
<b>ZnO</b>	87,54	99,51	97,97	96,15	97,10	98,61	99,00	99,31
<b>ZnOD/NaY</b>	19,27	98,67	93,85	93,68	98,34	98,31	98,80	98,76
<b>Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY</b>	2,73	60,34	73,59	73,23	51,80	68,89	51,60	50,93
<b>Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P</b>	82,85	86,11	47,00	46,64	58,64	67,66	50,17	49,60
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H</b>	74,83	95,16	88,99	88,50	71,85	89,51	76,99	76,35

O corante amarelo apresenta uma maior redução de absorvância na mistura, indicando um efeito sinérgico quando os catalisadores estão suportados na zeólita Y. ZnOD/NaY, proporciona um dos melhores resultados fotocatalíticos deste corante com redução de 98,34%. Porém, para o teste realizado com o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P, o resultado obtido com a mistura foi mais baixo do que quando avaliado em solução individual, reduzindo a degradação em 24,21%.

Já o corante azul, bem como o vermelho, nos testes com corantes individuais apresentaram resultados mais satisfatórios do que em mistura, porém as diferenças são mínimas. Os catalisadores que apresentaram redução de eficiência notória, comparando a mistura com o individual, são: Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P testado com o corante azul e Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY testado com o corante vermelho.

O efeito sinérgico dos corantes em mistura sem alteração de pH reduziu a degradação da maior parte dos casos estudados. Porém, a sinergia na solução de pH ácido (3) proporcionou ótimos resultados para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H e para o ZnO, em pH básico (11). A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos com os testes fotocatalíticos com a mistura dos corantes variando o pH.

Tabela 11. Porcentagem de redução das bandas de cor dos corantes combinados variando o pH.

Comprimento de onda (nm)	% de redução de absorvância da mistura, pH 3				% de redução de absorvância mistura, pH 11			
	Amarelo	Azul	Vermelho	538	Amarelo	Azul	Vermelho	538
ZnO	89,15	95,49	95,22	94,96	94,19	98,84	97,16	97,16
ZnOD/NaY	81,73	94,52	94,15	93,76	85,27	99,35	97,42	97,29
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	73,84	93,44	91,32	90,96	74,16	95,74	64,73	64,73
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	44,78	72,12	58,09	57,09	68,73	93,67	62,79	62,92
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	98,39	100	100	100	69,77	89,53	62,14	62,27

Com o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H, a redução das bandas de cor do azul e do vermelho em solução com pH ácido chegam a 100%. Este ótimo desempenho também é observado na degradação do corante amarelo com 98,39%, pois os resultados obtidos nas outras reações não passaram os 75%. Outro catalisador que se destacou em meio ácido foi o Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY tendo valores de degradação bem superiores aos encontrados em pH sem alteração.

Já em meio básico, pH 11, o catalisador com melhor desempenho foi o ZnO, que vem mantendo seu nível alto de degradação como nas outras situações. E para o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P, os resultados dos corantes azul e vermelho também melhoraram em meio básico, porém para o amarelo, o melhor resultado foi em reação com o corante individual.

Como visto, o comportamento reacional dos catalisadores está diretamente ligado com o pH do meio. Neste caso, foi possível ver que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H com pH<sub>zpc</sub> de 1,90 teve o melhor resultado em pH ácido (3) do que em pH básico (11). Já o catalisador ZnO, que apresentou melhor desempenho em meio básico possui um pH<sub>zpc</sub> de 6,13, sendo que Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY é o que detém o pH<sub>zpc</sub> mais básico, de 7,28, porém não apresenta resultados tão satisfatórios quanto o ZnO.

#### 4.2.4 Efluente Industrial

O efluente coletado no final do processo de tratamento convencional da lavanderia foi estudado de duas maneiras, uma delas foi utilizando o efluente sem nenhuma alteração e a outra foi feita uma filtração simples com papel filtro comum. Essa filtração foi aplicada para remover os flocos formados por pó de jeans que não foram removidos pelo processo de flotação da ETE da lavanderia. Desta forma são constituídos dois objetos de estudo, um o efluente azulado com grande quantidade de pó de jeans em suspensão que chegam a formar flocos e o outro uma solução levemente azulada com turbidez bem baixa.

Tanto o efluente sem filtração como o outro, foram submetidos à fotocatalise com os mesmos cinco catalisadores utilizados na descoloração dos corantes. Porém, as formas de avaliação da eficiência dos semicondutores nesta etapa foram outras, uma vez que a varredura do efluente não apresentou comprimentos de onda de máxima absorbância, característicos, dentro da faixa confiável de leitura do equipamento ( $> 190$  nm). As Figuras 61 e 62 mostram a espectroscopia de varredura feita com o efluente, sem filtração e com filtração, antes e depois da fotocatalise utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  H.

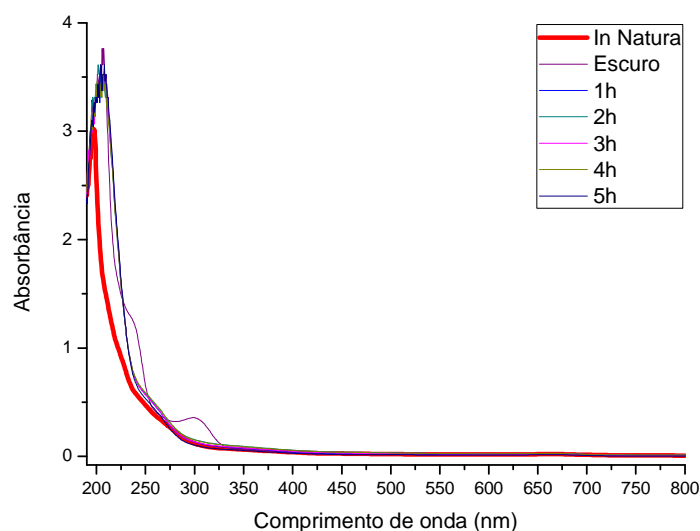


Figura 61. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o efluente sem filtração com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  H.

Na figura acima é possível ver que não há compostos cromóforos bem como a presença de compostos aromáticos, abaixo de 300 nm, no efluente antes da fotocatalise, mas no decorrer do teste, o aparecimento de picos na curva

indicada por Escuro, mostra que houve a formação de intermediários. Estes compostos formados não se degradaram completamente, pois a curva obtida com as últimas amostras do teste apresentam absorvância maiores que a *in Natura*. Esses resultados mostram que apesar de ser degradado, não é possível acompanhar essa degradação pela espectroscopia de absorção UV-VIS.

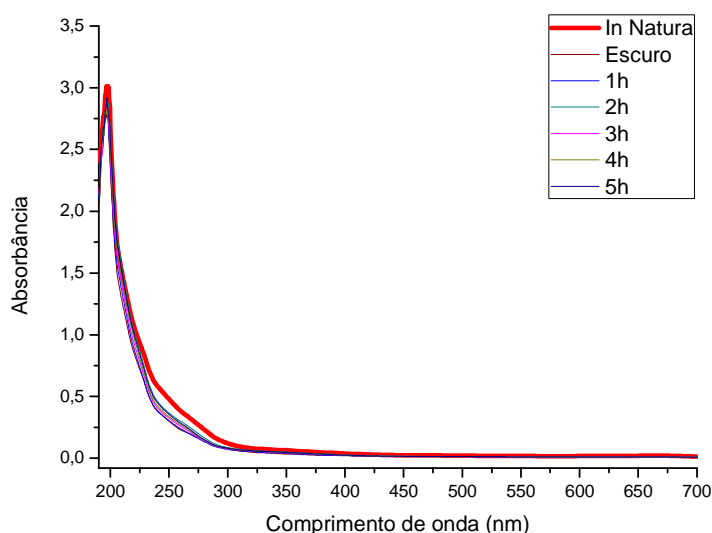


Figura 62. Espectro UV-Vis das amostras do teste com o efluente filtrado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$ .

A situação retratada na Figura 62 confirma que a remoção do pó de jeans antes do processo fotocatalítico foi importante para que não houvesse a formação dos intermediários, que aparecem na Figura 561 Neste caso é possível ver que também não há presença de composto cromóforos, e os compostos aromáticos do efluente filtrado foram degradados (há um ligeiro decréscimo na absorção na região destes compostos), o que não aconteceu no teste com o efluente sem filtração. Outra situação de diferença entre as duas reações está na Figura 63, que mostra o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  após o teste fotocatalítico com o efluente sem filtração e filtrado.





Figura 63. O catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  após o teste fotocatalítico com I) efluente sem filtração e com II) efluente filtrado.

O catalisador em ambas as situações da figura acima apresenta adsorção de um material de cor azul. No lado I é possível ver que a quantidade de material aderido ao catalisador é maior, devido à ausência de filtração pré-teste. Já no lado II, o material azul é em pequena quantidade, pois uma grande quantidade de pó foi retirada pela filtração. A quantidade deste material interfere diretamente no processo fotocatalítico, pois a radiação pode ser impedida de atingir o catalisador, como também pode ser absorvida pelo pó de jeans.

Com a ausência de comprimento de onda máximo, a espectroscopia UV-Vis não foi suficiente para detectar a degradação fotocatalítica do efluente. Sendo assim, outras técnicas de análise como DQO, COT, citotoxicidade e fitotoxicidade foram empregadas para avaliar a capacidade dos catalisadores de reduzir os contaminantes do efluente estudado.

#### 4.2.3.1 DQO

A análise de DQO foi mais uma técnica utilizada para avaliar o desempenho dos catalisadores quando aplicados no efluente. O gráfico mostrado na Figura 64 apresenta a evolução da DQO, que inicialmente era de  $754,9 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , após a fotocatalise do efluente sem filtração e com filtração.

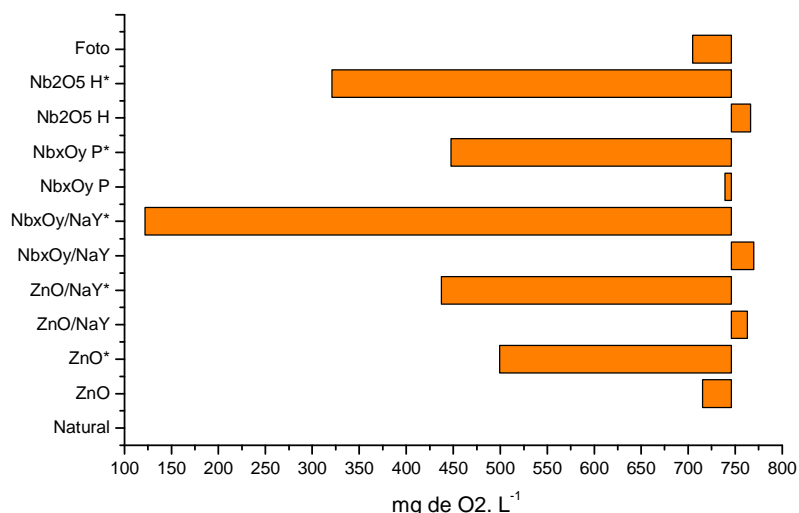


Figura 64. Análise de DQO do efluente sem filtração e \* com filtração após fotocatalise.

Na Figura 64 é possível ver que as reações feitas com o efluente após a filtração apresenta uma maior redução de DQO quando se comparam com o não filtrado. A maior redução de DQO foi com o efluente filtrado com os catalisadores Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY, chegando a 121,9 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, e com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> H, chegando a 320,8 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Nos testes com o efluente sem filtração houve um aumento de DQO, isso se deve aos intermediários formados, confirmados com a varredura da Figura 56 durante a fotocatalise. Estes compostos são desconhecidos, porém nota-se que eles aumentaram a quantidade de oxigênio necessária para degradá-los.

#### 4.2.3.2 COT

A análise de COT também foi utilizada como parâmetro de avaliação de desempenho dos catalisadores. O mecanismo desta análise é a digestão da amostra por ácido persulfato liberando CO<sub>2</sub> que se difunde no reagente indicador de pH contido na ampola interna. A Figura 65 mostra o comportamento do COT nas amostras após a fotocatalise dos efluentes.

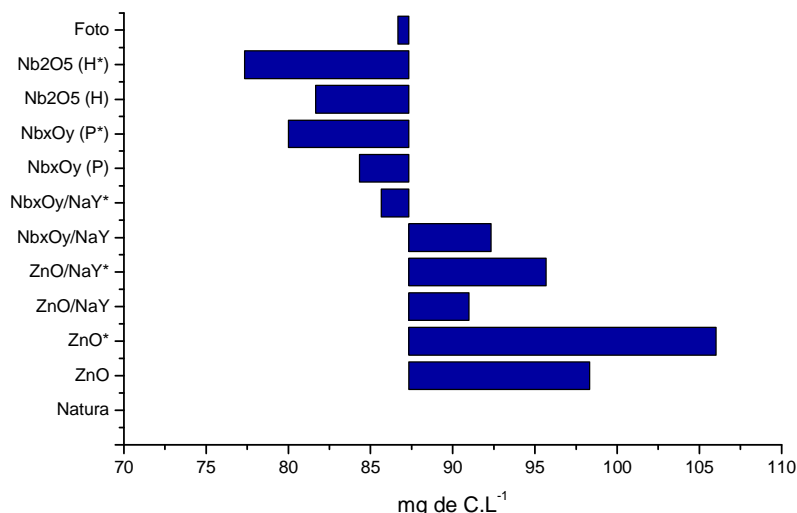


Figura 65. Análise de COT do efluente sem filtração e \* com filtração após fotocatalise.

A Figura 65 mostra evoluções positivas e evoluções negativas em relação à redução de COT das amostras. Para os catalisadores com óxido de zinco na composição houve um aumento significativo, sendo que as amostras do efluente filtrado tiveram maior aumento que as amostras do efluente sem filtrar. Este aumento é explicado pelo manual do Kit utilizado, nele consta a informação de que o zinco pode ser um interferente para esta análise, porém o resultado com o catalisador Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY, que não contém zinco em sua composição, também aumentou. O melhor resultado, novamente, foi obtido com o efluente filtrado com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H reduzindo COT de 87,33 para 77,33 mg C L<sup>-1</sup>, ou seja, o semiconductor mais ativo para mineralização dos compostos

#### 4.2.3.3 Citotoxicidade

O teste com *Artemia salina*, a citotoxicidade, foi feito para avaliar a capacidade que os catalisadores têm de reduzir o efeito tóxico que o efluente pode ainda possuir após a degradação por fotocatalise. A classificação da toxicidade no bioensaio *A. salina* descrito por Padmaja et al. (2002) foi utilizado neste estudo. De acordo com os autores citados, DL<sub>50</sub> > 1000 µg mL<sup>-1</sup> foi considerado não tóxico, a DL<sub>50</sub> (500 a 1000 µg mL<sup>-1</sup>) foi consideravelmente tóxica, a DL<sub>50</sub> (100 a 500 µg mL<sup>-1</sup>) foi considerada como sendo moderadamente tóxico e DL<sub>50</sub> (0 a 100 µg mL<sup>-1</sup>) foi considerado altamente tóxico. A Figura 66 trás o gráfico para cálculo da DL<sub>50</sub> obtido com efluente real.

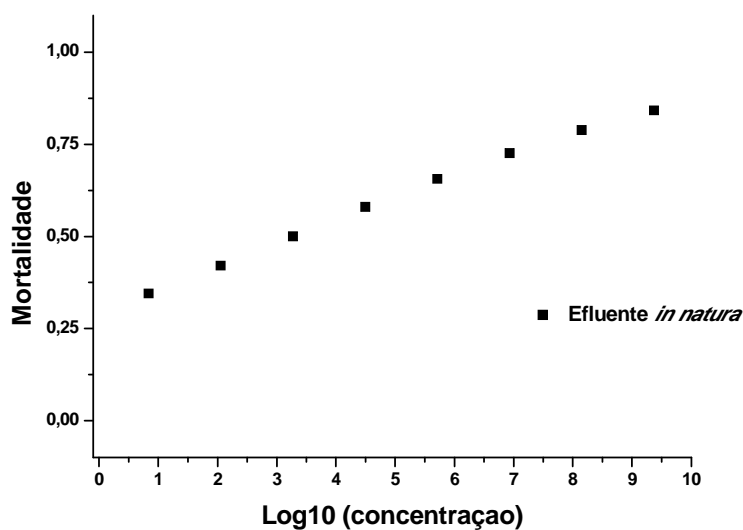


Figura 66. Gráfico de mortalidade *versus* Log10 (concentração) do efluente *in natura*.

O efluente coletado na lavanderia, quando testado com a *A. salina* apresentou uma toxicidade que pode ser considerada nula, com  $DL_{50}$  de 1878,85  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Porém a DQO alta, com 754,9  $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$  e o mal cheiro do efluente, determina que este ainda precisava passar por uma etapa mais refinada de tratamento, a fotocatalise. Assim, as amostras dos cinco catalisadores foram testados no bioensaio das *A. salina*, os resultados obtidos com o efluente sem filtração estão apresentados na Figura 67 e na Tabela 12.

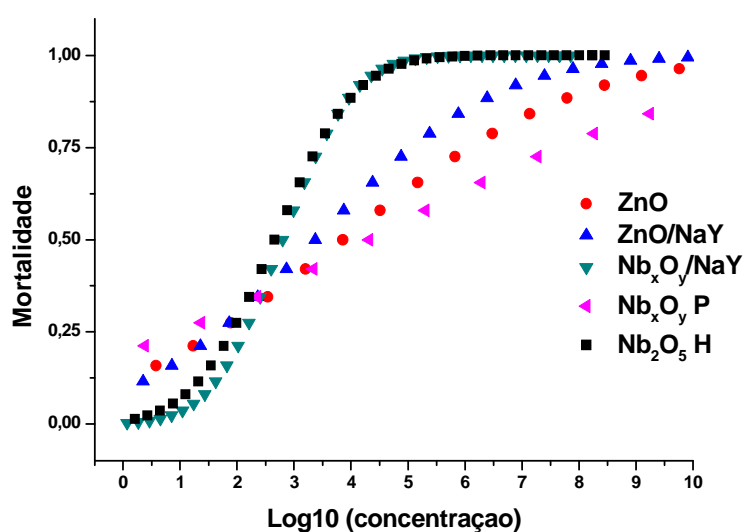


Figura 67. Gráfico de mortalidade *versus* Log10 (concentração) das amostras do efluente sem filtração tratadas com os catalisadores.

Com o gráfico da Figura 67 é possível ver que o resultado obtido com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  é bem mais citotóxico que o resultado obtido com o  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$ , pois a reação com a mistura de óxidos de nióbio não contém intermediários que aumentam a demanda de oxigênio em sua degradação, que normalmente são compostos que se formam ou que se combinam conferindo toxicidade ao efluente.

Tabela 12. Citotoxicidade das amostras após a fotocatalise do efluente sem filtração

Catalisadores	DL <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Classificação
Efluente	1879	Não tóxico
ZnO	7167	Não tóxico
ZnOD/NaY	2338	Não tóxico
$\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$	624	Consideravelmente tóxico
$\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$	20814	Não tóxico
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$	453	Moderadamente tóxico

As reações com efluente real sem filtração tiveram, em sua maior parte, resultados satisfatórios aumentando a concentração média do efluente suportada pela comunidade teste utilizada, *A. salina*. Em contrapartida, os catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H}$  e  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}/\text{NaY}$  tiveram um grande aumento do nível tóxico no efluente final chegando a um DL<sub>50</sub> de 453 e 624 mg L<sup>-1</sup>, respectivos, o que antes era de 1879 mg L<sup>-1</sup>. Isso se deve a formação de intermediários detectados pela varredura, bem como um ligeiro aumento da DQO, assim estes compostos são responsáveis pela citotoxicidade moderada, conforme a Tabela 12.

Já os resultados dos testes fotocatalíticos com o efluente filtrado, na Figura 68 e Tabela 13, invertem os resultados obtidos com o efluente sem filtração.

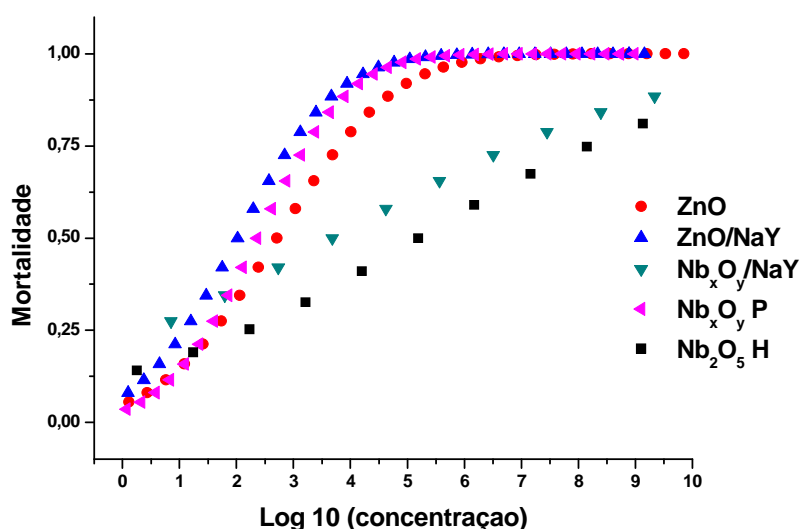


Figura 68. Gráfico de mortalidade *versus* Log10 (concentração) das amostras do efluente filtrado tratadas com os catalisadores.

A Figura 68, mostra que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H, neste caso, apresenta o melhor desempenho na redução de citotoxicidade bem como o Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY. Voltando à análise de DQO, são os dois semicondutores que, também, apresentam os melhores resultados, lembrando que eles reduziram de 745,9 para 320,8 e 121,9 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> enquanto que os outros reduziram a uma faixa de 450 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Tabela 13 Citotoxicidade das amostras após fotocatalise do efluente filtrado

Catalisadores	DL <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Classificação
Efluente	1878,85	Não tóxico
ZnO	510,8	Consideravelmente tóxico
ZnOD/NaY	104,79	Moderadamente Tóxico
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	4767,12	Não tóxico
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	230,27	Moderadamente Tóxico
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	153796,69	Não tóxico

A divergência de resultados entre os resultados obtidos com o efluente sem filtragem e com filtragem pode ser explicada parcialmente com as análises de varredura e de DQO. A varredura obtida com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H mostra que não há formação de intermediários, assim como degradação dos compostos pertencentes ao efluente. Ademais, a DQO confirma que não há formação de intermediários por não houve aumento da demanda química de oxigênio, pelo contrário, pois os

catalisadores que tiveram a melhor redução de DQO também tiveram os melhores resultados na redução da citotoxicidade.

#### 4.2.3.4 Fitotoxicidade

A fitotoxicidade foi utilizada para conferir a redução do potencial tóxico do efluente em outra comunidade, pois nem sempre um composto que é tóxico para um organismo também é tóxico para outro. O gráfico da Figura 69 mostra o desenvolvimento das raízes de *Lactuca sativa* sob o efeito das amostras de efluentes obtidos com a fotocatalise.

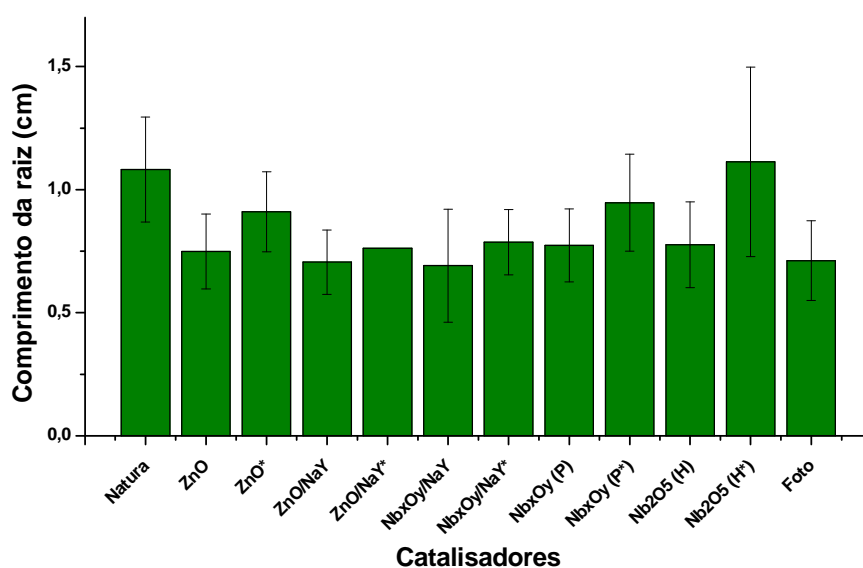


Figura 69. Crescimento das raízes de *Lactuca sativa* sob o efeito fitotóxico das amostras de efluentes sem filtração e \* filtrado obtido após fotocatalise.

Como na citotoxicidade o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H apresenta, também, resultado satisfatório. O comprimento das raízes da *L. sativa* quando testadas com as amostras do efluente filtrado apresenta melhor desenvolvimento do que quando testadas com as amostras do efluente sem filtração, o que confirma mais uma vez que os intermediários formados são tóxicos. Com exceção do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H testado no efluente filtrado, todos os outros tiveram uma fraca fitotoxicidade, reduzindo em média 0,25 cm no comprimento das raízes. Enquanto que o semicondutor, pentóxido de nióbio obtido por processo hidrotérmico, propulsiona o crescimento das raízes em 0,20 cm na média de crescimento das raízes em relação ao controle.

### 4.3 AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DOS CATALISADORES

O ensaio citotoxicidade com *A. salina* foi utilizado para determinar a toxicidade dos catalisadores. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 70 e Tabela 14.

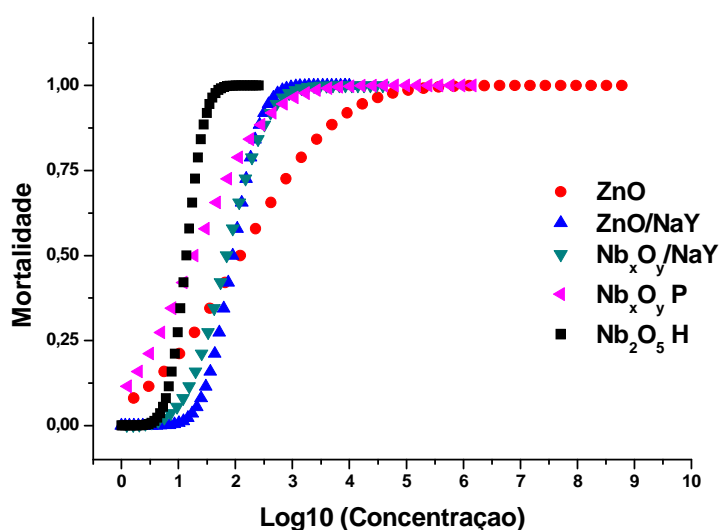


Figura 70. Gráfico de mortalidade *versus* Log10 (concentração) das amostras do com os nanocatalisadores.

De acordo com os resultados, apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ H}$  mostrou forte toxicidade, com  $\text{DL}_{50} < 100 \mu\text{g mL}^{-1}$ .  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P}$ ,  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{P/NaY}$  e  $\text{ZnO}$  apresentaram citotoxicidade moderada ( $\text{DL}_{50}$  variou entre 100 e  $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e  $\text{ZnO/NaY}$  apresentaram citotoxicidade fraca para *A. salina* (intervalo  $\text{DL}_{50}$  de  $500\text{-}1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). O gráfico da Figura 70 apresenta curvas do modelo PROBIT do tipo I, que são curvas com toxicidade muito alta, porém o erro que o modelo confere pode interferir em grande proporção nos resultados. Sendo assim, o modelo utilizado para o cálculo da  $\text{DL}_{50}$  e para classificar quanto ao nível tóxico foi o gráfico de vivos e mortos acumulados encontrados no Apêndice B. No entanto, os valores de  $\text{DL}_{50}$  da Tabela 14 são obtidos deste outro método.



Tabela 14. Citotoxicidade das amostras após fotocatalise do efluente filtrado

Catalisadores	DL <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Classificação
ZnO	468	Moderadamente tóxico
10% ZnOD/NaY	527	Consideravelmente tóxico
10% Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P/NaY	419	Moderadamente tóxico
Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> P	197	Moderadamente tóxico
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H	85	Altamente tóxico

Foram relatados vários ensaios para testes ecotoxicológicos de nanomateriais, mas nenhuma investigação sobre a toxicidade das nanopartículas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> parece ter sido publicada. Gambardella et al. (2014) investigou a toxicidade de nanopartículas de óxido metálico selecionadas (SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) no *A. salina* e encontradas por observações de microscopia e análises químicas que as larvas ingeriram os NPs no intestino, embora essa acumulação não tenha resultado mortalidade significativa após 48 h. Alguns autores atribuíram a toxicidade de NPs a uma interação física direta entre os NPs e o organismo, impedindo seu movimento e/ou afetando sua alimentação (Gaiser et al., 2011). Taylor e Brown 1999 descobriram que NPs podem inibir a atividade da colinesterase dos nauplios de *A. salina* e conseqüentemente afetam o controle motor do músculo somático.

Os efeitos das nanopartículas a 1000 mg L<sup>-1</sup> no crescimento da raiz são mostrados na Figura 71. As germinações de sementes não foram afetadas pelas nanopartículas (índice de germinação de 100% para todos os materiais). O crescimento de raízes de sementes de alface foi inibido por nano-ZnO e nano-ZnOD/NaY. As suspensões Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>P/NaY e Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> P não apresentaram fitotoxicidade. Lin et al. (2007) relataram a inibição do crescimento de raízes de alface em 2000 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas ZnO.

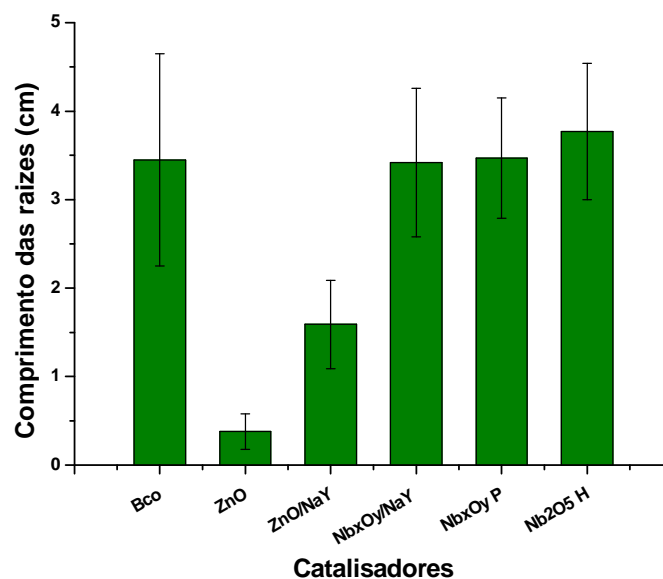


Figura 71. Crescimento da raiz de *Lactuca sativa* sob efeito dos nanocatalisadores a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$

A fitotoxicidade das NPs tem sido objeto de numerosos estudos, provando diferentes efeitos dependendo do tipo de NPs e espécies de plantas (Joško et al., 2017). Esta pesquisa mostrou efeitos estimulantes e inibidores desencadeados pela presença de NPs, uma vez que a suspensão contendo  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ H}$  aumentou o desenvolvimento da raiz em comparação com o controle. A aderência de NPs às superfícies radiculares pode ser adicionalmente responsável pelo efeito tóxico, pois dificulta o transporte de água e componentes minerais (Cañas et al., 2008). Por outro lado, a toxicidade insignificante de outras NP ou estimulação do crescimento radicular também pode resultar da presença de íons metálicos cujo papel no crescimento da planta ainda não foi totalmente explicado (Joško et al., 2017).

Uma comparação entre  $\text{DL}_{50}$ , alongamento relativo da raiz e características das partículas são mostradas na Tabela 15

Tabela 15. Caracterização e toxicidade dos nanocatalisadores

Catalisador	pH <sub>pcz</sub>	Diâmetro equivalente D <sub>BET</sub> (nm)*	DL50 (mg L <sup>-1</sup> )	Comprimento relativo da raiz (%)
ZnO	6,13	13	468	11
ZnOD/NaY	3,90	11	527	46
NbxOyP/NaY	7,28	9	419	99
NbxOy (P)	4,67	20	197	101
Nb2O5 (H)	1,90	12	85	109

\*Diâmetro equivalente determinado por A<sub>BET</sub>.  $D_{BET} = 6 / [(A_{BET} (m^2 g^{-1}) * \text{densidade da partícula} (g m^3))]$

Como pode-se notar, ocorre um comportamento diferente para cada bioindicador (*Artemia salina* e *Lactuca sativa*), uma vez que o material mais citotóxico, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H, foi o menos fitotóxico para as sementes de alface. A alta toxicidade dos catalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para *A. salina* pode ser atribuída ao valor ácido do potencial zeta, uma vez que o pH é inferior a 7, a aparência geral de *A. salina* piora (Vos, 1979). Por outro lado, a maior fitotoxicidade dos catalisadores contendo Zn pode ser atribuída ao excesso deste micronutriente que pode causar danos oxidativos, gerando peroxidação lipídica e de degradação de outros compostos vegetais.

Em outros casos, a presença de zeólita NaY levou à redução da toxicidade. Alguns relatórios indicaram que a zeólita pode reduzir a toxicidade de outros materiais para diferentes tipos de bioindicadores e sistemas biológicos (Cogun e Sahin, 2012; Mohammad e Faramarz, 2012; Harris e Birch, 1988), apesar de ter um impacto negativo nas estruturas microbianas se acumulado em ambiente em concentrações superiores a 0,1 g L<sup>-1</sup> (Hrenović et al., 2010). A evidência sugere que os óxidos semicondutores são adsorvidos pelo zeólito NaY, o que reduz a disponibilidade e, portanto, a toxicidade, do material para os bioindicadores. Esses resultados revelam que o tamanho das partículas lhes permite interagir fortemente com as estruturas biológicas, de modo que é necessária uma manipulação consciente deste material, uma vez que ainda não é completamente seguro para o meio ambiente.

## 4. CONCLUSÕES

Os diferentes modos de preparo dos fotocatalisadores de nióbio e de zinco proporcionaram a formação de cinco catalisadores diferenciados. O estudo dos mesmos resultou em muitas informações.

A adição da zeólita Y como suporte no preparo do catalisador de nióbio interferiu na composição final do fotocatalisador. A análise de DRX mostra que o catalisador de nióbio mássico preparado pelo método de precipitação, o  $Nb_xO_yP$ , contém  $Na_2O$  em sua composição, o sódio é proveniente do agente precipitante (NaOH) utilizado durante o preparo. Em conjunto com as micrografias de varredura eletrônica, foi possível ver que este composto, o  $Na_2O$ , proporcionou uma superfície mais lisa ao catalisador com ausência de microporos, informada pela análise de BET.

Já na síntese do nióbio suportado pela zeólita Y, o  $Nb_xO_yP/NaY$ , não há presença de sódio na composição. Pois, os compostos do agente precipitante utilizado, neste caso, não precipitaram com o catalisador devido à saturação de sódio no meio (a zeólita Y tem Na em sua estrutura).

A natureza do catalisador também interferiu na composição dos catalisadores, bem como nas características físicas. O preparo do catalisador de nióbio pelo método hidrotérmico foi restrito à formação do  $Nb_2O_5$ , isso fez com que as características se diferenciassem bastante das do catalisador  $Nb_xO_yP$ , que contém 3 compostos,  $Nb_2O_5$ ,  $NbO_2$  e  $Na_2O$ . A análise de BET, mostra que o  $Nb_xO_yP$  possui área externa bem menor que o  $Nb_2O_5H$  e o  $pH_{zpc}$  do  $Nb_2O_5H$  é bem mais ácido que o do  $Nb_xO_yP$ .

Nos testes fotocatalíticos com os corantes individuais os catalisadores mássicos tiveram resultados mais satisfatórios do que os catalisadores com a zeólita Y na composição. Com exceção no corante vermelho, pois o  $Nb_xO_yP$  teve descoloração menor que os outros. Em termos de compostos cromóforos e aromáticos, os três corantes após a fotocatalise apresentaram redução maior de cor.

Durante as reações de fotocatalise dos corantes individuais foi possível ver que houve a formação de intermediários nas regiões de comprimento de onda abaixo de 300 nm. Porém estes se formam entre as primeiras horas de reação, mas são eliminados nas últimas horas.

A combinação dos corantes foi feita para estudar o efeito sinérgico entre eles, pois o efluente da Lavanderia Nova Maringá é constituído pela mistura dos mesmos. Nesta etapa foi visto que o corante amarelo teve melhor decomposição do que quando analisado individualmente. Porém o efeito sinérgico dos corantes em mistura sem alteração de pH reduziu a degradação da maior parte dos casos estudados. De outro modo a sinergia na solução de pH ácido (3) proporcionou ótimos resultados para o catalisador  $Nb_2O_5H$  e para o  $ZnO$ , em pH básico (11).

O efluente natural, coletado ao final da ETE da lavanderia, foi transformado em dois objetos de estudo: um sem nenhuma modificação da natureza e o outro passou por uma filtração simples para remoção do pó de jeans em excesso. A espectroscopia de varredura mostrou que a filtração simples ajuda no processo de fotocatalise, já que não houve formação de intermediários durante a reação. Isso se deve a redução de turbidez do meio reacional.

Além da espectroscopia de varredura, as análises de DQO, COT, citotoxicidade e fitotoxicidade também foram feitas. A formação de intermediários, apontada pela varredura, interfere negativamente na análise de DQO, pois o que deveria reduzir aumentou, logo, esses novos compostos conferiram maior demanda de oxigênio para sua degradação.

Por outro lado, os resultados obtidos com as amostras do efluente filtrado, ausente de intermediários, apresentam as maiores reduções de DQO com o catalisador de  $Nb_xO_yP/NaY$  e com o  $Nb_2O_5H$ . Na análise de COT, o catalisador que obteve o melhor resultado foi o  $Nb_2O_5H$  e os catalisadores com zinco na composição tiveram resultados divergentes, pois o zinco é um composto interferente no Kit utilizado.

Os testes de cito e fitotoxicidade apontam resultados positivos e negativos uma vez que o efluente *in natura* já não apresentava toxicidade. O catalisador  $Nb_2O_5H$  foi moderadamente tóxico para os náuplios de *A. salina*, enquanto que o crescimento das raízes de *L. sativa* foi intensificado por este catalisador. De modo inverso,  $ZnO$  apresenta um efluente não tóxico para *A. salina* e bastante tóxico para *L. sativa*.

Desta forma, os testes foram feitos para soluções contendo somente o catalisador em suspensão, e foi constatado que o  $Nb_2O_5H$  confere toxicidade à comunidade aquática e beneficia o crescimento da vegetação, já o  $ZnO$  causou má formação das raízes e nenhum efeito tóxico para as *A. salina*.

Levando em consideração todas as informações obtidas, conclui-se que o sistema de tratamento de efluente utilizado pela Lavanderia Nova Maringá necessita de um pós-tratamento que seja mais refinado, pois o efluente descartado atualmente possui carga de DQO e COT alta.

Dos catalisadores sintetizados,  $Nb_2O_5H$  foi o que apresentou melhores resultados desde a remoção de cor dos corantes individuais até a intensificação do crescimento as raízes de *L. sativa* utilizando o efluente tratado com fotocátalise. Assim, pode-se dizer que este trabalho contribuiu com nova forma no modo de preparo dos fotocatalisadores de nióbio que tem eficiência comprovada ao ser aplicado em processos de oxidação avançada para o tratamento refinado de efluente têxtil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira 2013**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/>>. Acesso em: jun 2017

AMMAYAPPAN L., JOSE S., ARPUTHA R. A. (2016) Sustainable Production Processes in Textile Dyeing. In: Muthu S., Gardetti M. (eds) Green Fashion. **Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes**. Springer, Singapore

ASGHER M., AZIM N., BHATTI H.N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04 **Biochem Eng J**, 47 (2009), pp. 61-65

Beneficiamento têxtil. Disponível em: <[http://www2.anhembri.br/html/ead01/tecnol\\_textil/aula6.pdf](http://www2.anhembri.br/html/ead01/tecnol_textil/aula6.pdf)> Acesso em jun 2017

BEZERRA, F. D.. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. Informe Técnico do ETENE. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014.

BILAL M., ASGHER M., IQBAI M., HU H., ZHANG X.. Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent. **Int. J. Biol. Macromol.**, 89 (2016), pp. 181-189

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 16 maio 2011, p. 89.

CAÑAS J.E., LONG M., NATIONS S., VADAN R., DAI L., LUO M., AMBIKAPATHI R., LEE E.H., OLSZYK D., 2008, Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species, **Environ. Toxicol. Chem.** SETAC 27, 1922–1931.

CHHABRA M., MISHRA S. and SREEKRISHNAN T. R., Combination of chemical and enzymatic treatment for efficient decolorization/degradation of textile effluent: High operational stability of the continuous process, **Biochem. Eng. J.**, 2015,93, 17–24

COGUN H. ; SAHIN M., 2012, The Effect of Zeolite on Reduction of Lead Toxicity in Nil Tilapia (*Oreochromis niloticus* Linnaeus, 1758), **Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi** 18(1), 135-140.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Composição setorial**. <<http://perfilestados.portaldaindustria.com.br/estado/pr#>> Acesso em jun 2017

DEPARTAMENTO NACIONAL DO LIVRO. **A Carta de Pero Vaz de Caminha**. Disponível em: <[http://objdigital.bn.br/Acervo\\_Digital/livros\\_eletronicos/carta.pdf](http://objdigital.bn.br/Acervo_Digital/livros_eletronicos/carta.pdf)> Acessado em ago de 2017.

DIRETRIZ Feira e eventos Ltda. Segundo polo da indústria da confecção no país, maringá inaugura evento do setor nesta quinta-feira. Disponível em: <[http://www.diretriz.com.br/index.php?option=com\\_k2&view=item&id=485:segundo-polo-da-ind%C3%BAstria-da-confec%C3%A7%C3%A3o-no-pa%C3%ADs-maring%C3%A1-inaugura-evento-do-setor-nesta-quinta-feira&Itemid=7](http://www.diretriz.com.br/index.php?option=com_k2&view=item&id=485:segundo-polo-da-ind%C3%BAstria-da-confec%C3%A7%C3%A3o-no-pa%C3%ADs-maring%C3%A1-inaugura-evento-do-setor-nesta-quinta-feira&Itemid=7)> Acesso em jun 2017.

DU, Y. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires in-situ grown on carbon fiber: A high-efficiency material for the photocatalytic reduction of Cr (VI). **Journal of Environmental Sciences**, 2017.

FREMPPLAST Tintas. **Beneficiamento Têxtil – o Tingimento Natural como um processo ecologicamente correto**. Disponível em: <<http://fremplast.com.br/beneficiamento-textil-o-tingimento-natural-como-um-processo-ecologicamente-correto/>> Acesso em jun 2017

FUJITA, M.; JORENTE, M. J.; A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 138-159, 2015.

GAISER B. K., BISWAS A., ROSENKARANZ P., JEPSON M. A., LEAD J., STONE V., 2011, Effects of silver and cerium dioxide micro- and nano-sized particles on *Daphnia magna*. **Journal of Environmental Monitoring**, 13, 1227.

GAMBARDELLA C., MESARIČ T., MILIVOJEVIĆ T., SEPČIĆ K., GALLUS L., CARBONE S., FERRANDO S., FAIMALI M., 2014, Effects of selected metal oxide nanoparticles on *Artemia salina* larvae: evaluation of mortality and behavioural and biochemical responses, **Environ Monit Assess** 186(7),4249. DOI 10.1007/s10661-014-3695-8

GHALY M.Y., ALI M.E.M., ÖSTERLUND L., KHATTAB I.A., BADAWY M.I., FARAH J.Y., ZAHER F.M., AL-MAGHRABI M.N. **ZnO/spiral-shaped glass for solar photocatalytic oxidation of Reactive Red 120** Arab. J. Chem. (2014),

GONÇALVES, E. ; LEMOS, M. B. ; DOMINGUES, E. P. ; AMARAL, P. V. M. ; RUIZ, R. M. **Indústria Têxtil e de Vestuário**. Em: João Alberto De Negri; Mauro Borges Lemos. (Org.). **O Núcleo Tecnológico da Indústria Brasileira**. 1ed.Brasília. : FINEP - ABDI - IPEA. 2011.v. 2, p. 1175-1274.

GOTEX Show. **Feira Internacional de Produtos Textéis**. Disponível em: <<http://gotexshow.com.br/mercado/>> Acesso em jun 2017



HARRIS J.A., BIRCH P., 1988, The effect of zeolite on the toxicity of lead to fungi, **Environmental Pollution** 49(3), 235-241. DOI: 10.1016/0269-7491(88)90210-2.

HRENOVIĆ, J. ; ŽELJEZIĆ, D. ; KOPJAR, N. ; SARPOLA, A. ; BRONIĆ, J.; SEKOVANIĆ, L., 2010, Antimicrobial activity of commercial zeolite A on *Acinetobacter junii* and *Saccharomyces cerevisiae*, **Journal of Hazardous Materials** 183(1), 655-663. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.076

IEMI. Instituto de Estudos e Marketing Industrial Ltda. **Brasil têxtil: relatório setorial da indústria têxtil brasileira 2013**. São Paulo, IEMI, v.13, nr. 13, ago. 2013.

IPARDES. **Arranjos produtivos locais e o novo padrão de especialização regional da indústria paranaense na década de noventa**. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Curitiba, 2003.

JAIME-ACUÑA O.E., VILLAVICENCIO H., PETRANOVSKII V., O. Raymond-Herrera. Disperse orange 30 dye degradation by assisted plasmonic photocatalysis using Ag-CdZnSO/zeolitic matrix nanocomposites **Catal. Commun.**, 75 (2016), pp. 103-107

JOŚKO I., OLESZCZUK B., SKWAREK E., 2017, Toxicity of combined mixtures of nanoparticles to plants, **Journal of Hazardous Materials** 331, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.028>

KARTHIKEYAN N., SIVARANJANI T., DHANAVEL S., GUPTA V.K., NARAYANAN V., STEPHEN A. Visible light degradation of textile effluent by electrodeposited multiphase CuInSe<sub>2</sub> semiconductor photocatalysts **J. Mol. Liq.**, 227 (2017), pp. 194-201

KENG J.C.W.; UEHARA, G. Proceedings of Soil Crop Science Society of Florida, 1974, v. 33, p.119-126.

KOU Y., YANG J., LI B., FUS. **Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped TiO<sub>2</sub> microspheres by coupling with tungsten oxide** Mater. Res. Bull., 63 (2015), pp. 105-111

KRETZER, J.; DE FREITAS, C. E. Arranjo produtivo local: um estudo de caso do segmento de vestuário da Região de Maringá. **A Economia em Revista-AERE**, v. 21, n. 1, p. 1-20, 2016.

LI, F. et al. Afterglow photocatalysis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> through different afterglow coatings and photocatalysis mechanism. **Materials Letters**, 2017.

LIN D., XING B., Uptake Root, 2008, Phytotoxicity of ZnO nanoparticles, **Environ. Sci Technol.** 42, 5580–5585, DOI: 10.1021/es800422x.

LIRA, R.; DIAS, F.F.S.; CHIAVONE-FILHO, O.; CARVALHO, F.; PACHECO, J.G. (2013) Degradação de corante Reative Black 5 via processo foto-Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. **Scientia Plena**, v. 9, n. 10, p. 104201-1-104201-12

MOHAMMAD F., FARAMARZ R.-C., 2012, Increasing of survival rate to *Acipenser persicus* by added Clinoptilolite zeolite in acute toxicity test of ammonia, **Aquaculture, Aquarium, Conservation & Legislation** (1), 18-22.

PADMAJA R., ARUN P.C., PRASHANTH D., DEEPAK M., AMIT A., ANJANA M., 2002. Brine shrimp lethality bioassay of selected Indian medicinal plants, **Fitoterapia** 73, 508-510.

PAŹDZIOR, K., J. WRĘBIAK, A. KLEPACZ-SMÓŁKA, M. GMUREK, L. BILIŃSKA, L. KOS, J. SÓJKA-LEDAKOWICZ, and S. LEDAKOWICZ. 2017. "Influence of Ozonation and Biodegradation on Toxicity of Industrial Textile Wastewater." **Journal of Environmental Management** 195:166–73.

PET. Departamento de Engenharia Textil. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira em 2013**. Disponível em: <<http://sites.uem.br/pettexil/relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira>> Acesso em jun 2017

SALGADO, B.C.B., NOGUEIRA, M.I.C. RODRIGUES, K.A., SAMPAIO, G.M.M.S. BUARQUE, H.L. ARAÚJO, R.S.. Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. 14 (2009), pp. 1-9

SHEN, Y. J., Q. H. XU, R. R. WEI, J. L. MA, and Y. WANG. 2016. "Mechanism and Dynamic Study of Reactive Red X-3B Dye Degradation by Ultrasonic-Assisted Ozone Oxidation Process." **Ultrasonics Sonochemistry**. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.08.006

SINDIVEST. Sindicato da Indústria do Vestuário de Maringá. **Sindicato**. Disponível em: <<http://sindvestmaringa.com.br/site/sindicato>> Acesso em jun 2017

SOUZA, R.P.; FREITAS, T.K.F.S.; DOMINGUES, F.S.; PEZOTI, O.; AMBROSIO, E.; FERRARI-LIMA, A.M.; GARCIA, J.C. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. **J. Photochem. Photobiol. A** 2016, 329, 9–17.

TAYLOR P., BROWN J. H., 1999, Acetylcholine. In G. J. Siegel, B. W. Agranoff, R. W. Albers, S. K. Fisher, & M. D. Uhler (Eds.), *Basic neurochemistry: molecular, cellular, and medical aspects* (pp. 213–242). **Philadelphia: Lippincott-Raven**

TRINTIN, J. G.; GONÇALVES, L. A.. Arranjo produtivo local: importância das ações institucionais e políticas públicas voltado ao setor de confecção de Maringá. **A Economia em Revista**, Maringá, v. 18, n. 1, p.91-100, jul. 2010.

VAIANO, V. et al. Photocatalytic treatment of aqueous solutions at high dye concentration using praseodymium-doped ZnO catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 621-630, 2017.

VOS J., 1979, Brine Shrimp (*Artemia Salina*) Inoculation in Tropical Salt Ponds: A Preliminary Guide for Use In Thailand, National Freshwater Prawn Research and Training Center Freshwater Fisheries Division, **Ministry of Agriculture and Cooperatives**, Thailand.

WEID, E. v. d. . A Indústria Textil no Brasil. Estudo de caso de uma Empresa do Rio de Janeiro. Fontes documentais. . **America Latina En La Historia Económica Boletín de Fuentes**, Buenos Aires, n.4, p. 47-58, 1995.

XU L., ZHOU Y., WU Z., ZHENG G., HE J., ZHOU Y., Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. **J. Phys. Chem. Solids** 106, 29–36 (2017)

**ANEXO I**

## CARBONO ORGÂNICO TOTAL - MR

**Método 10173 (Direct Method)**

**Para análise de água industrial e água residuária.**

**U.S. Patent 6.368.870.**

**É necessário digestão da amostra no Reator de DQO.**

Utiliza reagentes : 28159.45  
Água isenta de orgânicos 26415.49

Equipamento	DR2800	DR5000
Programa	425	425
Faixa de Detecção	15 a 150 mg/L	15 a 150 mg/L

**1º passo** Ligue o reator de DQO Hach. Selecione o programa para TOC.

**Nota :** O adaptador "Light Shield", deve ser colocado no DR2800 quando for feita análises em tubos, Test N Tube ou Tubos com Código de Barras.

**Nota :** Sempre que houver duvida sobre os resultados da analise ou para checar a precisão do método, utilize solução padrão no lugar da amostra.

**2º passo** Medir 10 ml de amostra em uma proveta e adicione em um erlenmeyer de 50 ml, adicione uma barra magnética.

**3º passo** Adicione 0,4 ml da solução Tampão, pH 2,0.

**Nota :** Use papel indicador de pH para ter certeza que o pH da amostra chegou em 2,0.

**4º passo** Coloque o erlenmeyer em uma placa agitador e agite moderadamente por 10 minutos.

**5º passo** Coloque em 2 (dois) Tubos de Digestão Ácida, uma etiqueta indicando o tubo de

AMOSTRA e o tubo do BRANCO.

**Nota :** O Branco deve sempre ser feito para cada nova serie de amostras.

**6º passo** Usando um funil adicione o conteúdo de um pillow de TOC Persulfato em cada tubo de

Digestão Ácida. (Liquido sem cor).

**7º passo** Usando uma pipeta automática (Pode ser a Pipeta TenSette da Hach) adicione 1,0 ml da água livre de Orgânicos no tubo do Branco e adicione 1,0 ml da amostra no tubo da amostra. Agite para misturar.

**8º passo** Lavar 2 Ampolas indicadora azul com água deionizada e secar, cuidado não deixar

"fiapo" na ampola.

**Nota :** Não toque na ampola após a secagem. Segure a ampola pela parte de cima.

**9º passo** Coloque com cuidado a ampola fechada dentro do tubo de digestão, quando a marca da ampola chegar no topo do tubo de digestão quebre o gargalo da ampola e não deixe cair nenhuma gota no tubo de digestão. (Ver figura do passo 9).

**Nota :** Não inverta o tubo de digestão com a ampola aberta para não misturar os reagentes.

**10º passo** Tampe os tubos e coloque-os no reator de DQO por 2 horas a 103 - 105 °C.

**11º passo** Quando terminar o tempo, com cuidado remova os tubos do reator e coloque os tubos em suporte para esfriar. Espere os tubos esfriar por uma hora, para ter resultados mais precisos.

**Nota :** Tubo do Branco, o liquido do reagente vai ficar azul escuro.

**12º passo** Entre com o programa para Carbono Orgânico Total MR.

**13º passo** Limpe muito bem o tubo do reagente branco com papel macio, a fim de remover marca de dedos ou outras marcas.

**14º passo** Coloque o tubo no adaptador com o logotipo da Hach voltado para a frente do Aparelho.

**15º passo** Faça a leitura segundo o DR.

**16º passo** Zerar com o branco.

**Nota** : O display vai mostrar: "Underrange" (Abaixo do Range) até a leitura da amostra.

**17º passo** Imediatamente coloque o tubo com a amostra preparada no compartimento de análise e faça a leitura. O display vai mostrar o valor de TOC em mg/L como C.

**Nota** : O display vai mostrar: "Underrange" (Abaixo do Range) quando o valor de mg/L de C for menor que o menor limite do método.

**APÉNDICE A**

**Apêndice A.** Gráficos de vivos e mortos acumulados, utilizados para calcular o  $DL_{50}$  do teste de citotoxicidade dos catalisadores sintetizados para uso nos testes de fotocatalise do efluente têxtil.

