



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

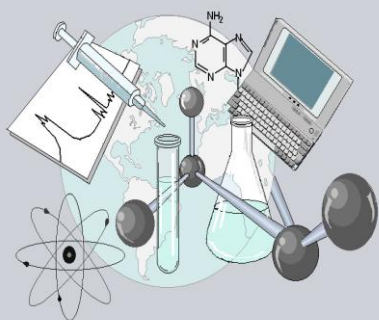
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Fotodegradação Artificial e Solar de Efluente Têxtil: Avaliação da
Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5**

Tese apresentada por **Renata Padilha de Souza** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

CCE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, OUTUBRO/2014

RENATA PADILHA DE SOUZA

**Fotodegradação Artificial e Solar de Efluente Têxtil: Avaliação da Atividade
Fotocatalítica dos Catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5**

Tese apresentada por **Renata Padilha de Souza** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Juliana Carla Garcia Moraes

MARINGÁ, OUTUBRO/2014

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

S729f Souza, Renata Padilha de
Fotodegradação artificial e solar de efluente
têxtil: avaliação da atividade fotocatalítica dos
catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 / Renata Padilha de
Souza. -- Maringá, 2014.
113 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana Carla Garcia
Moraes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Química analítica. 2. Efluente têxtil -
Degradação artificial e solar. 3. Fotodegradação. 4.
Fotocatálise heterogênea. 5. Toxicidade. I. Moraes,
Juliana Carla Garcia, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 543

MN-001409



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Renata Padilha de Souza**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 03 de outubro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
MEMBRO - DQ/UEM

Prof. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
PRESIDENTE - DQ/UEM

Prof. Dr. Jesui Vergilio Visentainer
MEMBRO - DQ/UEM

Prof. Dra. Leda Maria Saragiotto Colpini
MEMBRO - UFPR

Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
MEMBRO - UTFPR

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que estiveram ao meu lado, amigos e familiares, principalmente à minha mãe, pela compreensão e incentivos constantes.

Agradecimentos

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Juliana Carla Garcia Moraes que me aceitou e me ajudou no momento em que mais necessitava e por ter acreditado em mim, na minha capacidade, compartilhando dos seus conhecimentos e permitindo a realização desse trabalho, contribuindo imensamente para a minha formação humana e profissional;

Aos amigos queridos que fiz durante essa jornada: Tais L. Silva, Cátia S. Nunes, Heveline Follmann, Adriana P. Gerolla, Danielle C. Silva, Camila Freitas, Katieli Souza, Ana Maria Ferrari-Lima, Fernanda Lini, Bruno Vilzinski e Manuela Panice, pela força e incentivos constantes, por permanecerem ao meu lado, me apoiando e alegrando, sem vocês minha passagem por aqui não teria sido tão especial;

Aos amigos, não só de laboratório, pois levarei comigo por toda vida: Thábata Formicoli, Elizangela Ambrózio, Maísa Souza, Cibele Andrade, Lídia Brizola, Karen Bedin, Isis Pelegrini, Fernando Domingues, Henrique Geraldino, Osvaldo Pezoti Jr. e André Cazetta, por terem me acolhido e principalmente pela amizade e ajuda constante;

Aos professores do Departamento de Química, principalmente àqueles que me auxiliaram com uma palavra amiga, pelos ensinamentos, pelo apoio e amizade;

Aos técnicos e secretários do Departamento de Química, pela paciência e auxílio em todas as horas que eu precisei, em especial, ao Claudemir Nagahama e à Cristina Correia;

À minha família, principalmente ao meu irmão Rogério, pela torcida e admiração;

À minha mãe Magda, pela vida, pelo apoio, por estar sempre ao meu lado, por me fazer acreditar que eu *sou capaz* e nunca desistir dos meus sonhos. Por, principalmente, aceitar se privar da minha companhia pelos estudos, concedendo a mim a oportunidade de me realizar ainda mais;

À Deus, sou imensamente grata! Por me guiar, me iluminar em cada passo, por me fortalecer quando mais precisei, por não me deixar fraquejar e não desistir dos meus sonhos, me permitindo chegar até aqui... sem SUA mão misericordiosa nada disso seria possível!

Agradecimentos técnicos a:

- * CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo suporte financeiro;
- * Dinâmica Lavanderia Industrial – Maringá, em especial à Engenheira Têxtil Gil Makoski, pelo fornecimento de amostras;
- * Embrapa-Soja – Londrina, pelos espectros de irradiação solar;
- * Alessandra Lonardoní – Departamento de Física (UEM), pelas análises FTIR;
- * Fernando Alves – Departamento de Engenharia Química (UEM), pelas análises BET;
- * Lidiane Vizioli de Castro – Departamento de Física (UEM), pelas análises de espectroscopia fotoacústica;
- * Prof^ª. Dr^a. Silvia Fávaro – Departamento de Engenharia Mecânica, pelas análises MEV;
- * Engenheiro Químico Dr. Valmir Calsavara – Departamento de Engenharia Química (UEM), pelas análises DRX;
- * Vitor Santaella Zanuto – Departamento de Física (UEM), pelos espectros de emissão da lâmpada UV.

Sumário

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras.....	iii
Resumo	vi
Abstract	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	4
2.1.1. Aspectos Econômicos	4
2.1.2. Beneficiamento Têxtil.....	4
2.1.3. Lavanderia Industrial de <i>jeans</i>	6
2.2. EFLUENTE TÊXTIL.....	8
2.2.1. Características do Efluente Têxtil.....	8
2.2.2. Corantes Têxteis	9
2.2.3. Impacto Ambiental.....	10
2.2.4. Legislação Ambiental Brasileira.....	12
2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	14
2.3.1. Adsorção.....	15
2.3.2. Coagulação/Floculação	16
2.3.3. Filtração.....	17
2.3.4. Degradação Biológica	17
2.3.5. Degradação Química.....	18
2.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	19
2.4.1. Fundamentos.....	19
2.4.2. Fatores que Afetam a Fotocatálise	22
2.4.2.1. <i>pH do meio reacional</i>	22
2.4.2.2. <i>Concentração de Catalisador</i>	23
2.4.2.3. <i>Radiação</i>	23

2.4.2.4. Agentes Oxidantes.....	25
2.4.2.5. Geometria do Reator.....	25
2.4.3. Cinética das Reações Fotocatalíticas	25
2.5. CATALISADORES	27
2.5.1. Dióxido de Titânio (TiO ₂)	28
2.5.2. Óxido de Zinco (ZnO).....	29
2.5.3. Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅).....	30
2.6. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES	31
2.6.1. Análise Textural.....	31
2.6.2. Difração de raios X (DRX)	35
2.6.3. Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}).....	35
2.6.4. Espectroscopia Fotoacústica.....	36
2.6.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	37
2.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
2.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	38
2.7.1. Eficiência Cinética	38
2.7.2. Eficiência Termodinâmica	39
2.7.3. Redução de DQO.....	39
2.7.4. Mineralização	40
2.7.5. Ecotoxicidade	40
3. OBJETIVOS	42
3.1. OBJETIVO GERAL	42
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
4.1. CATALISADORES	43
4.1.1. Tratamento Térmico dos Catalisadores.....	43
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
4.2.1. Análise Textural.....	44
4.2.2. Difração de raios X (DRX)	44

4.2.3. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}).....	44
4.2.4. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	44
4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	45
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.3. AMOSTRAGEM DO EFLUENTE TÊXTIL	45
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL	45
4.4.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	46
4.4.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	47
4.4.3. pH.....	48
4.4.4. Sulfato (SO_4^{2-})	48
4.4.5. Temperatura.....	49
4.4.6. Turbidez	49
4.4.7. Espectrofotometria UV-Vis.....	49
4.4.8. Nitrogênio Amoniacal (NH_4^+).....	50
4.4.9. Nitrato (NO_3^-)	50
4.4.10. Nitrito (NO_2^-).....	50
4.4.11. Cloreto (Cl^-).....	51
4.5. IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL	51
4.5.1. Unidade de Irradiação Artificial	51
4.5.2. Degradação Fotocatalítica Artificial	52
4.5.2.1. <i>Efeito do pH</i>	52
4.5.2.2. <i>Efeito da Concentração de Catalisador</i>	53
4.5.2.3. <i>Efeito da Mistura dos Óxidos</i>	53
4.6. IRRADIAÇÃO SOLAR.....	53
4.6.1. Unidade de Irradiação Solar	53
4.6.2. Degradação Fotocatalítica Solar	54
4.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	54
4.7.1. Eficiência Termodinâmica	55
4.7.2. Eficiência Cinética	55

4.7.3. Redução de DQO	56
4.7.4. Mineralização	56
4.7.5. Ecotoxicidade - Teste de Toxicidade Aguda - <i>Artemia Salina</i>	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	58
5.1.1. Análise textural.....	58
5.1.2. Difração de raios X	61
5.1.3. Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}).....	62
5.1.4. Espectroscopia Fotoacústica.....	63
5.1.5. Infravermelho (FT-IR)	65
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL	68
5.3. IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL	70
5.3.1. Caracterização da Unidade de Irradiação Artificial.....	70
5.4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA ARTIFICIAL	70
5.4.1. Efeito do pH da Solução.....	70
5.4.2. Efeito da Concentração de Catalisador na Solução	73
5.4.3. Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores: TiO ₂ , ZnO e Nb ₂ O ₅	74
5.4.4. Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores Mistos: TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ e ZnO/Nb ₂ O ₅	82
5.5. IRRADIAÇÃO SOLAR.....	89
5.5.1. Caracterização da Unidade de Irradiação Solar.....	89
5.5.2. Degradação Fotocatalítica Solar	89
6. CONCLUSÃO	97
7. REFERÊNCIAS.....	99
APÊNDICE	110

Lista de Tabelas

Tabela 1. Descrição de alguns processos realizados nas lavanderias industriais.	7
Tabela 2. Diluições das amostras para os bioensaios de ecotoxicidade com <i>Artemia salina</i>	57
Tabela 3. Caracterização textural dos catalisadores.	60
Tabela 4. Ponto de carga zero dos catalisadores.	62
Tabela 5. <i>Band gap</i> e comprimentos de onda dos catalisadores.	64
Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente têxtil de lavanderia industrial de <i>jeans in natura</i> e os limites padrões determinados na legislação ambiental brasileira... 68	
Tabela 7. Valores de absorvância referente aos comprimentos de onda estudados para o efluente têxtil <i>in natura</i>	69
Tabela 8. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorvância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.	76
Tabela 9. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.	78
Tabela 10. Concentração de íons mineralizados ao final de 300 min de irradiação artificial do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L ⁻¹	80
Tabela 11. Concentração letal (LC ₅₀) para o efluente têxtil <i>in natura</i> (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação artificial em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L ⁻¹	81
Tabela 12. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorvância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.	84
Tabela 13. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.	86
Tabela 14. Concentração de íons mineralizados ao final de 300 min de irradiação artificial do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L ⁻¹	87
Tabela 15. Concentração letal (LC ₅₀) para o efluente têxtil <i>in natura</i> (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação artificial em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L ⁻¹	88
Tabela 16. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorvância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação solar.	91
Tabela 17. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação solar.	92

Tabela 18. Concentração de íons mineralizados ao final de 5 h de irradiação solar do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹ 93

Tabela 19. Concentração letal (LC₅₀) para o efluente têxtil *in natura* (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação solar em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹ 95

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma envolvendo as principais etapas do processo de beneficiamento têxtil, as funções e os constituintes.	5
Figura 2. Perfil visual do <i>jeans</i> após alguns processos de lavagens utilizados nas lavanderias industriais.	7
Figura 3. Característica visual do efluente gerado por uma lavanderia industrial de <i>jeans</i> em Maringá/PR. (a) saída do efluente pela unidade de peneiramento e (b) descarte na lagoa de estabilização/equalização.	8
Figura 4. Reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito.	10
Figura 5. Perfil visual de contaminação ambiental por corantes da indústria têxtil.	11
Figura 6. Processos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais.	15
Figura 7. Esquema de um processo fotocatalítico sobre a superfície do TiO_2 . BC: banda de condução. BV: banda de valência. Anatase: fase cristalina.	20
Figura 8. Esquema de formação de espécies oxidativas originadas pela adsorção de H_2O na superfície do TiO_2 irradiado.	21
Figura 9. Representação esquemática da superfície de um óxido.	22
Figura 10. Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.	24
Figura 11. Espectro de absorção do TiO_2 em comparação com o espectro solar.	24
Figura 12. Fases cristalinas do TiO_2 (a) rutilo (b) anatase (c) brookita.	28
Figura 13. Estrutura cristalina do ZnO na forma wurzita.	29
Figura 14. Esquema estrutural do Nb_2O_5 : (a) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, (b) $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, (c) $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$. (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O.	30
Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2	32
Figura 16. Classificação das histereses.	33
Figura 17. Curva analítica obtida para a determinação da concentração de DQO.	48
Figura 18. Curva analítica obtida para a determinação da concentração de íons sulfato.	49
Figura 19. Unidade de irradiação artificial composta por: 1) luz UV artificial; 2) reator fotoquímico contendo efluente têxtil; 3) agitador magnético e 4) ventoinhas.	51
Figura 20. Unidade de irradiação solar composta por: 1) luz solar; 2) reator fotoquímico contendo efluente têxtil; 3) agitador magnético.	54

Figura 21. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os catalisadores: a) Ti-500; b) TiO ₂ -P25; c) Zn-500 e d) Nb-500. Processos: (●) adsorção; (○) dessorção.	58
Figura 22. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os catalisadores: a) Ti/Nb-500 e b) Zn/Nb-500. Processos: (●) adsorção; (○) dessorção.	59
Figura 23. Difratogramas dos catalisadores: (a) Ti-500; (b) TiO ₂ -P25; (c) Zn-500 e (d) Nb-500. Picos: (A) anatase e (R) rutilo.....	61
Figura 24. Espectros de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores.....	63
Figura 25. Espectros de infravermelho na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ , para os catalisadores: (a) Ti-500; (b) TiO ₂ -P25; (c) Zn-500 e (d) Nb-500. Sendo: (-) antes e (-) após fotodegradação.....	65
Figura 26. Micrografia do Ti-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).....	66
Figura 27. Micrografia do TiO ₂ -P25: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).....	67
Figura 28. Micrografia do Zn-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).....	67
Figura 29. Micrografia do Nb-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).....	68
Figura 30. Espectro de absorção UV-Vis do efluente têxtil de lavanderia industrial de <i>jeans in natura</i>	69
Figura 31. (a) Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio (sem bulbo); (b) Espectro de absorção do reator fotoquímico (vidro borossilicato).	70
Figura 32. Porcentagens de redução de absorbância em função do pH do meio para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (a) Ti-500; (b) TiO ₂ -P25; (c) Zn-500; (d) Nb-500, e concentração fixa 0,250 g L ⁻¹ . Comprimentos de onda estudados: (■) 228 nm; (□) 254 nm; (●) 284 nm; (○) 310 nm; (▲) 350 nm; (Δ) 500 nm e (◆) 660 nm.	71
Figura 33. Porcentagens de redução de DQO em função do pH para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (▨) Ti-500; (▩) Zn-500; (▧) Nb-500 e (▦) TiO ₂ -P25, com concentração fixa em 0,250 g L ⁻¹	72
Figura 34. Efeito da concentração de catalisador na constante de velocidade de degradação do efluente têxtil em 660 nm (k): (■) Ti-500; (●) Zn-500; (▲) Nb-500 e (▼)TiO ₂ -P25, em pH 3,0.	73
Figura 35. Porcentagens de redução de DQO em função da concentração de catalisador para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (▨) Ti-500; (▩) Zn-500; (▧) Nb-500 e (▦)TiO ₂ -P25, com pH fixo em 3,0 (pH ótimo).	74
Figura 36. (a) Porcentagens de redução de absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti-500; (□) Zn-500; (●) Nb-500, (○) TiO ₂ -P25 e (▲) Fotólise, em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L ⁻¹	75

Figura 37. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorvância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (Δ) 500 nm em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 77

Figura 38. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação na presença de: (□) Ti-500; (●) Zn-500; (○) Nb-500 e (▲) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 80

Figura 39. Perfil visual do efluente têxtil (a) *in natura* (sem tratamento) e após fotocatalise utilizando: (b) Ti-500; (c) Zn-500; (d) Nb-500 e (e) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 82

Figura 40. (a) Porcentagens de redução de absorvância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti/Nb-500; (□) Zn/Nb-500; (●) Ti-500 e (○) Zn-500 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 83

Figura 41. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorvância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (Δ) 500 nm, em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 84

Figura 42. Diagrama esquemático da heterojunção TiO₂/Nb₂O₅ e a estrutura relativa as bandas de condução e valência. Direções de transferência dos elétrons (e) e das lacunas (h) fotogeradas. 85

Figura 43. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação na presença de: (□) Ti/Nb-500 e (●) Zn/Nb-500 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 88

Figura 44. Espectros diários das intensidades de radiação solar (MJ m⁻²), de 300 a 700 nm. 89

Figura 45. (a) Porcentagem de redução de absorvância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti-500; (□) Zn-500; (●) Nb-500 e (○) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 90

Figura 46. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorvância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (Δ) 500 nm em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 91

Figura 47. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação solar na presença de: (□) Ti-500; (●) Zn-500; (○) Nb-500 e (▲) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 94

Figura 48. Perfil visual do efluente têxtil (a) *in natura* (sem tratamento) e após fotocatalise sob irradiação solar utilizando: (b) Ti-500; (c) Zn-500; (d) Nb-500 e (e) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹. 95

SOUZA, Renata Padilha de. **Fotodegradação Artificial e Solar de Efluente Têxtil: Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅**. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Resumo

A contaminação ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, sendo a contaminação das águas o maior deles. A indústria têxtil constitui uma das maiores fontes de poluição aquática devido à geração de grandes volumes de efluentes. Os efluentes têxteis são altamente coloridos e possuem elevados valores de pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e outros compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Neste trabalho, a fotocatalise heterogênea foi empregada no tratamento do efluente têxtil, proveniente de lavanderia industrial de *jeans*, a fim de reduzir sua carga orgânica tóxica. Foram utilizados os catalisadores TiO₂, TiO₂ P25 (comercial), ZnO e Nb₂O₅, sob irradiação artificial e solar. Os parâmetros investigados, sob irradiação artificial, foram: pH da solução; concentração de catalisador e o efeito da mistura dos óxidos (TiO₂/Nb₂O₅ e ZnO/Nb₂O₅). A partir da condição ótima realizou-se a fotodegradação sob irradiação solar. A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da eficiência cinética (constante de velocidade e tempo de meia vida), termodinâmica (redução de absorvância em: 228, 254, 284, 310, 350, 500 e 660 nm), redução de DQO, mineralização em termos de formação de íons inorgânicos (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻) e redução da toxicidade por meio de bioensaios com *Artemia salina*. Os resultados indicaram que a eficiência cinética e termodinâmica são afetados pelo pH da solução e pela concentração de catalisador. Verificou-se que a degradação fotocatalítica do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador 0,250 g L⁻¹ obteve os melhores resultados, sendo encontrado 95,91%; 87,35%; 86,95% e 59,18% de redução de absorvância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), após 300 min de irradiação artificial, para TiO₂ P25, Nb₂O₅; TiO₂ e ZnO, respectivamente. O ZnO apresentou a menor velocidade de degradação, tanto sob luz artificial quanto sob luz solar. A mistura ZnO/Nb₂O₅ melhorou significativamente a fotoatividade do ZnO, obtendo cerca de 27% de aumento na redução de DQO. TiO₂ e Nb₂O₅ foram responsáveis pela redução de aproximadamente 70 e 66% de DQO sob luz artificial e 68 e 60% sob luz solar, respectivamente. A atividade fotocatalítica foi muito próxima à do TiO₂ P25, fato confirmado pela eficiência na redução de DQO, absorvância e formação de íons inorgânicos, devido a isso, Nb₂O₅ torna-se uma alternativa promissora em substituição ao TiO₂ P25 comercial. Os bioensaios com *Artemia salina* confirmaram a eficácia do tratamento, indicando que após a fotodegradação houve expressiva diminuição dos compostos tóxicos no efluente, levando a uma redução da toxicidade de 27,59% (*in natura*) para 77,52% e 131,95% na presença de Nb₂O₅ sob irradiação artificial e solar, respectivamente. A fotocatalise reduziu a toxicidade do efluente por até 5 vezes, indicando que os intermediários e produtos formados não apresentaram-se tóxicos.

Palavras-chave: Efluente têxtil, fotodegradação, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅ e mineralização.

SOUZA, Renata Padilla de. **Artificial and Solar Photodegradation of Textile Effluent: Assessment of Photocatalytic Activity of Catalysts TiO₂, ZnO and Nb₂O₅.** Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Abstract

Environmental contamination has been pointed as one of the greatest problem of modern society, being the contamination of waters the biggest one. The textile industry is a major source of water pollution due to the generation of large volumes of wastewater. Textile effluents are highly colored and have high values of pH, biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and other toxic chemicals to humans and the environment. In this work, heterogeneous photocatalysis was employed in the treatment of textile effluent from industrial laundry of jeans, in order to reduce their toxic organic load. The TiO₂, TiO₂ P25 (commercial), ZnO and Nb₂O₅ catalysts under artificial and solar irradiation were used. The parameters investigated under artificial irradiation, were: solution pH; catalyst concentration and the effect of mixed oxides (TiO₂/Nb₂O₅ e ZnO/Nb₂O₅). From the optimal condition was performed the photodegradation under solar irradiation. The photocatalytic activity was evaluated by means of the kinetic efficiency (rate constant and half-life time), thermodynamic (decrease in absorbance: 228, 254, 284, 310, 350, 500 and 660 nm), reduction of COD, mineralization in terms of inorganic ions formation (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻) and toxicity reduction through bioassays with *Artemia salina*. The results indicated that kinetic and thermodynamic efficiency are affected by solution pH and catalyst concentration. It was found that the photocatalytic degradation of textile effluent at pH 3.0 and catalyst concentration of 0.250 g L⁻¹ gave the best results, being found 95.91%; 87.35%; 86.95% and 59.18% of absorbance reduction at 660 nm (λ_{max}), after 300 min of artificial irradiation, for P25 TiO₂, Nb₂O₅; TiO₂ and ZnO, respectively. ZnO showed the lowest degradation rate, both under artificial light as in sunlight. The ZnO/Nb₂O₅ mixed significantly improved the photoactivity of ZnO, yielding approximately 27% of increase in the COD reduction. TiO₂ and Nb₂O₅ were responsible for the reduction of approximately 70 and 66% of COD under artificial light and, 68 and 60% under sunlight, respectively. The photocatalytic activity was very close to TiO₂ P25, confirmed by the efficiency in COD reduction, absorbance and inorganic ions formation, due to this, Nb₂O₅ becomes a promising alternative to replace the commercial TiO₂ P25. The *Artemia salina* bioassays confirmed the efficacy of the treatment indicating that after the photodegradation there was a significant decrease of toxic compounds in wastewater, leading to a reduction in toxicity of 27.59% (*in natura*) to 77.52% and 131.95% in the presence of Nb₂O₅ under artificial and solar irradiation, respectively. The photocatalysis reduced the effluent toxicity up to 5 times, indicating that the intermediate and products formed showed no toxic.

Keywords: Textile effluent, photodegradation, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅ and mineralization.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a contaminação ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, sendo a contaminação de fontes naturais de água o maior deles, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (COLPINI *et al.*, 2014).

Dentre os processos industriais responsáveis pela geração de grandes volumes de efluentes destacam-se os do setor têxtil, que apresenta um amplo parque industrial distribuído por todo Brasil. As regiões norte e noroeste do Paraná constituem o segundo maior pólo têxtil do país, o chamado “corredor da moda”, que envolve principalmente as cidades de Londrina, Apucarana, Maringá e Cianorte (ABIT, 2014; CAMARA *et al.*, 2006).

A indústria têxtil consome quantidade considerável de água durante os processos de tingimento, lavagem e acabamento de tecidos, bem como uma grande diversidade e quantidade de produtos químicos, entre eles destacam-se os corantes, os auxiliares de processo e os produtos de acabamento (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; DUARTE *et al.*, 2013).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido a baixa fixação dos corantes às fibras, além de possuírem elevados valores de pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e outros compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Adicionalmente, contêm diferentes tipos de corantes que, em virtude da elevada massa molecular e estruturas complexas, apresentam biodegradabilidade muito baixa (VERMA *et al.*, 2012).

Os corantes têxteis ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; DUARTE *et al.*, 2013; VERMA *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2009). Normalmente são solúveis em água sendo facilmente visíveis, mesmo em pequenas quantidades, o que constitui um sério problema de poluição quando despejado sem tratamento prévio em corpos d’água (DUARTE *et al.*, 2013), provocando além da interferência estética, alterações em ciclos biológicos da biota aquática (VERMA *et al.*, 2012).

Devido a esses fatores, os efluentes têxteis são classificados como um dos efluentes mais poluentes entre todos os setores industriais (GÜMÜS e AKBAL, 2011). Sendo assim, a

pesquisa por um meio de tratamento e/ou disposição desse resíduo de maneira a torná-lo não poluente é uma séria preocupação para os países produtores de têxteis.

As técnicas de tratamento utilizadas na maioria das indústrias têxteis são baseadas em métodos físico-químicos e biológicos. Em geral, inúmeras são as pesquisas fundamentadas nesses processos, tais como: coagulação/floculação (de SOUZA *et al.*, 2014; COUTO JUNIOR *et al.*, 2013; SURESH *et al.*, 2013; VERMA *et al.*, 2012), eletrocoagulação (KHANDEGAR e SAROHA, 2013), adsorção em carvão ativado (ALJEBOREE *et al.*, 2014; PEZOTI JUNIOR, *et al.*, 2014; BELAID *et al.*, 2013; VARGAS *et al.*, 2011; AHMAD e HAMEED, 2010), coagulação/floculação/adsorção (FURLAN *et al.*, 2010), osmose reversa, filtração por membrana (LIU *et al.*, 2011; FORGACS *et al.*, 2004), entre outros. Apesar de apresentarem certa eficiência na remoção de material particulado, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se ineficiente, além de serem processos não destrutíveis, apenas transferem o contaminante orgânico da fase líquida para a fase sólida, o que acarreta em um volume de sólido final contaminado (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; GÜMÜS E AKBAL, 2011; KRISHNAKUMAR e SWAMINATHAN, 2011; DANESHVAR *et al.*, 2004).

Nesta perspectiva, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método de tratamento limpo e promissor para a descontaminação de efluentes industriais, pois possui a vantagem de não produzir resíduos sólidos, apresentar alta eficiência na decomposição de materiais orgânicos recalcitrantes, promovendo a total mineralização (ANDRADE *et al.*, 2014; COLPINI *et al.*, 2014; GÜMÜS e AKBAL, 2011), além de possuir uma aplicabilidade ampla e ser considerada uma técnica relativamente barata (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008). Devido a isso, a fotocatalise heterogênea é considerada uma tecnologia “verde” importante para a aplicação na purificação de águas (PRADO *et al.*, 2008).

A fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um óxido semicondutor por luz solar ou artificial, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ altamente oxidantes que reagem com compostos orgânicos, podendo mineralizá-los. Este processo pode ser ainda mais promissor e ambientalmente viável e sustentável, se a ativação do catalisador for realizada a partir de fonte natural de irradiação (MALATO *et al.*, 2009).

O dióxido de titânio (TiO_2) está entre os catalisadores mais estudados na fotocatalise devido à sua alta atividade fotocatalítica, não toxicidade e estabilidade química (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Muitos estudos têm sido relatados na literatura, utilizando o TiO_2 para o

tratamento de águas residuais da indústria têxtil (GÜMÜS E AKBAL, 2011; GARCIA *et al.*, 2009; COLPINI *et al.*, 2008; ALINSAFI *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2007; HABIBI *et al.*, 2005; PRIETO *et al.*, 2005; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

No entanto, o uso disseminado do TiO_2 por outros setores industriais, entre eles a indústria cosmética, pode torná-lo economicamente inviável para operações de tratamento de água em grande escala (DANESHVAR *et al.*, 2004). Além disso, o TiO_2 P25, catalisador mais utilizado comercialmente, apresenta-se na forma de nanopartículas, dificultando o processo de separação e reutilização do mesmo. Portanto, o estudo de novas alternativas catalíticas, que atendam economicamente e eficientemente essa demanda, faz-se necessária.

O óxido de zinco (ZnO) também apresenta-se como um dos fotocatalisadores mais extensivamente investigados. Pesquisas relatam que o ZnO tem degradado eficientemente corantes têxteis (KRISHNAKUMAR e SWAMINATHAN, 2011; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2005; DANESHVAR *et al.*, 2004; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

A aplicação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como catalisador para fotodegradação de corantes da indústria têxtil tem sido pouco relatada na literatura (PRADO *et al.*, 2008; SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2002; SILVA *et al.*, 2002). O Nb_2O_5 possui semicondutividade semelhante ao TiO_2 , além de apresentar boa estabilidade química, não toxicidade e disponibilidade comercial. Portanto, Nb_2O_5 pode vir a ser um fotocatalisador promissor em substituição ao TiO_2 e até mesmo ao ZnO .

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a degradação fotocatalítica artificial e solar do efluente têxtil de lavanderia industrial de *jeans*, por meio da avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 com granulometria favorável a separação, em alternativa ao TiO_2 P25 comercial, contribuindo desta forma, para um desenvolvimento sustentável e economicamente viável para aplicação industrial, mantendo-se a atividade fotocatalítica semelhante ao TiO_2 P25 comercial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL

2.1.1. Aspectos Econômicos

A indústria têxtil e de confecção brasileira tem contribuído substancialmente para o crescimento econômico e social do país, e pode ser comparada aos melhores e maiores produtores mundiais.

Atualmente, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o Brasil possui o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo, com mais de 30 mil empresas distribuídas por todo o país, gerando 8 milhões de empregos diretos e indiretos, sendo classificado como o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (ABIT, 2014).

No Paraná, as regiões norte e noroeste constituem o segundo maior pólo têxtil do país, o chamado “corredor da moda”, que envolve principalmente as cidades de Londrina, Apucarana, Maringá e Cianorte (ABIT, 2014; CAMARA *et al.*, 2006).

Em 2013, o Brasil foi responsável pelo faturamento de US\$ 53 bilhões e uma produção média de confecção de 9,8 bilhões de peças, ocupando o quinto lugar dentre os países produtores de têxteis, sendo o segundo maior produtor e o terceiro maior consumidor de denim¹ do mundo (ABIT, 2014).

2.1.2. Beneficiamento Têxtil

O processo de beneficiamento têxtil ocorre depois da produção do material têxtil (malha, tecido, peça confeccionada, etc.) e se caracteriza como a etapa de adição de cor e acabamento ao produto, de acordo com as especificações técnicas exigidas pelo fabricante. Consiste, basicamente, das seguintes etapas: desengomagem, lavagem, alvejamento (ou branqueamento), mercerização, tingimento, estamparia e acabamento. A Figura 1 apresenta

¹ Denim: é um tecido de algodão em que somente os fios do *urdume* (fios com orientação longitudinal) são tingidos com corante índigo. É a matéria prima para a fabricação de *jeans*.

um fluxograma envolvendo as principais etapas do processo de beneficiamento têxtil, bem como as suas funções e os seus constituintes.

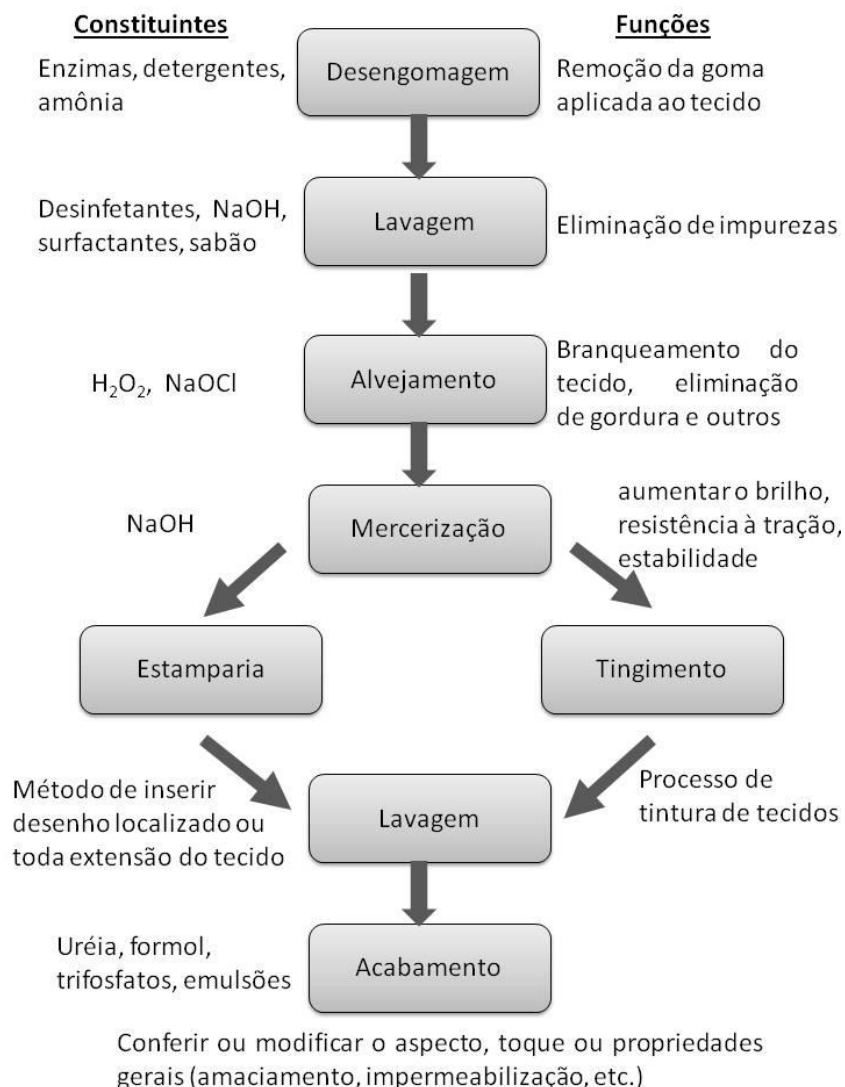


Figura 1. Fluxograma envolvendo as principais etapas do processo de beneficiamento têxtil, as funções e os constituintes.

Fonte: Adaptado de VERMA *et al.*, 2012.

Durante esses processos ocorre a emissão de poluentes sólidos, gasosos e líquidos, porém, as emissões líquidas são as mais preocupantes, pois são produzidas em maior volume (GARCIA, 2006). Além disso, ocorre a utilização de uma variedade de produtos químicos, entre eles, enzimas, corantes, ácidos, bases, sais, surfactantes, amaciantes, etc., em que, após cumprirem a sua função, são eliminados conferindo ao efluente caráter extremamente tóxico e com carga orgânica elevada (VERMA *et al.*, 2012).

2.1.3. Lavanderia Industrial de *jeans*

As lavanderias industriais são centros especializados no beneficiamento das peças *jeans*, já que após a confecção de peças em denim é necessário a aplicação de tratamentos que valorizem sua aparência além de melhorar sua utilidade e durabilidade, dando origem ao *jeans*. Em princípio, as lavanderias industriais desenvolviam apenas processos de desengomagem e amaciamento do *jeans*, que os tornavam menos rústicos e mais confortáveis (BRITO, 2013).

Todavia, com a evolução e dinamismo do mercado da moda nas últimas décadas, foram criadas novas tendências de cores, texturas e tonalidades, fazendo com que as lavanderias industriais passassem a realizar processos cada vez mais complexos, como: bigode, *dirty wash*, *stone wash*, etc., para diferenciar as peças confeccionadas em denim, tais inovações passaram a fazer do *jeans* tradicional peças mais sofisticadas e despojadas (RIBEIRO, 2010).

Em estudo realizado pelo Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI), especializado no setor têxtil e confecção, apontou que no segmento de vestuário o *jeanswear* foi o artigo mais produzido no Brasil nos últimos anos. Para se ter uma dimensão da representatividade desse segmento no setor de confecções, em 2012 foram produzidas 349,8 milhões de peças em *jeans*, representando um crescimento de 27% quando comparado a 2008 (IEMI, 2014).

As lavanderias industriais, portanto, possuem outras finalidades, além de desengomar e amaciar o *jeans*, descarregando o corante do artigo, elas precisam desgastar parcial ou totalmente o produto, para alcançar os objetivos da moda. Geralmente, os métodos de desgaste usados podem ser físicos, químicos ou a combinação de ambos. O desgaste físico do produto envolve o atrito do tecido com pedras, lixamento da peça, jato de areia ou processo utilizando esmeril. O desgaste químico consiste em submeter o *jeans* a lavagens com produtos químicos por meio de banhos de imersão (BRITO, 2013).

O processo de lavanderia mais conhecido é a estonagem ou *stone washed*, realizado com a utilização de pedras de argila expandida e hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio (RIBEIRO, 2010). A Tabela 1 apresenta a descrição de alguns dos inúmeros processos realizados nas lavanderias industriais.

Tabela 1. Descrição de alguns processos realizados nas lavanderias industriais.

Processos	Lavagens
Bigode	Efeito que simula marcações do tempo nas regiões que sofrem maior desgaste, feitas manualmente com o uso de lixas.
Destroyed	Lavagem parecida com a estonagem, porém utilizam enzimas que corroem a fibra, deixando um aspecto destruído.
Dirty washed	Lavagem imitando roupa suja, através de oxidação com produto adequado para este efeito, ou apenas sem alvejamento.
Stone washed	Envelhecimento ou desbotamento com pedras ou enzimas com vários níveis de aplicação.
Tie dye	Manchados obtidos através de oxidantes, amarrações, etc.

Fonte: Adaptado de RIBEIRO, 2010.

A Figura 2 apresenta o perfil visual do *jeans* resultante de alguns processos de lavagens que são aplicados nas lavanderias industriais.

**Figura 2.** Perfil visual do *jeans* após alguns processos de lavagens utilizados nas lavanderias industriais.

Os processos das lavanderias industriais requerem elevadas quantidades de água e produtos químicos para as diversas operações de lavagem, branqueamento, tingimento e acabamento (PORTO e SCHOENHALS, 2013). Sendo assim, devido a sua relevância social e

econômica aliada com seu potencial poluidor, o interesse dos pesquisadores na remediação dos resíduos das lavanderias vem crescendo.

2.2. EFLUENTE TÊXTIL

2.2.1. Características do Efluente Têxtil

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento, além de possuírem elevados valores de pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO)², demanda química de oxigênio (DQO)³, turbidez, concentração de sais, sólidos suspensos e compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Além disso, os corantes têxteis ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; DUARTE *et al.*, 2013; VERMA *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2009).

A Figura 3 apresenta a característica visual do efluente abordado no presente trabalho, gerado por uma lavanderia industrial de *jeans*, localizada na região da cidade de Maringá/PR.



Figura 3. Característica visual do efluente gerado por uma lavanderia industrial de *jeans* em Maringá/PR. (a) saída do efluente pela unidade de peneiramento e (b) descarte na lagoa de estabilização/equalização.

Fonte: FREITAS, 2014.

² Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): é a quantidade de oxigênio necessária para o processo de oxidação biológica (microorganismos) e química da matéria orgânica de um despejo (CAVALCANTI, 2012).

³ Demanda Química de Oxigênio (DQO): é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica total (não apenas a parcela biodegradável ou parcialmente biodegradável) de um despejo (CAVALCANTI, 2012).

As águas residuais das indústrias têxteis contêm diferentes tipos de corantes que, em virtude da elevada massa molecular e estruturas complexas, apresentam biodegradabilidade⁴ muito baixa, conferindo elevada toxicidade para organismos aquáticos (VERMA *et al.*, 2012).

Normalmente, as indústrias geram entre 200-350 m³ de efluentes líquidos por tonelada de produto acabado, sendo que a composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as características do processo produtivo envolvido, tais como, composição do artigo, equipamentos, tecnologia utilizada e insumos consumidos (corantes e outros agentes químicos), os quais agregam aos efluentes características específicas que dificultam o estabelecimento de tratamento mais adequado (VERMA *et al.*, 2012).

2.2.2. Corantes Têxteis

Os corantes são compostos orgânicos que apresentam duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Os grupos cromóforos são caracterizados pela presença de grupos insaturados na estrutura da molécula, os quais consistem de ligações duplas e triplas, como $-C=C-$, $-N=N-$, $-C\equiv N$. Os grupos funcionais que são responsáveis pelo aumento da intensidade da cor e da afinidade com as fibras, caracterizam-se pela presença de $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ (COLPINI *et al.*, 2008; KUNZ *et al.*, 2002).

Existem várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como: ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado em nível mundial, devido à capacidade dos seus grupos reativos ligarem-se as fibras têxteis por ligações covalentes facilitando a interação dos corantes com as fibras, aumentando a taxa de fixação e reduzindo o consumo de energia (COLPINI *et al.*, 2008; KUNZ *et al.*, 2002).

O índigo *blue* é o corante mais utilizado no tingimento de fios de algodão empregados na manufatura do tecido para confecção do *jeans*. É classificado quanto a sua fixação à fibra como corante à cuba. A característica química deste composto é a presença do grupo cetônico em seu cromóforo ($C=O$), que é insolúvel em água, porém, na forma reduzida ($C-O^-$) torna-se solúvel e o corante passa a ter afinidade química pela fibra celulósica. Na indústria têxtil, o

⁴ Biodegradabilidade: processo natural de decomposição dos materiais orgânicos pelas bactérias. As bactérias estão presentes em grande número no tratamento de águas residuais, no solo e nos cursos d'água e desenvolvem-se através da decomposição dos produtos químicos em compostos mais simples, nutrientes e água (SPERLING, 1996).

índigo é reduzido pelo ditionito de sódio, em meio alcalino, para a forma leucoíndigo, substância solúvel que possui afinidade com a fibra celulósica (Figura 4). Esta substância apresenta tonalidade mais clara que o corante original, entretanto, após passar pelo processo de oxidação com ar ou oxidante forte (geralmente peróxido de hidrogênio), regenera-se à forma original conferindo a fibra coloração azul escuro (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005).

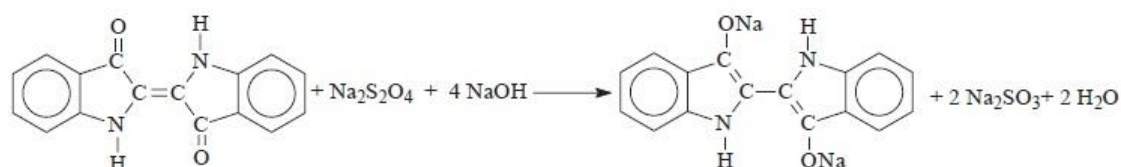


Figura 4. Reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito.

Fonte: PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005.

2.2.3. Impacto Ambiental

Normalmente, a utilização de técnicas de tratamentos inadequadas, faz com que grande parte dos corantes presentes nos efluentes seja descartada no meio ambiente. Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, a descarga de espécies químicas pode ser transformada em compostos nocivos via processos naturais (PALÁCIO, 2009).

De modo geral, esses efluentes são considerados de alto potencial de toxicidade para o meio aquático, visto que além de causarem a eutrofização⁵ das águas, alteram a DBO e a quantidade de oxigênio dissolvido (OD)⁶, podendo sob condições anaeróbias reagir com outros compostos presentes no meio, levando a formação de aminas aromáticas, que por sua vez, são mais tóxicas do que o corante contido no efluente (MAHMOUD *et al.* 2007).

Além disso, os corantes normalmente são solúveis em água sendo facilmente visíveis, mesmo em pequenas quantidades, o que constitui um sério problema de poluição quando

⁵ Eutrofização: é um fenômeno indesejável causado pelo acúmulo de nutrientes como N e P, fazendo com que se proliferem bactérias, plâncton e algas, muitas delas tóxicas que, ao morrerem causam gosto e odores desagradáveis, além de consumirem oxigênio dissolvido promovendo a mortalidade de peixes (SPERLING, 1996).

⁶ Oxigênio dissolvido (OD): é essencial para os organismos aeróbicos (que vivem na presença de oxigênio). Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem o uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução da sua concentração no meio. É o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição e o grau de autodepuração em cursos d'água (SPERLING, 1996).

despejado sem qualquer tratamento em corpos d'água (DUARTE *et al.*, 2013), causando além da interferência estética, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente as atividades fotossintetizantes da biota aquática (VERMA *et al.*, 2012), promovendo a redução dos fótons de luz que penetram no corpo receptor de água. Adicionalmente, os corantes são de origem sintética e apresentam estrutura aromática tornando-os estáveis e de difícil degradação (ROSOLEN *et al.* 2004) .

O descarte desses efluentes não tratados ou tratados inadequadamente pode também provocar a formação de espumas nos corpos hídricos, limitando a transferência de oxigênio através da superfície dos rios e como consequência, afeta a capacidade de autodepuração⁷ dos mesmos (RIBEIRO, 2010).

A Figura 5 apresenta o perfil visual de contaminação ambiental por corantes da indústria têxtil lançados sem tratamento em fontes naturais de águas.



Figura 5. Perfil visual de contaminação ambiental por corantes da indústria têxtil.
Fonte: MITTER, 2014.

No Brasil, pesquisadores da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) avaliaram a toxicidade de vários despejos industriais e constataram que os efluentes têxteis estavam entre os mais tóxicos. No Estado de São Paulo, a Secretaria do Meio Ambiente (SMA) editou a Resolução nº 3/2000 sobre a utilização do parâmetro Toxicidade aguda e crônica, no controle da poluição industrial. Com isso, as indústrias têxteis foram obrigadas a investir na prevenção da poluição, implantando programas para a redução do

⁷ Autodepuração: é um processo natural, no qual cargas poluidoras, de origem orgânica, lançadas em um corpo d'água são neutralizadas. Trata-se de um fenômeno de sucessão ecológica, em que o restabelecimento do equilíbrio no meio aquático, ou seja, a busca pelo estágio inicial, antes do lançamento de efluentes, é realizada por mecanismos essencialmente naturais (SPERLING, 1996).

consumo de água e energia, minimização de resíduos, bem como na produção limpa, visando reduzir os impactos ambientais do processo produtivo (PALÁCIO, 2009).

Devido a esses fatores, os efluentes têxteis são classificados como um dos efluentes mais poluentes entre todos os setores industriais (GÜMÜS e AKBAL, 2011), tornando-se um grande problema para as indústrias têxteis, entre elas, as lavanderias industriais, principalmente devido à elevada DQO e coloração, necessitando de uma remediação correta que não traga prejuízos ambientais.

Sendo assim, pesquisas que envolvam o tratamento e/ou disposição desse efluente de maneira a torná-lo não poluente é uma séria preocupação para os países produtores de têxteis.

2.2.4. Legislação Ambiental Brasileira

As exigências de cuidado com a água são dirigidas por meio de regulamentação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em nível federal, e dos órgãos responsáveis, em nível estadual e municipal.

O CONAMA por meio da Resolução nº 357/2005, dispõe sobre a classificação e enquadramento dos corpos d'água e diretrizes ambientais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. A Resolução nº 430/2011, foi criada para complementar e alterar parcialmente a Resolução nº 357/2005 do CONAMA sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

De acordo com o Artigo 3º da respectiva Resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

“Art. 3º, Parágrafo Único: O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica: I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor”.

O Artigo 16 da Seção II “Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes” apresenta que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) Temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura;
- c) Materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- e) Até 20 mg L⁻¹ de óleos minerais e até 50 mg L⁻¹ de óleos vegetais e gorduras animais;
- f) Ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20 °C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

O CONAMA não estabelece um padrão de cor para o lançamento de efluentes, porém a Resolução nº 357/2005 relata que os despejos não devem causar modificações no corpo hídrico receptor, portanto, na ausência destes limites devem ser seguidos os padrões estabelecidos de acordo com a classe do corpo receptor. A maioria dos rios do noroeste do Paraná são classificados como água doce de classe 2, sendo assim, o órgão estabelece que a cor não deve ser superior a 75 mg PtCo L⁻¹ e turbidez até 100 NTU. Além disso, estabelece padrões de lançamento para parâmetros inorgânicos (valores máximos):

- a) Cloreto total = 250 mg L^{-1} ;
- b) Nitrato = $10,0 \text{ mg L}^{-1}$;
- c) Nitrito = $1,0 \text{ mg L}^{-1}$;
- d) Nitrogênio amoniacal total =
 - $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ para $\text{pH} \leq 7,5$;
 - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$;
 - $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$;
 - $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para $\text{pH} > 8,5$;
- e) Sulfato total = 250 mg L^{-1} .

Por meio da Resolução nº 70/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), Anexo 7, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais, dispõe sobre os parâmetros $\text{DBO}_{5, 20^\circ\text{C}}$, DQO e outros inerentes à atividade ou empreendimento que deverão ser atendidos. Para a atividade de tinturaria, têxteis e lavanderia industrial, os limites máximos para o lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores são:

- a) $\text{DBO}_{5, 20^\circ\text{C}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$;
- b) $\text{DQO} = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Atualmente, trabalhos científicos sobre a remediação de efluentes têxteis têm sido extensivamente propostos por diversos pesquisadores, uma vez que se trata de um resíduo muito monitorado pelas agências fiscalizadoras, devido às suas características físico-químicas. A Figura 6 esquematiza, de maneira geral, os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais.

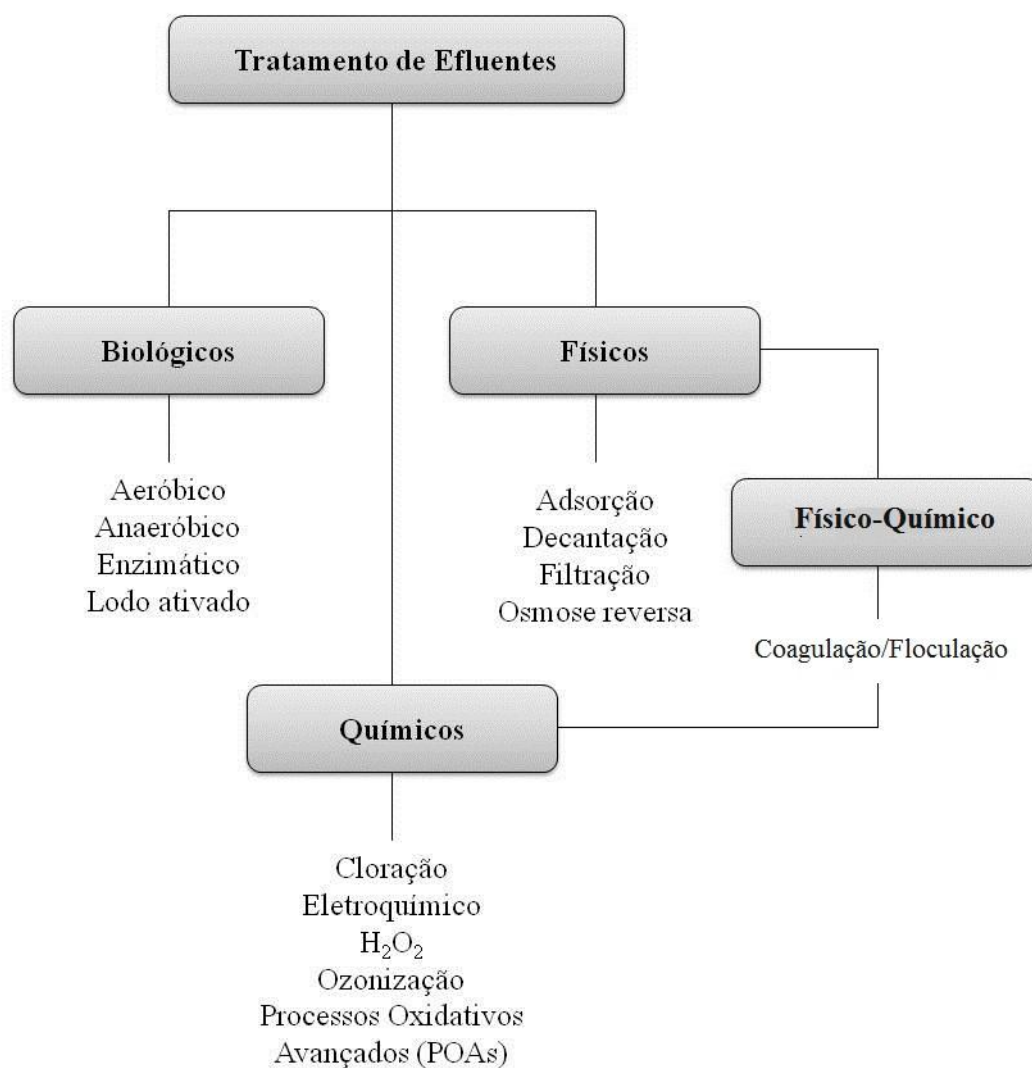


Figura 6. Processos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais.
Fonte: Adaptado de PALÁCIO, 2009.

As técnicas mais comuns de tratamento são: adsorção, decantação, filtração e degradações biológica e química. No entanto, os processos utilizados na maioria das indústrias têxteis são baseados em métodos físico-químicos e biológicos. A seguir, serão abordados alguns desses processos.

2.3.1. Adsorção

A adsorção consiste em um processo físico, em que a remoção de substâncias ocorre por meio de transferência de fase (ADINEW, 2012). Podem ser utilizados diversos tipos de suportes inorgânicos ou orgânicos (FORGACS *et al.*, 2004), sendo o carvão ativado, o

material mais utilizado. Pesquisas relatam alta eficiência na adsorção de corantes da indústria têxtil em carvão ativado (ALJEBOREE *et al.*, 2014; PEZOTI JUNIOR, *et al.*, 2014; BELAID *et al.*, 2013; VARGAS *et al.*, 2011; AHMAD e HAMEED, 2010). No entanto, apesar de ser um processo economicamente viável, o carvão ativado apresenta estrutura predominantemente microporosa, comprometendo a regeneração das superfícies, a adsorção de moléculas de corantes mais volumosas e a eliminação das mesmas, além do que, os compostos contaminantes não são degradados ou eliminados, ocorrendo apenas transferência para uma nova fase (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; GÜMÜS E AKBAL, 2011; ROBINSON *et al.*, 2001).

2.3.2. Coagulação/Floculação

A técnica de coagulação/floculação baseia-se em um processo físico e químico, em que as partículas em suspensão são desestabilizadas por um agente químico (geralmente sulfato de alumínio ou cloreto férrico), promovendo a neutralização das cargas e aglomeração das partículas, formando-se flocos que podem ser separados por decantação ou filtração.

Em geral, inúmeras são as pesquisas fundamentadas nesse processo aplicadas no tratamento de corantes e resíduos têxteis (DE SOUZA *et al.*, 2014; COUTO JUNIOR *et al.*, 2013; SURESH *et al.*, 2013; METHA, 2012; VERMA *et al.*, 2012; KHOUNI *et al.*, 2011). Adicionalmente, tem-se a combinação do processo de coagulação/floculação com outros métodos, a fim de atingir o nível adequado de remoção de cor, tais como: eletrocoagulação (KHANDEGAR e SAROHA, 2013), coagulação/floculação/adsorção (FURLAN *et al.*, 2010) e etc.

Apesar dos processos físico-químicos apresentarem certa eficiência na remoção de material particulado, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se ineficiente, além de serem processos não destrutíveis, apenas transferem o contaminante orgânico da fase líquida para a fase sólida, o que acarreta em um volume de sólido final contaminado, que ainda exige uma solução (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; GÜMÜS E AKBAL, 2011; KRISHNAKUMAR e SWAMINATHAN, 2011; DANESHVAR *et al.*, 2004).

2.3.3. Filtração

As técnicas de filtração como a ultrafiltração (MARCUCCI *et al.*, 2001), a nanofiltração (ONG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2011; KHOUNI *et al.*, 2011) e a osmose reversa (LIU *et al.*, 2011; FORGACS *et al.*, 2004) se mostram altamente eficazes alcançando nível excepcional da qualidade da água, inclusive para reaproveitamento, porém as membranas utilizadas para este tipo de processo são extremamente caras (ROBINSON *et al.*, 2001), além de saturarem rapidamente com a alta concentração de corantes e outros produtos presentes nos efluentes têxteis (KHOUNI *et al.*, 2011).

2.3.4. Degradação Biológica

A degradação biológica (ou biodegradação) utiliza microorganismos, tais como bactérias, leveduras, algas e fungos, que são capazes degradar compostos orgânicos mineralizando-os (ADINEW, 2012). Estes processos podem ser aeróbicos, onde o principal produto de mineralização é o dióxido de carbono (BUITRÓN *et al.*, 2004) ou anaeróbicos onde o metano é o produto final (RAZO-FLORES *et al.*, 1997). No entanto, o processo requer um tempo longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos (NOGUEIRA E JARDIM, 1998), além de apresentarem sensibilidade a luz e a temperatura que são fatores limitantes da técnica (ADINEW, 2012).

No caso de efluentes têxteis, esta técnica apresenta outras deficiências além do tempo de tratamento, pois conta com a presença de grande número de compostos aromáticos recalcitrantes, que são uma forma de carbono orgânico não disponível para alimentação dos microorganismos, tornando o processo de mineralização incompleto, formando grande quantidade de intermediários indesejáveis (ADINEW, 2012; ROBINSON *et al.*, 2001), além do que, a maioria dos corantes sintéticos são altamente resistentes ao ataque microbiológico (FORGACS *et al.*, 2004). Adicionalmente, tem-se a geração de grandes volumes de lodo contaminado, que necessita de disposição final adequada.

2.3.5. Degradação Química

Entre as técnicas de degradação química, os chamados processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente utilizados no tratamento de águas e resíduos industriais para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como para melhorar a biodegradabilidade dos efluentes (RIZZO *et al.*, 2011). Além disso, vêm atraindo grande interesse na descontaminação ambiental por serem sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA E JARDIM, 1998).

Os POAs são processos baseados na geração do radical altamente oxidante que corresponde ao radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie química extremamente reativa ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$) (GÜMÜS e AKBAL, 2011). Este radical é não seletivo e promove a oxidação e a mineralização de uma variedade de compostos orgânicos recalcitrantes em solução, dando origem a CO_2 e íons inorgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MALATO *et al.*, 2009; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, semicondutores, como dióxido de titânio, óxido de zinco, íons (reações Fenton) e ainda a associação de alguns deles na presença de luz ultravioleta, visível e luz solar (GARCIA *et al.*, 2009; DANESHVAR *et al.*, 2004; NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

Nos últimos anos, vários processos de oxidação avançada (POAs) têm sido propostos como alternativa eficaz para superar o desafio pela busca de tratamentos mais limpos para a descontaminação de efluentes industriais.

Entre esses processos, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método muito promissor, pois de acordo com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2014; COLPINI *et al.*, 2014; GÜMÜS E AKBAL, 2011; SANTANA e FERNANDES-MACHADO *et al.*, 2002), possui as seguintes vantagens:

- são processos destrutíveis;
- não produzem resíduos sólidos;
- ocorrem em temperatura ambiente;

- possuem alta eficiência na decomposição de materiais orgânicos recalcitrantes, podendo levar a total mineralização a CO₂, H₂O e outras pequenas moléculas inorgânicas;
- são processos não seletivos, com capacidade de degradar inúmeros compostos persistentes e tóxicos e;
- são relativamente baratos, pois os catalisadores são baratos quando comparados a outros reagentes, além do que, em princípio, podem ser reutilizados.

Devido a isso, a fotocatalise heterogênea é considerada uma tecnologia “verde” importante para a aplicação na purificação de águas (PRADO *et al.*, 2008).

2.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sido motivo de inúmeros estudos aplicados à degradação de efluentes tóxicos e tem mostrado bons resultados na remoção de uma infinidade de contaminantes presentes em águas residuárias.

2.4.1. Fundamentos

O termo fotocatalise é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997) como “mudança na velocidade de uma reação química ou seu início, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvido na transformação química”.

Generalizando, um processo de catálise heterogênea ocorre em cinco etapas independentes (HERRMANN, 1999):

1. Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície do catalisador;
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção do(s) produto(s);
5. Saída dos produtos da região interfacial.

A reação fotocatalítica ocorre na terceira etapa do processo (reação na fase adsorvida). A única diferença entre a catálise convencional e a fotocatalise é o modo de ativação do catalisador em que a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica, conforme é demonstrado na Figura 7.

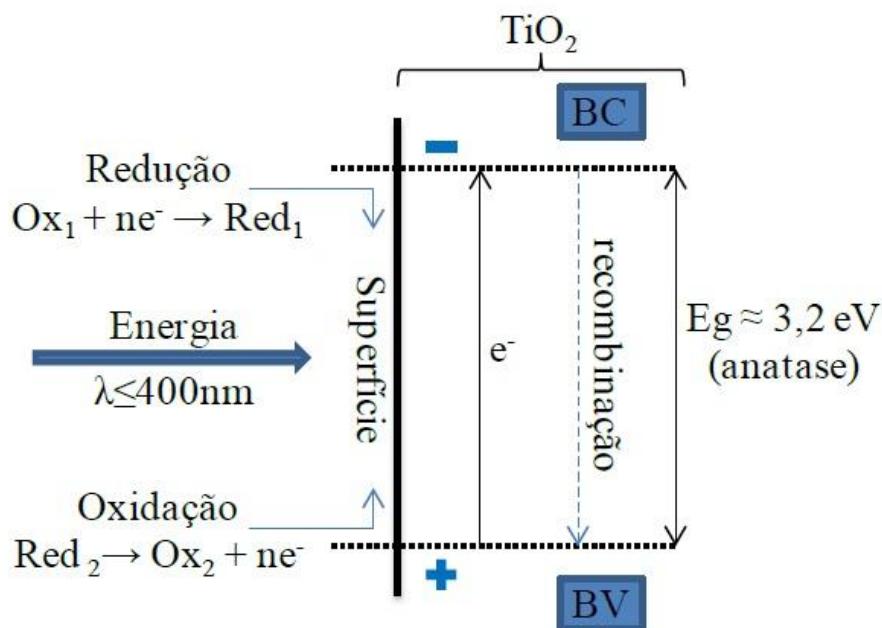


Figura 7. Esquema de um processo fotocatalítico sobre a superfície do TiO_2 . BC: banda de condução. BV: banda de valência. Anatase: fase cristalina.
Fonte: Adaptado de HERRMANN, 1999.

Quando um semicondutor é submetido a uma radiação cuja energia seja igual ou superior à sua energia de *band gap* E_g ($h\nu > E_g$), ocorre a absorção dos fótons e a criação de pares elétron-lacuna, que se dissociam em elétrons livres na banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas na banda de valência (h^+_{BV}) com potencial suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas (HERRMANN, 1999; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estes radicais são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo mineralizá-los.

As reações que ocorrem na superfície do catalisador podem ser esquematizadas conforme Figura 8.

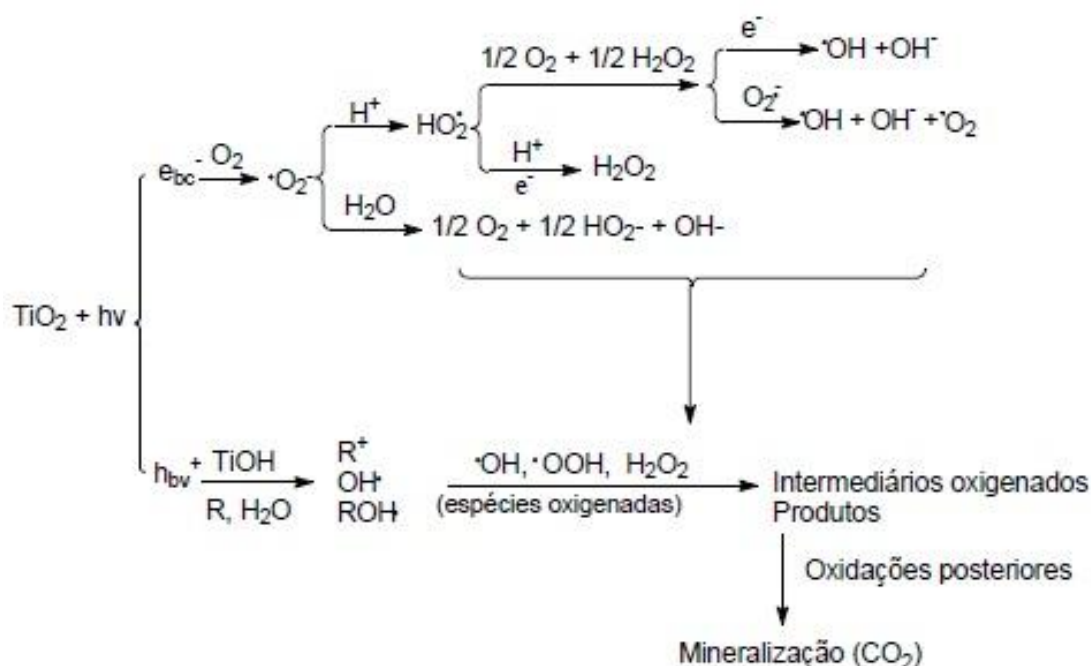


Figura 8. Esquema de formação de espécies oxidativas originadas pela adsorção de H_2O na superfície do TiO_2 irradiado.

Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.*, 1995.

Inicialmente, ocorre a ativação do catalisador e geração do par elétron-lacuna; que permite a formação dos radicais oxidantes. As espécies presentes são atacadas pelas lacunas positivas ou pelos radicais hidroxila. Por outro lado, e_{bc}^- pode reagir formando espécies radicalares como o radical peroxila ($\text{O}_2^\cdot$), hidroperoxila ($\text{HO}_2^\cdot$), etc. Estes radicais e o peróxido de hidrogênio formados no meio reacional são capazes de oxidar o substrato e formar intermediários que, através de oxidações posteriores atingem a mineralização.

A emissão de energia deve ser adaptada à absorção apenas pelo catalisador. Se houverem compostos em solução que absorvam luz na região da emissão da radiação, tanto o catalisador quanto as moléculas competirão pelos fótons, podendo predominar no processo tanto a fotocatalise quanto a fotólise (BAYARRI *et al.*, 2007).

Segundo alguns autores, há a possibilidade da aplicação desta tecnologia em escala industrial (AUGUGLIARO *et al.*, 2012; MALATO *et al.*, 2009), para tal faz-se necessário o estudo de todas as variáveis dos sistemas para diferentes tipos de compostos, o que viabiliza pesquisas neste segmento.

2.4.2. Fatores que Afetam a Fotocatálise

2.4.2.1. pH do meio reacional

Entre os fatores que afetam a atividade fotocatalítica tem-se o pH do meio reacional, que possui um efeito complexo sobre a fotoatividade, e geralmente esse efeito depende dos poluentes presentes e do ponto de carga zero do semiconductor (pH_{pcz}), mais especificamente da interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente (FERRARI-LIMA, 2013; GOGATE e PANDIT, 2004).

Fatores como a interação eletrostática entre a superfície do catalisador, o tamanho dos agregados formados na superfície, a posição das bandas de valência e condução e a carga das partículas são afetados pelo pH da solução aquosa (AHMED *et al.*, 2011; MALATO *et al.*, 2009).

A Figura 9 esquematiza esse efeito sobre a superfície de um óxido, demonstrando que quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz} do óxido, a superfície estará carregada positivamente e a partícula terá capacidade de adsorver ânions. Se o pH da solução for igual ao pH_{pcz} , a superfície estará balanceada e não haverá capacidade de troca. No entanto, se o pH da solução for maior que o pH_{pcz} , a superfície estará carregada negativamente e a partícula terá capacidade de adsorver cátions (FERRARI-LIMA, 2013; IBANEZ *et al.*, 2007).

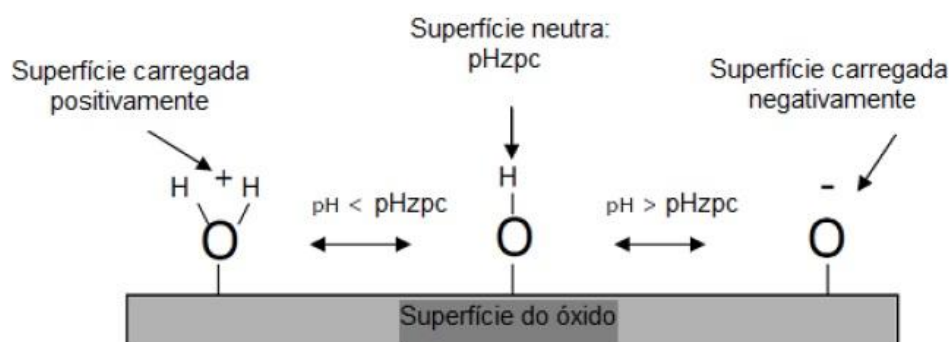


Figura 9. Representação esquemática da superfície de um óxido.

Fonte: Adaptado de ZHA, 2007.

Portanto, segundo Gogate e Pandit (2004), a adsorção dos poluentes e a velocidade de degradação são máximas próximo ao pH_{pcz} do catalisador.

2.4.2.2. Concentração de Catalisador

Outro parâmetro que frequentemente afeta o rendimento da fotoreação é a concentração de catalisador, que aumenta com o aumento da concentração até um valor limite, que dependerá da geometria e das condições de trabalho do fotoreator (MALATO *et al.*, 2009). Esses limites correspondem à máxima quantidade de catalisador em que todas as partículas são totalmente iluminadas. Para quantidades maiores, o excesso de partículas pode mascarar parte da superfície fotossensível (HERRMANN, 1999). A concentração ótima de catalisador varia com cada sistema, dependendo fortemente da composição e concentração do fluido (FERRARI-LIMA, 2013; GOGATE e PANDIT, 2004).

2.4.2.3. Radiação

Segundo Herrmann (1999), a excitação fotônica do catalisador é a etapa inicial de ativação de todos os sistemas fotocatalíticos. Portanto, o fóton pode ser considerado um reagente no sistema, e o fluxo fotônico uma fase especial no fluido, a “fase eletromagnética”. O fluxo de fótons necessário para iniciar o processo de degradação fotocatalítica pode ser provido tanto por fontes artificiais de irradiação quanto pela luz solar.

Existe grande variedade de fontes artificiais de irradiação que podem ser utilizadas para ativar um catalisador, porém as mais comuns são lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão para gerar radiação UV (FERRARI-LIMA, 2013; PERATITUS, 2004).

Na Figura 10 estão apresentados os valores da *band gap* para alguns semicondutores e a posição das bandas de valência e condução. O valor da *band gap* corresponde à energia que deve ser fornecida para que ocorra a fotoativação do catalisador.

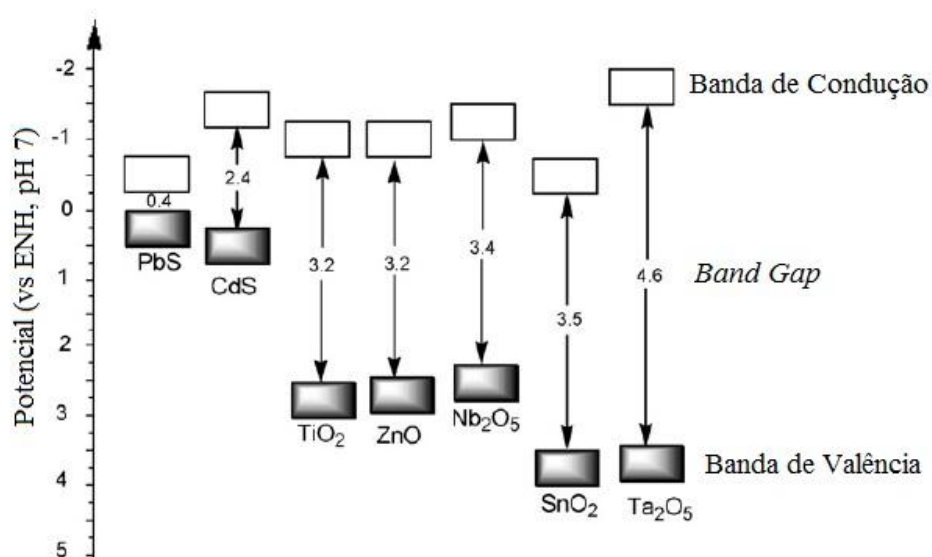


Figura 10. Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.
Fonte: PRADO *et al.*, 2008.

O Sol, como fonte natural de irradiação, pode fornecer energia necessária à ativação do TiO_2 , como apresenta a Figura 11, bem como de outros semicondutores, sendo uma fonte de radiação econômica e ambientalmente viável (GARCIA *et al.*, 2009; MALATO *et al.*, 2009).

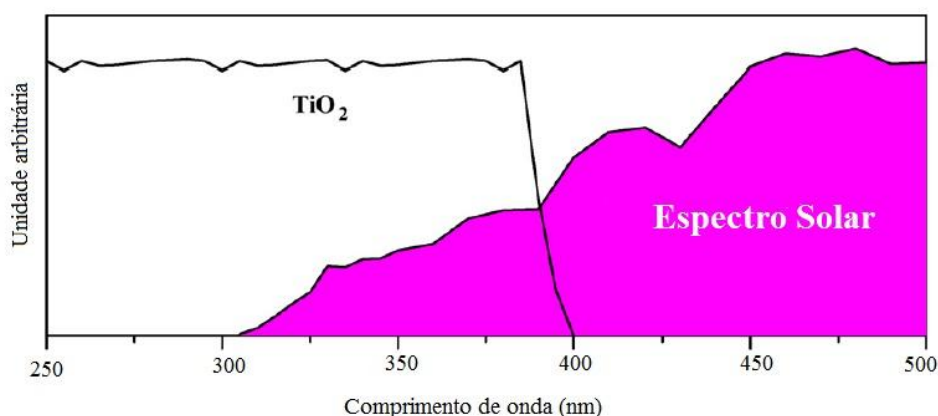


Figura 11. Espectro de absorção do TiO_2 em comparação com o espectro solar.
Fonte: Adaptado de MALATO *et al.*, 2009.

Apesar da atividade fotocatalítica ainda ser maior quando se utilizam fontes artificiais de radiação UV com catalisadores que absorvam nessa região (KHAN *et al.*, 2010), o desenvolvimento de catalisadores ativos sob radiação visível tem permitido a obtenção de sistemas mais ativos sob a radiação solar do que sob fontes artificiais de radiação.

A utilização da energia solar como fonte luminosa para promover as reações fotoquímicas de degradação de poluentes orgânicos, está bem documentada (AUGUGLIARO *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2009; SCHÜLER *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2012; SAKTHIVEL *et al.*, 2003). Porém sua utilização efetiva depende da quantidade de energia incidente, o que para países tropicais como o Brasil não é problema, pois a média mensal da energia solar que incide diariamente sobre cada m² da superfície varia, dependendo do local e da época do ano, entre 2,5 a 7,5 quilowatts-hora (KWh) (GARCIA *et al.*, 2009).

2.4.2.4. Agentes Oxidantes

A adição de agentes oxidantes ao sistema fotocatalítico é uma forma de prevenir a recombinação do par elétron-lacuna. Oxigênio e peróxido de hidrogênio são geralmente adicionados como aceptores de elétrons na fotodegradação. A adição desses agentes no processo fotocatalítico melhora a eficiência do sistema, pois inibe a recombinação, aumentando a geração de radicais hidroxilas, gerando mais radicais oxidantes no meio reacional (AHMED *et al.*, 2011).

2.4.2.5. Geometria do Reator

A geometria do reator é de fundamental importância quando se considera a distribuição da radiação em reações fotocatalíticas. A distância entre a fonte de radiação e a superfície onde ocorre a absorção, a fonte de energia e o material do reator são determinantes fatores na escolha do sistema (CASSANO e ALFANO, 2000).

Sistemas em suspensão geralmente apresentam melhores resultados na degradação de compostos orgânicos, fato associado à maior área superficial disponível para a reação e à melhor transferência de massa (AHMED *et al.*, 2011). Entretanto, sua aplicação em escala real é dificultada pela necessidade de separação do catalisador após o processo.

2.4.3. Cinética das Reações Fotocatalíticas

O princípio cinético mais aceito para descrever os processos de degradação fotocatalítica é o de que a reação esteja ocorrendo na superfície do catalisador e para isso

vários autores têm assumido o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para descrever a equação de velocidade com maior realismo (AUGUGLIARO *et al.*, 2012; KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004).

Segundo Malato *et al.* (2009), a cinética de uma reação fotocatalítica pode ser obtida relacionando a concentração do substrato com o tempo de irradiação.

Os dados obtidos para reações de fotodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso frequentemente são ajustados à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; BRITES *et al.*, 2011; VALENTE *et al.*, 2006; KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004).

O modelo de L-H é aplicado a sistemas fotocatalíticos heterogêneos, em que ocorre um pré-equilíbrio de adsorção seguido de uma reação superficial lenta a partir da lei de velocidade, dada pela Equação 1:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad (1)$$

Em que:

r é a velocidade da reação em $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$;

C é a concentração do composto no tempo t em mol L^{-1} ;

k é a constante de velocidade em min^{-1} ;

θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Lagmuir-Hinshelwood (Equação 2).

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

Em que K é a constante de equilíbrio de adsorção de Lagmuir-Hinshelwood. Das Equações 1 e 2, tem-se:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3)$$

Integrando-se a Equação 3, tem-se:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = kKt \quad (4)$$

Em que C_0 é a concentração inicial do substrato. Quando a concentração de substrato é relativamente alta, $KC \gg 1$ tem-se uma reação de ordem zero:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad (5)$$

Integrando a Equação 5, tem-se:

$$C_0 - C = kt \quad (6)$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$ tem-se uma reação de primeira ordem:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC \quad (7)$$

Integrando, tem-se:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap}t \quad (8)$$

Em que:

C_0 e C são as concentrações inicial e final do substrato, respectivamente;

k_{ap} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem ($k_{ap}=kK$) e;

t é o tempo de irradiação.

Levando em consideração a relação linear entre a concentração do substrato e a absorbância (Abs), a qual é descrita pela lei de Lambert-Beer, a expressão resultante é:

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = k_{ap}t \quad (9)$$

Plotando-se $\ln (Abs_0/Abs)$ em função do tempo de irradiação, a constante de velocidade aparente pode ser determinada pela inclinação da reta.

2.5. CATALISADORES

A fotoatividade de um catalisador depende de diversas propriedades estruturais e superficiais como composição do cristal, área específica, *band gap*, porosidade, distribuição do tamanho de partículas e densidade de hidroxilas superficiais (AHMED *et al.*, 2011). Fatores como atividade química, estabilidade em diferentes condições de operação,

disponibilidade e praticidade devem ser considerados na escolha de um fotocatalisador (FERRARI-LIMA, 2013; CASSANO e ALFANO, 2000).

Vários semicondutores têm sido utilizados: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , Nb_2O_5 , etc. Entretanto, o TiO_2 é o fotocatalisador mais adotado na degradação de poluentes da água (AHMED *et al.*, 2011; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Adicionalmente, diversos estudos têm avaliado o desempenho de outros semicondutores na reação fotocatalítica, incluindo nanocatalisadores e óxidos mistos (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; HAYAT *et al.*, 2011; LI e HANEDA, 2003), e a modificação estrutural dos mesmos em busca de maiores eficiências de degradação (ESTEVES *et al.*, 2008; SHIFU *et al.*, 2009), especialmente sob radiação visível.

2.5.1. Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é usado na fabricação de tintas e, entre outras aplicações na indústria cosmética. É um dos catalisadores mais estudados na fotocatalise devido à sua alta atividade fotocatalítica, não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três fases cristalinas: brookita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal) como apresenta a Figura 12, sendo as fases rutilo e anatase comumente utilizadas na fotocatalise, das quais a fase anatase é considerada a de maior atividade catalítica (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

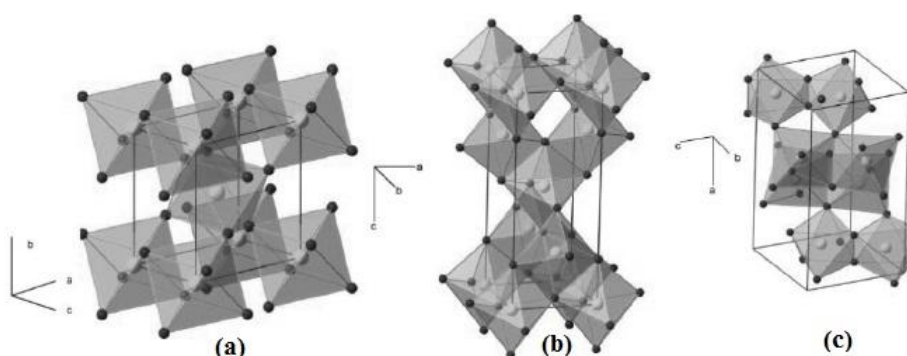


Figura 12. Fases cristalinas do TiO_2 (a) rutilo (b) anatase (c) brookita.
Fonte: COSTA, 2011.

A energia de *band gap* do TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde a comprimentos de onda menores que 387 nm (radiação UV). Quando suspenso em meio aquoso, o TiO_2 forma

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

Muitos estudos têm sido relatados utilizando TiO_2 como catalisador para o tratamento de corantes e águas residuais da indústria têxtil, seja em suspensão (GARCIA *et al.*, 2013; SIMA e HASAL, 2013; GUPTA *et al.*, 2012; GÜMÜS E AKBAL, 2011; GARCIA *et al.*, 2009; COLPINI *et al.*, 2008; ALINSAFI *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2007; HABIBI *et al.*, 2005; PIETRO *et al.*, 2005; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004), ou em combinação com outros óxidos (ANDRADE *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014), dopado com Ni (COLPINI *et al.*, 2014) ou com Ag (SCHÜLER *et al.*, 2013).

2.5.2. Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) chama atenção na fotocatalise devido ao seu baixo custo quando comparado a outros fotocatalisadores. É muito utilizado na indústria de borracha, pois encurta o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização (FERRARI-LIMA, 2013). O ZnO também é usado como pigmento branco em tintas e na composição de cosméticos.

Possui boa eficiência catalítica, não tóxico e estabilidade ambiental (LAM *et al.*, 2014). Possui uma larga energia de *band gap* (3,2-3,4 eV) à temperatura ambiente, apesar de se esperar uma atividade catalítica semelhante à do TiO_2 , devido a proximidade entre as energias de *band gap*, o ZnO frequentemente sofre fotocorrosão quando submetido à radiação UV (LI e HANEDA, 2003).

ZnO apresenta morfologia versátil e uma estrutura cristalina hexagonal na forma de wurzita, aberta e modificável (HAN *et al.*, 2012; OZGUR *et al.*, 2005), como apresenta a Figura 13.

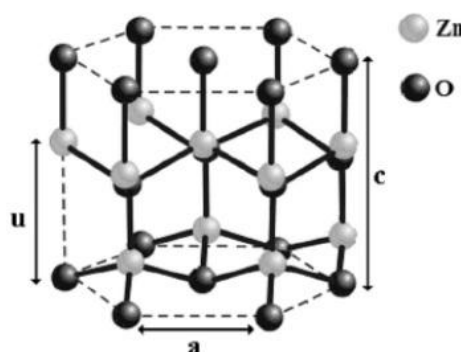


Figura 13. Estrutura cristalina do ZnO na forma wurzita.
Fonte: MARANA *et al.*, 2010.

Pesquisas relatam que o ZnO tem degradado eficientemente corantes têxteis (KRISHNAKUMAR e SWAMINATHAN, 2011; AKYOL e BAYRAMOGLU, 2005; CHAKRABARTI e DUTTA, 2004; DANESHVAR *et al.*, 2004; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

2.5.3. Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5)

O pentóxido de níbio (Nb_2O_5) apresenta semicondutividade semelhante a do TiO_2 . Como o Brasil é detentor de 90% da reserva mundial de níbio (FERRARI-LIMA, 2013), evidencia-se o interesse pela sua utilização como fotocatalisador. Podendo ser utilizado como promotor e suporte, ou sendo suportado em outros óxidos, a adição de pequenas quantidades de óxidos de níbio em catalisadores conhecidos aumenta notavelmente a atividade catalítica, além de prolongar a vida útil do catalisador (ANDRADE *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014). Nb_2O_5 é um semicondutor de óxido de metal de transição com *band gap* de 3,2 eV.

Segundo Huang *et al.* (2003), o Nb_2O_5 apresenta diferentes modificações quando submetido a tratamento térmico, se cristalizando gradualmente com a elevação da temperatura e formando fases mais estáveis. A fase termodinamicamente mais estável se forma a 1000 °C e é denominada H- Nb_2O_5 . Para temperaturas entre 300 e 500 °C há formação da fase TT- Nb_2O_5 , que possui estrutura hexagonal. Entre 700 e 800 °C há a formação da fase T- Nb_2O_5 , que possui estrutura ortorrômbica (JEHNG e WACHS, 1991). O esquema estrutural das diferentes fases do Nb_2O_5 é apresentado na Figura 14.

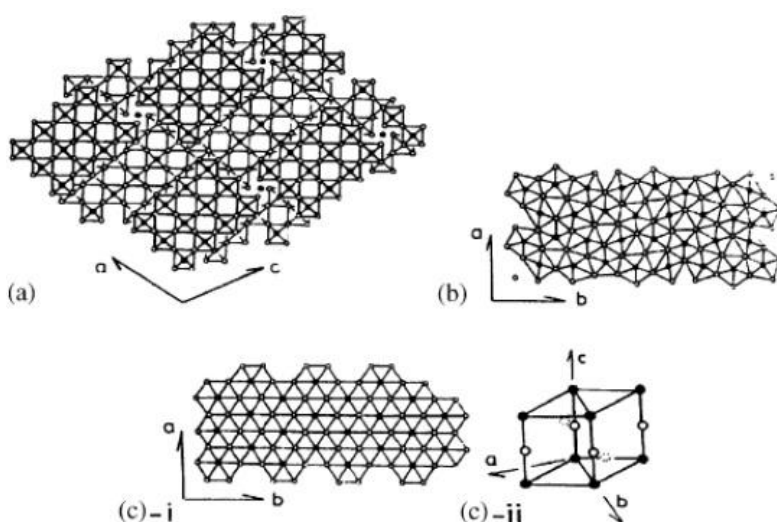


Figura 14. Esquema estrutural do Nb_2O_5 : (a) H- Nb_2O_5 , (b) T- Nb_2O_5 , (c) TT- Nb_2O_5 . (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O.

Fonte: HUANG *et al.*, 2003.

O caráter fortemente ácido da forma hidratada do pentóxido de nióbio (ácido nióbico – $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) confere alta atividade catalítica ao Nb_2O_5 para reações ácidas onde há participação de moléculas de água (TANABE, 2003).

No entanto, sua aplicação como catalisador para fotodegradação de contaminantes orgânicos tem sido pouco relatada na literatura (PRADO *et al.*, 2008). Existem algumas pesquisas que relataram a utilização do nióbio na fotodegradação de contaminantes orgânicos da indústria têxtil (ANDRADE *et al.*, 2014; PRADO *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2002; SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2002).

2.6. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

A caracterização de catalisadores é fundamental na compreensão de aspectos como a atividade fotocatalítica. O comportamento de uma reação catalítica heterogênea é fortemente influenciado pelas características físico-químicas do catalisador.

2.6.1. Análise Textural

A análise textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético do catalisador. Geralmente é feita pela determinação da área superficial específica, volume total de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu diâmetro:

- Macroporos ($> 50 \text{ nm}$);
- Mesoporos ($2 - 50 \text{ nm}$);
- Microporos ($< 2 \text{ nm}$).

Esses parâmetros são normalmente determinados por meio de isotermas de adsorção-dessorção de um vapor, normalmente N_2 a 77 K. Para materiais microporosos, o potencial de interação é significativamente maior em poros estreitos devido à proximidade das paredes e a quantidade de gás adsorvida é maior. Em materiais mesoporosos ocorre a condensação capilar com histerese característica e nos materiais macroporosos, os poros são tão largos que é quase impossível mapear a isoterma em detalhes (FERRARI-LIMA, 2013; SOUZA, 2010).

As isotermas de adsorção-dessorção podem ser divididas em seis tipos característicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989) e estão apresentadas na Figura 15.

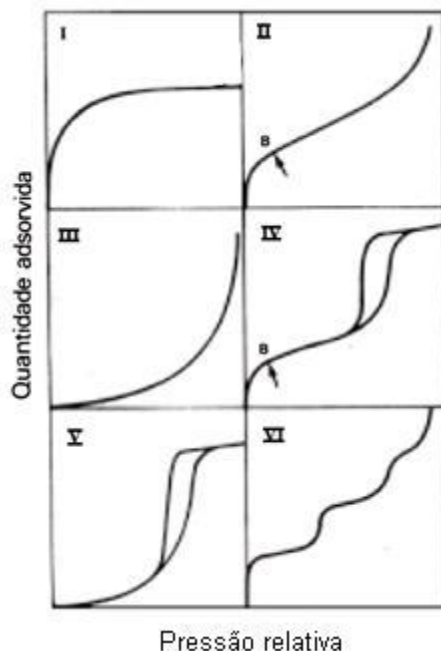


Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 .

Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989.

Tipo I – são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (p/p_0) tende à 1 e depende do volume de poros.

Tipo II – são características de sólidos não porosos ou macroporos. A quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$.

Tipo III – são raramente encontradas, ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

Tipo IV – correspondem à isoterma tipo II, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese, na qual a quantidade adsorvida é sempre maior em qualquer pressão relativa ao longo da curva de dessorção quando comparado à adsorção.

Tipo V – são raramente encontradas, assim como as isotermas do tipo III, características de sólidos mesoporosos ocorrendo o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese.

Tipo VI – ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada (em degraus).

O fenômeno da histerese nas isotermas de adsorção está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Segundo a classificação da IUPAC é possível identificar quatro tipos principais de histerese, às quais correspondem diferentes estruturas de poros (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989), conforme apresenta a Figura 16.

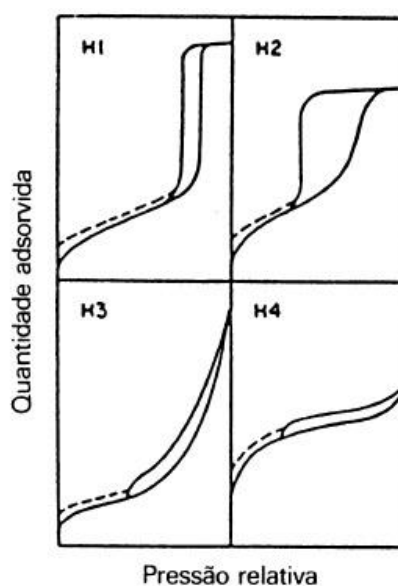


Figura 16. Classificação das histereses.
Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989.

Histerese H1 – Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ordenadas regularmente. Sendo assim, é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de tamanho de poros;

Histerese H2 – Este tipo de histerese está associado aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com “entrada” estreita e “corpo” largo. Neste caso, não se deve usar a curva de dessorção no cálculo da distribuição de tamanho de poros;

Histerese H3 – Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros no formato de fendas;

Histerese H4 – Está associada a poros estreitos no formato de fendas.

A área superficial específica (S_{BET}) é obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que consiste na determinação do volume de gás adsorvido necessário para que haja a

formação de uma monocamada completa na superfície do sólido. A equação BET é dada pela Equação 10:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C-1)}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

Em que:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P/P_0 ;

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = uma constante na qual haja a energia de condensação;

O gráfico de $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a $(C-1)/CV_m$ e coeficiente linear igual a $1/CV_m$ (FERRAI-LIMA, 2013; SILVA *et al.*, 2008). A partir do valor de V_m calcula-se a área superficial (S_{BET}) pela Equação 11 (PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014).

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{22,414} \quad (11)$$

Em que:

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área superficial ($m^2 g^{-1}$).

A determinação da mesoporosidade geralmente é feita empregando-se o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda), e a microporosidade, por meio do método-t que relaciona quantidade adsorvida e a espessura da camada adsorvida (SOUZA, 2010).

No cálculo da distribuição de tamanho de poros, a região envolvida é a da histerese havendo dois valores de pressão relativa. É geralmente aceito que a isoterma de dessorção é mais apropriada que a isoterma de adsorção para avaliar essa distribuição, uma vez que a isoterma de dessorção é termodinamicamente favorecida, pois para o mesmo volume de gás, ela exibe uma menor pressão relativa que resulta em um menor estado de energia livre (SOUZA, 2010).

O cálculo do diâmetro dos poros é feito a partir da relação dos dados de área específica e volume total de poros, por meio da Equação 12 (PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014):

$$D_p = \frac{4V_T}{S_{BET}} \quad (12)$$

Em que:

V_t = volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$);

S_{BET} = área superficial específica ($\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$) e;

D_p = diâmetro médio dos poros (nm).

2.6.2. Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X permite identificar a estrutura cristalina dos componentes do catalisador. Para a realização desta análise, um feixe de raios X com comprimento de onda λ incide sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar d . A identificação da estrutura cristalina é feita relacionando-se a distância interplanar d e a intensidade do pico pela Lei de Bragg, dada pela Equação 13:

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

Em que:

λ = comprimento de onda do raios X;

n = número de interferências positivas, comumente consideradas iguais à unidade;

d = distância interplanar ou reticular no plano hkl (índice de Miller) e;

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

Os dados obtidos pela difração de raios X podem fornecer informações sobre a estrutura cristalina das fases presentes e a determinação do tamanho do cristalito. Outra informação que pode ser obtida é o número e posição relativa dos átomos da malha elementar e também das dimensões dos cristais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

2.6.3. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é definido como o pH no qual a superfície de um óxido está neutra (MALATO *et al.*, 2009).

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes em solução. Se a solução em contato com o catalisador tiver pH maior que o pH_{pcz} , a superfície estará carregada negativamente, e para valores de pH abaixo do pH_{pcz} , a superfície estará carregada positivamente. Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico, pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador (FERRARI-LIMA, 2013).

2.6.4. Espectroscopia Fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica permite investigar o espectro de absorção de um fotocatalisador em diferentes comprimentos de onda.

Esta técnica fundamenta-se no efeito fotoacústico causado por uma amostra quando é atingida por um feixe de luz modulada. Essa radiação é absorvida pela amostra e transformada em energia térmica. O efeito fotoacústico é gerado por dois mecanismos:

1) o fluxo térmico da amostra passa para o gás circundante e provoca neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Esse gás, geralmente uma fina camada, irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre o resto do gás circundante, gerando assim o sinal fotoacústico.

2) a vibração mecânica devida à expansão e contração da amostra se soma à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este sinal é detectado por um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica, enviado a um amplificador e em seguida enviado ao computador para ser processado e analisado (FERRARI-LIMA, 2013).

A partir do espectro de absorção fotoacústica, é possível obter o valor da energia de *band gap* do material que está sendo analisado por meio da Equação 14:

$$E_c = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (14)$$

Em que:

λ = comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção pelo catalisador (nm);

C = velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$);

h = constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$);

E_c = energia em eV.

2.6.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A absorção de radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam (FERRARI-LIMA, 2013).

A frequência com que a molécula vibra depende da massa dos átomos que as compõem e da força de suas ligações, sendo que moléculas constituídas por átomos leves unidos por fortes ligações possuirão frequências vibracionais mais altas que moléculas constituídas por átomos pesados unidos por ligações fracas, portanto aquelas absorverão radiação de frequência maior (SCARAMAL, 2010). A análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas esta situada entre as frequências de 4000 e 400 cm^{-1} .

Durante a realização de uma análise, um feixe de radiação infravermelha incide sobre a amostra, a quantidade de energia transmitida é registrada e com a variação da frequência da radiação incidente o espectro é gerado. Embora um espectro de infravermelho seja característico de uma molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem à bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É a presença dessas bandas que permite obter informações úteis para a identificação da estrutura da molécula (SKOOG *et al.*, 2007).

2.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de análise que permite estudar características como porosidade, distribuição de tamanhos de grãos, morfologia e defeitos de superfícies.

A análise de MEV é realizada pela incidência de um feixe de elétrons acelerados por tensões de 1 a 30 kV através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. Ao atingir a superfície, o feixe interage com os átomos presentes na superfície da

amostra, fazendo com que os elétrons sejam emitidos, gerando um sinal no detector que formará a imagem (FERRARI-LIMA, 2013).

Para a formação das imagens são utilizados dois detectores. Um detector para atrair os elétrons secundários e outro para atrair os elétrons retroespalhados. Quando os elétrons atingem os detectores, ocorre a produção de uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente pelo microscópio e utilizada para construir a imagem da amostra (FERRARI-LIMA, 2013).

2.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A eficiência da fotodegradação pode ser avaliada por meio da atividade fotocatalítica em termos de:

- Eficiência cinética: relacionada com a velocidade da reação e o tempo de meia vida;
- Eficiência termodinâmica: em que a redução da absorbância em comprimentos de onda característicos de grupos aromáticos e cromóforos é avaliada;
- Redução de DQO: fator importante nas reações de degradação que indica a oxidação da matéria orgânica assegurando que o contaminante foi degradado;
- Mineralização e ecotoxicidade⁸: as quais confirmam a eficácia do tratamento, indicando que intermediários e produtos formados não apresentam-se tóxicos.

2.7.1. Eficiência Cinética

A velocidade de degradação é um dos parâmetros mais subjetivos, já que é uma técnica secundária, dependente de outras análises que fornecerão dados aos cálculos de velocidade. Comumente, emprega-se dados de absorbância (GARCIA *et al.*, 2006), cromatográficos (GARCIA e TAKASHIMA, 2003) ou de redução de DQO (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013) para cálculos de velocidade. A cinética usual é a de pseudo-primeira ordem como já foi comentado anteriormente e diversos pesquisadores a têm utilizado na

⁸ Ecotoxicidade: toxicidade de efluentes e substâncias químicas sobre o meio ambiente.

análise de degradação de diversos compostos orgânicos, corantes e resíduos da indústria têxtil (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; BRITES *et al.*, 2011; GARCIA *et al.*, 2009; VALENTE *et al.*, 2006; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de um contaminante é o tempo necessário para que sua concentração diminua até a metade da concentração inicial, porém é também um parâmetro dependente das respostas químicas, além de que é um complemento aos dados de velocidade de degradação. Para uma cinética de pseudo-primeira ordem é dado pela Equação 15 (GARCIA *et al.*, 2006):

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

O tempo de meia-vida sugere a possibilidade ou não do emprego de uma técnica de degradação, uma vez que $t_{1/2}$ muito elevado indica a inviabilidade de certas técnicas, como aquelas onde há grande gasto de energia como as irradiações artificiais.

2.7.2. Eficiência Termodinâmica

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética. O impedimento da passagem de radiação altera grandemente os ciclos hidrológicos, uma vez que afetam a produção da fotossíntese (GARCIA, 2006), por isso, a verificação desta variável no tratamento de efluentes é altamente importante, pois a cor residual não é desejável ao final do processo.

Muitos autores analisam a diminuição de espectros de absorbância como parâmetro referente à cor das amostras, principalmente em amostras que contêm corantes (STYLID *et al.*, 2003; MORAES *et al.*, 2000). Sendo assim, o percentual de redução de absorbância indica o nível de degradação dos compostos orgânicos e consequentemente a eficácia do tratamento em termos termodinâmicos de redução de bandas do espectro de absorção do efluente.

2.7.3. Redução de DQO

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra de água, esgoto ou material equivalente, por meio de um agente químico

(LENZI *et al.*, 2012). No caso de amostras provenientes de degradação, a análise da DQO se torna relevante, pois indica a eficácia do tratamento e em qual nível de mineralização esta se encontra (GARCIA, 2006; STYLID *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2001).

O processo químico que ocorre na determinação da DQO, segundo a Equação 16, consiste na conversão da matéria orgânica (MO) pelo agente oxidante em CO₂ e H₂O. Além da oxidação do carbono, o nitrogênio também pode reagir formando NH₃ ou NO³⁻.



O aumento da concentração de DQO num corpo hídrico deve-se principalmente a despejos de origem industrial. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir ao completo esgotamento do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e a proliferação descontrolada de microrganismos ocasionando a competição pelo alimento (CETESB, 2014; GARCIA, 2006; SPERLING, 1996).

2.7.4. Mineralização

A formação de íons inorgânicos é consequência da mineralização das estruturas orgânicas contendo heteroátomos⁹ durante as técnicas de degradação, portanto a determinação das concentrações destes compostos é de extrema importância durante a caracterização de um processo. Os possíveis produtos da mineralização, gerados na degradação de corantes da indústria têxtil, é a formação dos íons inorgânicos: amônio, nitrato, nitrito, sulfato e cloreto (GARCIA *et al.*, 2009).

2.7.5. Ecotoxicidade

A poluição industrial faz com que o ambiente aquático receba grandes quantidades de substâncias tóxicas que podem afetar direta e indiretamente os organismos aquáticos e o ser humano (VERMA *et al.*, 2012).

Bioensaios são usados extensivamente para estabelecer níveis de toxicidade e verificar, além da qualidade do ambiente, a viabilidade de produtos químicos industriais e

⁹ Heteroátomos: átomos estruturais dos compostos orgânicos diferentes de C e H.

domésticos, o seu nível de degradabilidade e a possibilidade de se tornarem contaminantes do meio aquático (RIZZO *et al.*, 2011).

Devido à complexidade dos ecossistemas aquáticos e das características multifuncionais dos testes de toxicidade, estes podem ser realizados com a mais variada gama de espécies biológicas de diferentes níveis tróficos (GARCIA, 2006).

Artemia salina é um microcrustáceo de água salgada e tem sido amplamente utilizado como bioindicador de toxicidade aguda, atuando como organismo teste em uma variedade de ensaios toxicológicos (RIZZO *et al.*, 2011; RUEBHART *et al.*, 2008).

O bioensaio com *Artemia salina* é atrativo por razões diferentes, incluindo (i) a disponibilidade comercial dos cistos, (ii) pode ser mantido por longos períodos de tempo no laboratório, na sua forma de cisto sendo facilmente induzido a eclodir, (iii) o ensaio é rápido, simples, e executado a baixo custo, (iv) requer pequeno volume de amostra, e (v) está em conformidade com as diretrizes de ética animal de muitos países (RIZZO *et al.*, 2011; RUEBHART *et al.*, 2008).

Muitas pesquisas relatam a utilização de *Artemia salina* em bioensaios de toxicidade aguda para uma variedade de efluentes indústrias, inclusive efluentes têxteis (ANDRADE *et al.*, 2014; DE SOUZA *et al.*, 2014; FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; GARCIA *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2013; FURLAN *et al.*, 2010; GARCIA *et al.*, 2009).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação fotocatalítica artificial e solar do efluente têxtil gerado por uma lavanderia industrial de *jeans*, por meio da avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 , afim de reduzir sua carga orgânica tóxica.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o tratamento do efluente de lavanderia têxtil por meio da fotocatálise heterogênea utilizando:

- Irradiação UV artificial;
- Irradiação solar e
- Catalisadores: TiO_2 , TiO_2 P25 (comercial), ZnO e Nb_2O_5 ;

Verificar a capacidade de utilização do Nb_2O_5 como alternativa ao TiO_2 e sua atividade fotocatalítica em misturas com os óxidos: $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$;

Caracterizar o efluente de lavanderia têxtil antes e após tratamento;

Caracterizar os catalisadores por meio de análise textural, estrutural e morfológica;

Caracterizar as unidades de irradiação artificial e solar;

Avaliar o efeito do pH e da concentração de catalisador sob irradiação artificial;

Em condições otimizadas, realizar a fotodegradação sob luz solar;

Avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores por meio da:

- Eficiência termodinâmica: porcentagem de redução de absorbância;
- Eficiência cinética: constante de velocidade e tempo de meia-vida;
- Redução de DQO;
- Mineralização e;
- Ecotoxicidade.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. CATALISADORES

Os catalisadores utilizados nas reações fotocatalíticas foram: TiO_2 (Kronos), TiO_2 P25 (comercial, Degussa), ZnO (Dinâmica) e Nb_2O_5 (cedido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

4.1.1. Tratamento Térmico dos Catalisadores

Os catalisadores foram submetidos a um processo de aglomeração das partículas, para facilitar a recuperação ao final da reação. Foi utilizado prensa hidráulica sob pressão de $3,0 \times 10^3 \text{ kgf cm}^{-2}$ para a formação de pastilhas. As pastilhas foram trituradas e peneiradas em peneiras de aço inox de 100 e 50 mesh, para a obtenção de partículas com granulometria entre 0,150 e 0,300 mm, respectivamente. Em seguida, para a ativação dos catalisadores, os mesmos foram tratados termicamente a 500°C por 5 h. O TiO_2 P25 comercial foi utilizado nas reações fotocatalíticas em sua forma original, sem nenhum tratamento prévio.

A fim de facilitar a interpretação dos resultados, os catalisadores foram nomeados da seguinte forma:

Ti-500 = TiO_2 calcinado a 500°C ;

Zn-500 = ZnO calcinado a 500°C ;

Nb-500 = Nb_2O_5 calcinado a 500°C e;

TiO_2 -P25 = TiO_2 comercial marca P25 da Degussa, sem calcinação.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K (análise textural), difração de raios X (DRX), ponto de carga zero (pH_{pcz}), espectroscopia fotoacústica (PAS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.1. Análise Textural

A análise textural foi realizada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de moléculas de N₂ a 77 K, obtidas em equipamento modelo NOVA 1200 da marca QuantaChrome[®]. Os catalisadores foram, inicialmente, ativados a 300 °C por 4 h e a determinação da área superficial foi realizada empregando-se o método BET, enquanto que o volume de microporos foi avaliado usando o método-t. A área superficial, o volume total de poros, o volume de microporos e o diâmetro médio de poros foram calculados utilizando o software QuantachromeTM NovaWin.

4.2.2. Difração de raios X (DRX)

A identificação da estrutura cristalina dos catalisadores foi realizada em difratômetro de raios X Bruker modelo D8 Advance com fonte de Cu 40 Kv, 30 mA e filtro de Níquel. Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS (1995).

4.2.3. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A determinação do pH_{pcz} foi realizada com base na metodologia proposta por Prahas *et al.* (2008). Uma massa de 0,50 g de catalisador foi adicionada a 25 mL de solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹. O pH inicial foi ajustado para 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 pela adição de HCl ou NaOH 0,10 mol L⁻¹. A suspensão foi mantida em agitação durante 24 h, sendo então medido o pH final. Após, foram traçadas curvas com a variação do pH em função do pH inicial.

4.2.4. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A determinação da energia de *band gap* dos catalisadores foi realizada por espectroscopia fotoacústica, utilizando luz monocromática fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W (Oriel Corporation 68820), um monocromador (Oriel Instruments 77250), um microfone capacitivo de alta sensibilidade (Bruel e Kjaer modelo 2639) e um amplificador

lock-in (EG e G5110). O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar um composto ou investigar a composição dos catalisadores antes e após fotodegradação. Foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Bruker, modelo Vertex 70 V, com intervalo variando entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 64 scans de acumulação e 4 cm^{-1} de resolução.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi avaliada por meio de micrografias obtidas em microscópio Shimadzu SuperScan modelo SS-550. As amostras foram cobertas por um filme de Au através do processo de “Sputtering”. Todas as micrografias foram obtidas com a aceleração de feixe de 15 kV através do detector de elétrons secundários.

4.3. AMOSTRAGEM DO EFLUENTE TÊXTIL

As amostras de efluente têxtil foram coletadas em uma lavanderia industrial de *jeans*, localizada na região de Maringá, no noroeste do estado do Paraná, Brasil. O efluente, proveniente dos processos de lavagem e acabamento, foi coletado diretamente da lagoa de estabilização/equalização (manter o efluente homogêneo).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

A caracterização físico-química do efluente têxtil foi realizada segundo os seguintes parâmetros: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, sulfato, temperatura e turbidez conforme metodologias descritas em APHA (1999), espectrofotometria UV-Vis segundo Garcia *et al.* (2009) e nitrogênio amoniacal, nitrito,

nitrato e cloreto de acordo com as metodologias descritas em Lutz (2008). Todas as análises foram realizadas em triplicatas tomando-se o valor médio.

4.4.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO foi determinada pelo método de $DBO_{5, 20^{\circ}C}$ descrito na seção 5210 B por APHA (1999).

a) *Solução tampão de fosfato*: 8,50 g de KH_2PO_4 , 21,75 g de K_2HPO_4 , 33,40 g de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ e 1,70 g de NH_4Cl foram dissolvidos em 500 mL de água destilada. Após a dissolução, o volume foi completado para 1000 mL com água destilada.

b) *Solução de sulfato de magnésio*: 22,50 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ foram dissolvidos em água destilada e este volume diluído para 1000 mL.

c) *Solução de cloreto de cálcio*: 27,50 mL de $CaCl_2$ anidro foram dissolvidos em água destilada e o volume foi completado para 1000 mL.

d) *Solução de cloreto férrico*: 0,25 g do sal foram dissolvidos em água destilada e o volume foi completado para 1000 mL.

e) *Água de diluição para DBO*: Com ar comprimido foi saturado 5 L de água deionizada e adicionaram-se 5,00 mL de cada uma das soluções descritas acima. Essa água de diluição foi mantida a $20^{\circ}C$ na incubadora e usada depois de decorridos 30 min de sua aeração.

f) *Procedimento analítico*: dois frascos de DBO foram preenchidos com água de diluição, evitando-se bolhas de ar no interior dos mesmos (frascos 1 e 2). 10 mL de amostra foi diluída para 1000 mL com água de diluição e com essa solução foram preenchidos os frascos 3 e 4, evitando-se bolhas de ar no interior dos mesmos. O oxigênio dissolvido (OD) foi imediatamente determinado nos frascos 2 e 4. O frasco 1 (água de diluição) e o frasco 3 (amostra diluída) foram incubados a $20^{\circ}C$ por 5 dias. Estes frascos foram selados pela adição diária de água destilada às rolhas apropriadas para este fim. Após 5 dias o oxigênio dissolvido (OD) foi medido nos frascos 1 e 3.

g) *Cálculo da DBO*: A $DBO_{5, 20^{\circ}C}$ foi determinada por meio da Equação 17:

$$DBO \text{ em } mgO_2 L^{-1} = \frac{A - B \times 100}{\% \text{ de diluição}} \quad (17)$$

Em que:

A = mg L^{-1} de OD da amostra instantânea (frasco 4) e

B = concentração mg L^{-1} de OD da amostra após 5 dias (frasco 3).

4.4.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

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

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

b) *Solução digestora*: 10,216 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Synth) previamente seco a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 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.

c) *Solução de catalítica*: 9,50 g de sulfato de prata (AgSO_4 , Nuclear) foram dissolvidos em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , Synth) e deixado em repouso por 2 dias para completa dissolução.

d) *Procedimento analítico*: Foram realizadas diluições da solução padrão para obtenção das concentrações de 100,0 a 1000,0 mg L^{-1} para a construção da curva analítica, em que, 2,50 mL das soluções diluídas do padrão, 1,50 mL da solução digestora e 3,50 mL da solução catalítica foram transferidos para 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 para tubos de ensaio. O procedimento foi repetido para a amostra de efluente. Os tubos de ensaio foram levados à digestão no reator Marconi Dry Block modelo MA 4004 a 150°C por 2 h. Após o arrefecimento, a absorbância foi medida em 600 nm no espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 25.

A Figura 17 apresenta a curva analítica obtida para a determinação da concentração da DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) a partir da equação da reta.

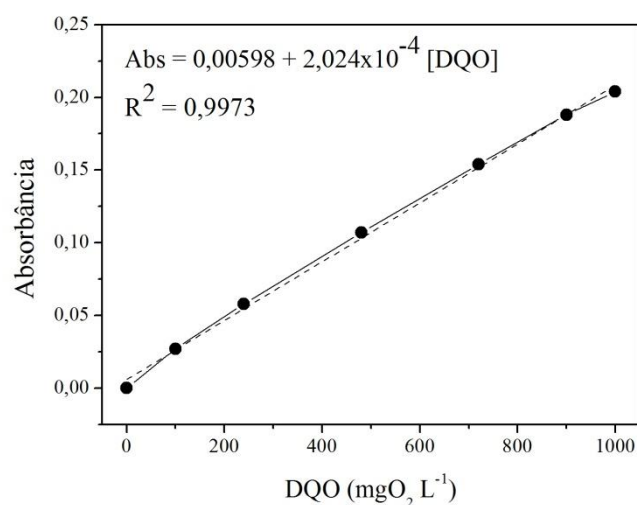


Figura 17. Curva analítica obtida para a determinação da concentração de DQO.

4.4.3. pH

O pH das amostras foi determinado em pHmetro digital Hanna Instruments modelo HI 221.

4.4.4. Sulfato (SO_4^{2-})

Os íons sulfato foram determinados por turbidimetria descrito na seção 4500 E por APHA (1999).

a) *Solução padrão:* 1,4792 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram dissolvidos em água destilada e o volume completado para 1000 mL em balão volumétrico.

b) *Solução de cloreto de bário 5%:* 10,00 g de cloreto de bário (BaCl_2) foram dissolvidos em água destilada e o volume completado para 200,0 mL em balão volumétrico.

c) *Procedimento analítico:* Foram realizadas diluições da solução padrão para a obtenção das concentrações de 5 a 50 mg L^{-1} . Em béqueres de 50 mL adicionaram-se 20 mL da solução e 5 gotas de HCl 0,10 mol L^{-1} , sendo posteriormente levados a chapa de aquecimento até a fervura. Após a fervura, retirou-se da chapa de aquecimento e foram adicionados 3,0 mL da solução 5% de BaCl_2 , esperou-se o resfriamento até temperatura ambiente e transferiu-se estas soluções para balões de 25 mL e o volume foi completado com água destilada. O mesmo procedimento descrito para o preparo da curva analítica foi realizado para o branco e para a amostra de efluente.

A Figura 18 apresenta a curva analítica, obtida em turbidímetro TECNOPON versão 4.0 com resultados expressos em NTU, para a determinação da concentração de íons SO_4^{2-} (mg L^{-1}) a partir da equação da reta.

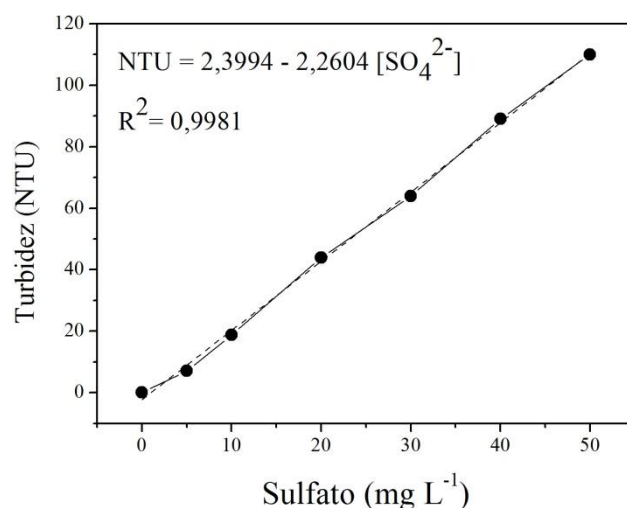


Figura 18. Curva analítica obtida para a determinação da concentração de íons sulfato.

4.4.5. Temperatura

A temperatura das amostras foi determinada pelo método laboratorial descrito na seção 2550 por APHA (1999). A análise foi realizada em termômetro de mercúrio com escala em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

4.4.6. Turbidez

A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico descrito na seção 2130 B por APHA (1999), a partir de uma pré-agitação da amostra, para a dispersão e homogeneização dos materiais em suspensão. Foi utilizado turbidímetro TECNOPON versão 4.0 com os resultados expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

4.4.7. Espectrofotometria UV-Vis

A análise por espectrofotometria UV-Vis foi realizada utilizando espectrofotômetro UV-Vis PERKIN ELMER modelo Lambda 25 e cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. Varreduras nos comprimento de onda de 200 a 800 nm foram realizadas em amostras antes e após fotodegradação (GARCIA *et al.*, 2009).

4.4.8. Nitrogênio Amoniacal (NH_4^+)

Os íons amônio foram determinados com base no método espectrofotométrico descrito na seção 189/IV, do Capítulo VIII – Águas, por Lutz (2008). Os reagentes utilizados foram obtidos de kit para determinação de NH_4^+ da Merck®, referência 1.14544.0001.

Procedimento analítico: Foram adicionados 0,50 mL da amostra sob os reagentes da Merck®, em seguida a amostra foi agitada vigorosamente e deixada em repouso por 15 min. Após, realizou-se a leitura em fotômetro Spectroquant modelo NOVA 60. A amostra foi tamponada a pH 9,5 com tampão de borato, a fim de diminuir a hidrólise de cianetos e compostos orgânicos nitrogenados, e foi destilada com solução de ácido bórico.

4.4.9. Nitrato (NO_3^-)

Os íons nitrato foram determinados com base no método espectrofotométrico com desenvolvimento de cor descrito na seção 196/IV, do Capítulo VIII – Águas, por Lutz (2008). Os reagentes utilizados foram obtidos de kit para determinação de NO_3^- da Merck®, referência 1.14773.0001.

Procedimento analítico: Foram adicionados 1,50 mL da amostra sob os reagentes da Merck®, em seguida a amostra foi agitada vigorosamente por 1 min e deixada em repouso por 10 min. Após, realizou-se a leitura em fotômetro Spectroquant modelo NOVA 60.

4.4.10. Nitrito (NO_2^-)

Os íons nitrito foram determinados com base no método espectrofotométrico com desenvolvimento de cor descrito na seção 197/IV, do Capítulo VIII – Águas, por Lutz (2008). Os reagentes utilizados foram obtidos de kit para determinação de NO_2^- da Merck®, referência 1.14776.0001.

Procedimento analítico: Foram adicionados 1,50 mL da amostra sob os reagentes da Merck®, em seguida a amostra foi agitada vigorosamente por 1 min e deixada em repouso por 10 min. Após, realizou-se a leitura em fotômetro Spectroquant modelo NOVA 60.

4.4.11. Cloreto (Cl⁻)

Os íons cloreto foram determinados por meio do método descrito na seção 190/IV, do Capítulo VIII – Águas, por Lutz (2008). Os reagentes utilizados foram obtidos de kit para determinação de Cl⁻ da Merck[®], referência 1.14897.0002. Foram adicionados 1,0 mL da amostra sob os reagentes da Merck[®], em seguida a amostra foi agitada e deixada em repouso por 1 min. Após, realizou-se a leitura em fotômetro Spectroquant modelo NOVA 60.

4.5. IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL

4.5.1. Unidade de Irradiação Artificial

A Figura 19 apresenta a unidade de irradiação artificial utilizada para as reações de fotodegradação, composta por dois reatores tipo batelada, de vidro de borosilicato (600 mL de capacidade cada), em uma caixa de madeira 80x80x50 cm (largura; altura e profundidade). Na parte superior, uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo de 250 W (PHILIPS HPL-N) foi fixada permanecendo a 15 cm das amostras. Quatro ventoinhas foram colocadas nas paredes laterais para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações.

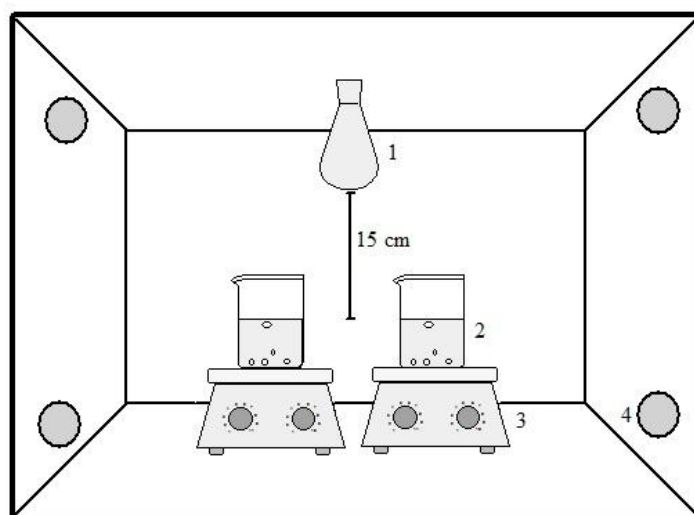


Figura 19. Unidade de irradiação artificial composta por: 1) luz UV artificial; 2) reator fotoquímico contendo efluente têxtil; 3) agitador magnético e 4) ventoinhas.

A unidade reacional foi caracterizada quanto ao espectro de emissão da lâmpada de mercúrio (sem bulbo), obtido em espectrômetro portátil VS140-Linear Array Spectrometer-HORIBA JOBIN YVON e também quanto ao espectro de absorção do vidro de borosilicato, utilizado como reator fotoquímico, obtido em espectrofotômetro Cary 50.

4.5.2. Degradação Fotocatalítica Artificial

As reações de fotodegradação artificial consistiram na utilização de 350,0 mL de efluente têxtil *in natura*, sendo avaliado o efeito dos seguintes parâmetros:

- a) pH da solução;
- b) concentração de catalisador e;
- c) mistura dos óxidos.

Os catalisadores investigados foram: Ti-500; Zn-500; Nb-500 e TiO₂-P25. A fotólise (ausência de catalisador) também foi avaliada. Todas as suspensões foram mantidas sob agitação magnética por 30 min no escuro, a fim de se obter o equilíbrio adsorção-dessorção, e submetidas posteriormente à irradiação. A temperatura foi mantida em torno de 25 °C e o pH das amostras monitorado ao final da reação. A duração das fotoreações foi de 300 min, com amostragens de 5,0 mL em intervalos de 50 min. As soluções foram filtradas a vácuo em papel filtro qualitativo, para a separação do catalisador, e em seguida analisadas em termos de redução de absorbância em comprimentos de onda selecionados (eficiência termodinâmica) e redução de DQO.

4.5.2.1. Efeito do pH

A avaliação da influência do pH foi realizada utilizando-se 350,0 mL do efluente de lavanderia de *jeans*, partindo-se de uma concentração de 0,250 g L⁻¹ dos catalisadores e tempo de irradiação de 300 min, baseado nos estudos de Garcia *et al.* (2009). O pH foi ajustado respectivamente à 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 pela adição de HCl e NaOH 0,10 mol L⁻¹. O pH natural do efluente têxtil *in natura* também foi estudado.

4.5.2.2. Efeito da Concentração de Catalisador

Encontrado o pH ideal, foram avaliadas as seguintes concentrações de catalisador: 0,175; 0,250; 0,500 e 0,750 g L⁻¹, dispersos sob agitação magnética em 350 mL de efluente têxtil e irradiados por 300 min.

4.5.2.3. Efeito da Mistura dos Óxidos

No intuito de avaliar o efeito da mistura dos óxidos sobre a atividade fotocatalítica, foi realizada a heterojunção dos catalisadores:

- a) TiO₂/Nb₂O₅ e;
- b) ZnO/Nb₂O₅.

A proporção usada foi de 50% em porcentagem mássica (m:m). Os materiais foram pesados em balança analítica separadamente (50%, m:m) e misturados manualmente. Após a mistura mecânica, foram submetidos ao mesmo procedimento de aglomeração de partículas (granulometria 0,150 e 0,300 mm) e calcinação (500 °C/5 h) usadas para os outros catalisadores. Os catalisadores mistos foram caracterizados por isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (análise textural), espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) e ponto de carga zero (pH_{pzc}), e foram nomeados da seguinte forma: Ti/Nb-500 e Zn/Nb-500.

4.6. IRRADIAÇÃO SOLAR

4.6.1. Unidade de Irradiação Solar

As condições de irradiação solar foram as mesmas utilizadas para as reações de fotodegradação artificial, porém o reator fotoquímico ficou exposto à radiação solar (Figura 20).

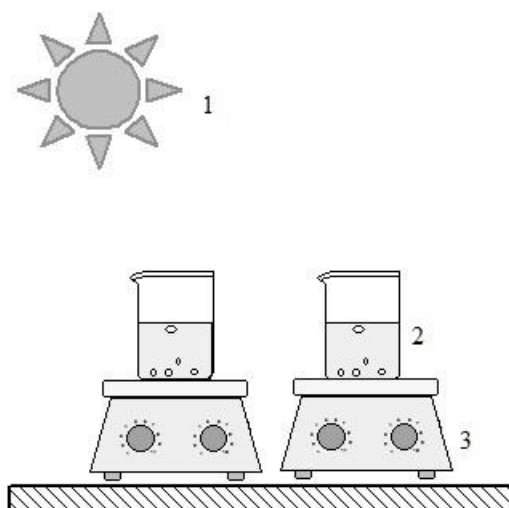


Figura 20. Unidade de irradiação solar composta por: 1) luz solar; 2) reator fotoquímico contendo efluente têxtil; 3) agitador magnético.

Nos dias de irradiação o clima estava seco, o céu praticamente sem nuvens e a temperatura em torno de 27 °C. Foram obtidos os espectros da radiação solar, monitorados, das 7:00 h às 19:00 h, ao longo dos dias em que as reações foram realizadas, por meio do piranômetro Campbell Scientific LI 200X em intervalos de 1 h.

4.6.2. Degradação Fotocatalítica Solar

Para os melhores resultados obtidos com as irradiações artificiais, os procedimentos foram repetidos para a fotodegradação utilizando radiação solar. As fotoreações foram realizadas nos dias 03 e 04 de abril/2014 (Outono). O efluente têxtil foi submetido à luz solar das 10:30 h às 15:30 h, sendo inicialmente 30 min sob agitação magnética no escuro, com amostragens de 5,0 mL em intervalos de 50 min.

4.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A partir das condições otimizadas, a atividade fotocatalítica dos catalisadores aplicados na degradação do efluente e consequentemente a eficiência da fotodegradação, foram estudadas por meio da:

- a) eficiência termodinâmica: redução de absorbância em comprimentos de onda selecionados;
- b) eficiência cinética: obtenção das constantes de velocidade e tempo de meia vida;
- c) redução de DQO;
- d) mineralização e;
- e) ecotoxicidade: bioensaios com *Artemia salina*.

4.7.1. Eficiência Termodinâmica

A eficiência termodinâmica da fotodegradação do efluente foi avaliada por meio da redução de absorbância nos comprimentos de onda associados aos compostos aromáticos simples (228, 254 e 284 nm), compostos aromáticos conjugados (310 e 350 nm) e compostos que absorvem na região visível (500 nm) (GARCIA *et al.*, 2009). A porcentagem de redução de absorbância foi calculada por meio da Equação 18:

$$\% \text{ de Redução Abs} = \frac{\text{Abs}_0 - \text{Abs}}{\text{Abs}_0} \times 100 \quad (18)$$

Em que:

Abs₀ = absorbância inicial e;

Abs = absorbância final (após fotocatalise).

4.7.2. Eficiência Cinética

Foram estudadas as cinéticas das reações por meio da determinação da constante de velocidade e tempo de meia vida.

Os dados obtidos para reações de fotodegradação do efluente têxtil foram ajustados à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood. A constante de velocidade foi determinada por meio da Equação 9 e o tempo de meia vida usando a Equação 15.

4.7.3. Redução de DQO

A eficiência da fotodegradação foi avaliada por meio da determinação da porcentagem de redução de DQO, tomando-se o valor da amostra de efluente *in natura*, a partir da Equação 19:

$$\% \text{ de Redução DQO} = \frac{\text{DQO}_{\text{inicial}} - \text{DQO}_{\text{final}}}{\text{DQO}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (19)$$

Em que:

$\text{DQO}_{\text{inicial}}$ = concentração ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) da amostra *in natura* (sem tratamento) e;

$\text{DQO}_{\text{final}}$ = concentração ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) da amostra tratada por fotocatalise.

4.7.4. Mineralização

A fim de verificar a eficiência da mineralização foram realizadas análises para caracterizar a formação de íons NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

4.7.5. Ecotoxicidade - Teste de Toxicidade Aguda - *Artemia Salina*

Os bioensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* foram realizados com base na metodologia proposta por Garcia *et al.* (2013).

Procedimento analítico: 23,0 g de NaCl foram diluídos a 1000 mL de água destilada e o pH da solução salina foi ajustado entre 8,0 e 9,0, por meio da adição de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Todos os bioensaios foram realizados em triplicata. O teste foi acompanhado de um controle negativo contendo somente água salina e um controle positivo contendo uma solução de dicromato de potássio $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

1º Dia – 1,0 L de solução salina foi preparada e deixada sob aeração por 24 h;

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

3º Dia – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, por meio de feixe luminoso, direcionando estes organismos, que foram

deixados mais 24 h sob iluminação. Os náuplios mais resistentes foram utilizados nos bioensaios de ecotoxicidade.

4º Dia – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em tubos de ensaios contendo as diluições apresentadas na Tabela 2. Estes foram incubados à temperatura ambiente na presença de luz, por 24 h.

Tabela 2. Diluições das amostras para os bioensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina*.

	Porcentagem do efluente (%)					
	0	15	35	50	75	100
Volume de efluente (mL)	0,0	0,3	0,7	1,0	1,5	2,0
Volume de solução salina (mL)	2,0	1,7	1,3	1,0	0,5	0,0

5º Dia – Após este período, a mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinou-se a concentração letal das amostras (LC_{50}), ou seja, a concentração necessária para matar 50% dos náuplios.

Para cada diluição de efluente testado, foi calculado o valor médio da mortalidade. Com estes dados foram construídas curvas de toxicidade (Mortalidade vs. Diluição do efluente). O LC_{50} foi calculado pelo ajuste linear das curvas de toxicidade utilizando o programa Origin 8.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

A seguir são apresentados os resultados da caracterização textural, estrutural e morfológica dos catalisadores.

5.1.1. Análise textural

A Figura 21 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para os catalisadores Ti-500, Zn-500, Nb-500 (após tratamento térmico) e TiO_2 -P25 (sem tratamento térmico).

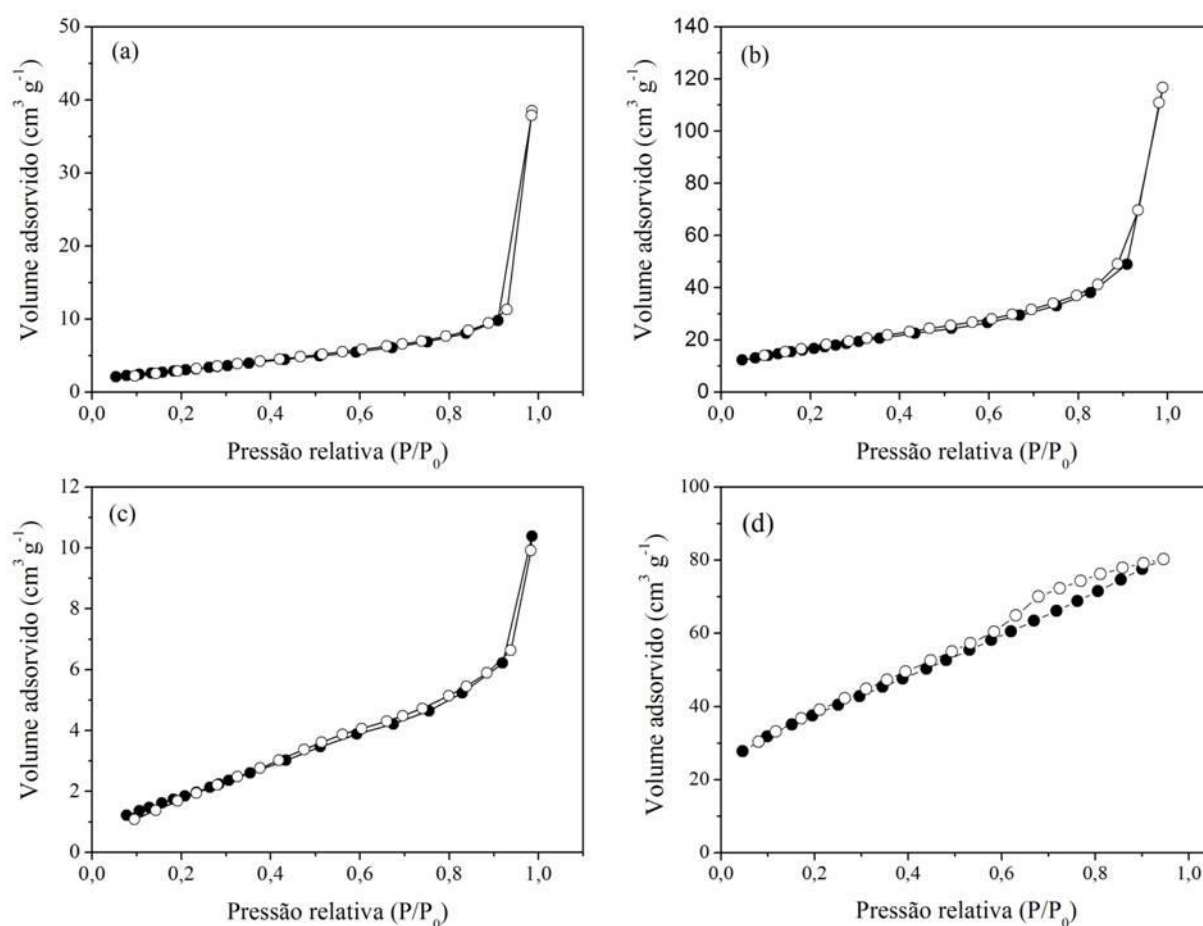


Figura 21. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os catalisadores: a) Ti-500; b) TiO_2 -P25; c) Zn-500 e d) Nb-500. Processos: (●) adsorção; (○) dessorção.

Os catalisadores Ti-500 (Figura 21 a), TiO₂-P25 (Figura 21 b) e Zn-500 (Figura 21 c), apresentaram isotermas próximas à do tipo II, típica de sólidos macroporosos ou não porosos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

O Nb-500 (Figura 21 d) apresentou isoterma do tipo IV com histerese, demonstrando que o processo de adsorção-dessorção não é reversível, fato causado pela condensação capilar, associada à presença de poros em fenda e também mesoporos (WANG *et al.*, 2012), indicando a presença predominante de microporos, como também encontrado por Prado *et al.* (2008).

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas para os catalisadores mistos Ti/Nb-500 e Zn/Nb-500.

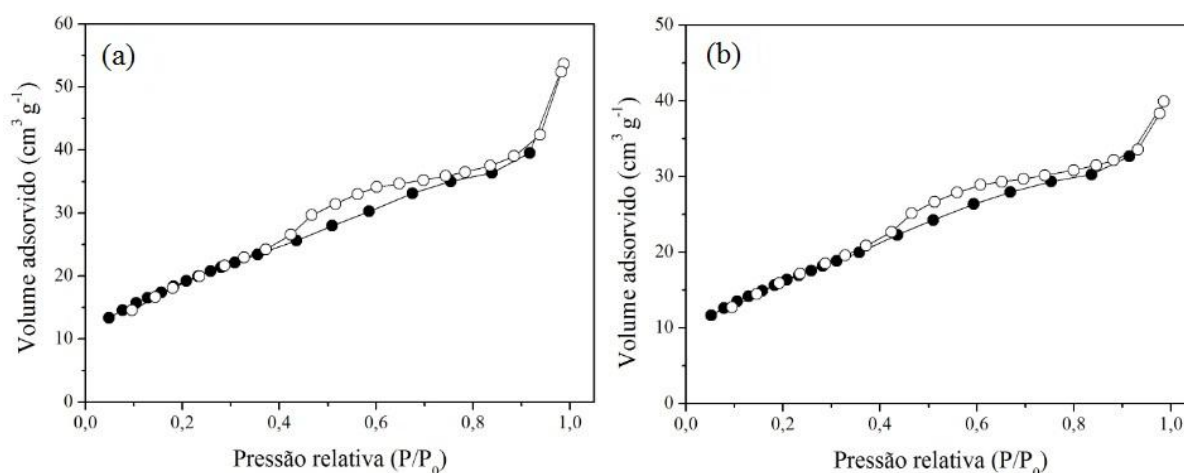


Figura 22. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os catalisadores: a) Ti/Nb-500 e b) Zn/Nb-500. Processos: (●) adsorção; (○) dessorção.

Nota-se que a heterojunção do Nb₂O₅ ao TiO₂ (Figura 22 a) e ao ZnO (Figura 22 b), provocou mudanças nas isotermas quando comparadas com as dos óxidos puros, conferindo tanto para o Ti/Nb-500 quanto para o Zn/Nb-500 características texturais do Nb₂O₅, entre elas a isoterma do tipo IV, atribuída para sólidos mesoporosos. Além disso, observou-se um aumento da quantidade de N₂ adsorvido, consequência da maior área superficial obtida com a mistura, como também observado por Lam *et al.* (2014).

Na Tabela 3 são apresentados os valores numéricos obtidos da análise textural para os catalisadores.

Tabela 3. Caracterização textural dos catalisadores.

Catalisador	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($10^{-2} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volume de microporos ($10^{-2} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
Ti-500	11,40	5,95	0,29	10,44
TiO ₂ -P25	60,55	8,07	1,77	5,97
Zn-500	7,42	1,61	0,14	4,33
Nb-500	134,30	12,40	3,28	1,85
Ti/Nb-500	69,66	8,31	1,34	2,39
Zn/Nb-500	58,98	6,18	1,36	2,09

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, baseado na isoterma de adsorção-dessorção de N₂ no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35. O volume de microporos foi avaliado empregando-se o método-t. O volume de poros foi calculado da quantidade de N₂ adsorvida na pressão relativa de 0,99.

O Ti-500 apresentou propriedades texturais maiores que do Zn-500, considerada a menor entre todos os catalisadores, com área específica de $7,42 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, próximo ao relatado por Velmurugan *et al.* (2011). A área específica obtida para o TiO₂-P25 foi de $60,55 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, valor próximo ao encontrado por outros autores (HAN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012).

O Nb-500 apresentou maior área específica, volume de poros e de microporos. García-Sancho *et al.* (2014) sintetizaram Nb₂O₅ obtendo valores de área específica e volume de poros próximos aos obtidos neste trabalho.

A mistura entre os óxidos promoveu um aumento significativo nas propriedades texturais, como área superficial, volume de poros e volume de microporos, quando comparadas aos óxidos puros, como também relatado por Lam *et al.* (2014) e Yan *et al.* (2014). Os catalisadores mistos apresentaram um aumento na área superficial específica de 11,40 para $69,66 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ na relação Ti/Nb-500 e de 7,42 para $58,98 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ na mistura Zn/Nb-500. O volume total de poros aumentou cerca de 5 vezes para o catalisador ZnO na presença de Nb₂O₅, alcançando mais de 100% de aumento.

Avaliando-se o diâmetro médio dos poros, verificou-se que todos os catalisadores apresentaram mesoporosidade (2 – 50 nm), com exceção do Nb-500 em que foi observada a presença de microporos (< 2 nm).

5.1.2. Difração de raios X

A Figura 23 apresenta os difratogramas dos catalisadores analisados com o auxílio do banco de dados JCPDS (1995).

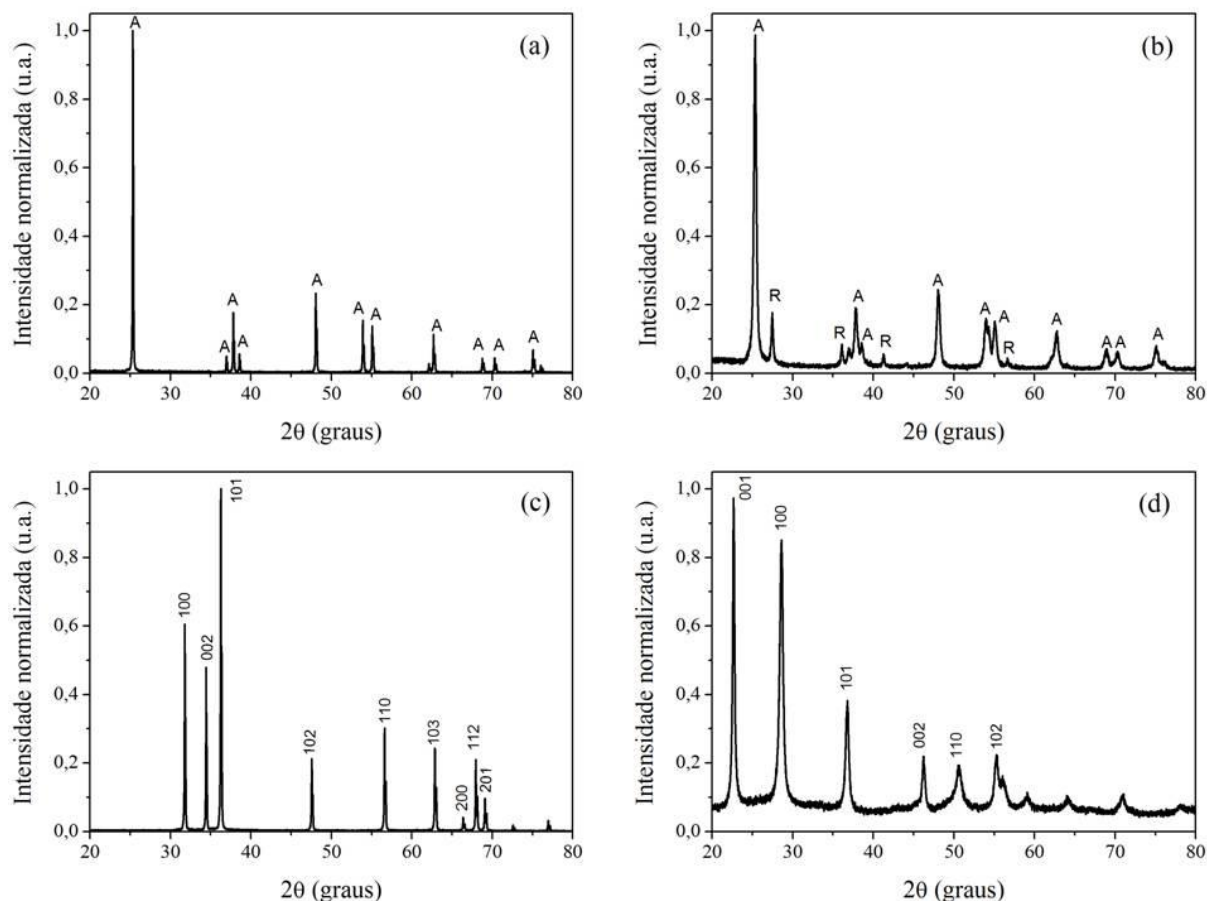


Figura 23. Difratogramas dos catalisadores: (a) Ti-500; (b) TiO₂-P25; (c) Zn-500 e (d) Nb-500. Picos: (A) anatase e (R) rutilo.

Para o catalisador Ti-500 (Figura 23 a) foi identificada apenas a fase anatase, e os picos estão de acordo com os resultados da literatura (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; SU *et al.*, 2004; JCPDS, 1995).

O TiO₂-P25 (Figura 23 b) apresentou picos correspondentes às fases anatase e rutilo. O pico do plano do cristal (101) para a fase anatase apareceu em 2θ igual 25,37 e o plano do cristal (110) para a fase rutilo em 27,55, próximo ao encontrado por Sakthivel *et al.* (2003).

Observou-se que o Zn-500 (Figura 23 c) apresentou a fase cristalina do tipo wurtzita com estrutura hexagonal (SARAVANAN *et al.*, 2013; VELMURUGAN *et al.*, 2011). Picos

característicos de ZnO foram observados para 2θ em 31,73, 34,42, 36,25, 47,48 e 56,53, correspondendo aos planos (100), (002), (101), (102) e (110), respectivamente. A intensidade relativamente alta do pico (101) é indicativa de crescimento anisotrópico e implica uma orientação preferida dos cristalitos (VELMURUGAN *et al.*, 2011).

O catalisador Nb-500 (Figura 23 d) apresentou picos bem definidos, indicando a presença da fase cristalina TT-Nb₂O₅, que apresenta estrutura hexagonal. Os picos obtidos para o Nb-500 foram os mesmos relatados por outros autores (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; JEHNIG e WACHS, 1991; KO e WEISSMAN, 1990).

5.1.3. Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Os gráficos construídos para a obtenção do pH_{pcz} dos catalisadores estão apresentados no Apêndice 1. Na Tabela 4 são apresentados os valores do pH_{pcz} encontrados para os catalisadores.

Tabela 4. Ponto de carga zero dos catalisadores.

Catalisador	pH _{pcz}
Ti-500	6,93
TiO ₂ -P25	6,12
Zn-500	8,30
Nb-500	4,79
Ti/Nb-500	4,22
Zn/Nb-500	7,45

O pH no qual a superfície de um óxido está neutralizada é definido como o ponto de carga zero (pH_{pcz}). Se a solução em contato com o catalisador tiver pH > pH_{pcz}, a superfície estará carregada negativamente, e para valores de pH < pH_{pcz}, a superfície estará carregada positivamente. Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico, pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador (MALATO *et al.*, 2009).

O Ti-500 apresentou pH_{pcz} próximo a 7,0, em conformidade com valores da literatura (FERRARI-LIMA, 2011; MALATO *et al.*, 2009), indicando que a superfície do TiO₂ estará carregada positivamente em meio ácido (pH < 6,93) com predominância de espécies Ti-OH₂⁺, ou carregada negativamente Ti-O⁻ em condições alcalinas (pH > 6,93). Uma vez que o efluente têxtil apresenta compostos de carga negativa, uma solução ácida favorece a adsorção desses na superfície do fotocatalisador e com isso, a eficiência de fotodegradação aumenta

(DANESHVAR *et al.*, 2004). A partir da mistura com Nb_2O_5 , houve uma redução no valor do pH_{pcz} de 6,93 para 4,22 para o catalisador Ti/Nb-500.

O valor do pH_{pcz} obtido para o TiO_2 -P25 (6,12) está próximo ao relatado na literatura (SAKTHIVEL *et al.*, 2003).

Para o Zn-500 foi encontrado pH_{pcz} igual a 8,30, como também obtido por SAKTHIVEL *et al.* (2003). A heterojunção Zn/Nb-500 promoveu uma diminuição desse valor para 7,45.

O Nb-500 apresentou pH_{pcz} (4,79) muito próximo ao valor encontrado por Bolzon e Prado (2011). De acordo com a literatura, o valor do pH_{pcz} para o Nb_2O_5 comercial da CBMM mostraram-se ácidos, entre 2,0 e 6,0 dependendo da temperatura de calcinação (PRADO *et al.*, 2008).

5.1.4. Espectroscopia Fotoacústica

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um catalisador por meio da absorção de radiação com energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, essa absorção promoverá um elétron da banda de condução do catalisador para a banda de valência, permitindo a geração de pares elétron-lacuna que conduzirão à formação dos radicais oxidantes (FERRARI-LIMA, 2011). Conhecendo o valor da energia de *band gap* de um catalisador é possível mensurar a energia para sua ativação e em que região do espectro eletromagnético ela se encontra.

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos para os catalisadores estão apresentados na Figura 24.

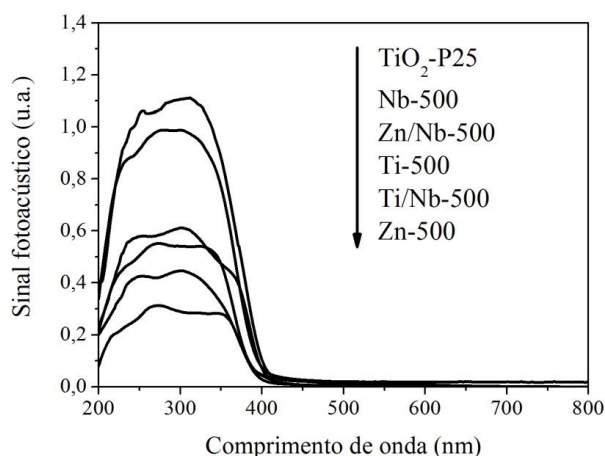


Figura 24. Espectros de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores.

A partir dos espectros de absorção, foram construídos gráficos de $(\text{Abs} \times E \text{ (eV)})^m$ em função de $E \text{ (eV)}$ para a obtenção da energia de *band gap* pelo método direto, em que, $m = 2$ (Apêndice 2). O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Equação 14 (COLPINI *et al.*, 2014; FERRARI-LIMA *et al.*, 2013). Os valores da energia de *band gap* calculados e os respectivos comprimentos de onda estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. *Band gap* e comprimentos de onda dos catalisadores.

Catalisador	<i>Band gap</i> (eV)	λ (nm)
Ti-500	3,30	376
TiO ₂ -P25	3,12	397
Zn-500	3,24	383
Nb-500	3,27	379
Ti/Nb-500	3,25	382
Zn/Nb-500	3,14	395

Observou-se que todos os catalisadores apresentaram valores da energia de *band gap* (E_g) relativamente próximos, sendo o menor valor encontrado para o TiO₂-P25 ($E_g = 3,12$) com absorção de energia próxima a região visível (397 nm). Os catalisadores mistos apresentaram diminuição no valor da energia de *band gap* e consequentemente, obtiveram aumento na região de absorção do espectro eletromagnético, ou seja, a região de absorção do Ti/Nb-500 aumentou de 376 para 382 nm, enquanto que a heterojunção Zn/Nb-500 passou a absorver energia em 395 nm, comprimento de onda próximo à região visível.

Nota-se que todos os comprimentos de onda de máxima absorção dos catalisadores se encontraram na região UV do espectro eletromagnético ($\lambda < 400 \text{ nm}$), em conformidade com Prado *et al.* (2008). Desta forma, os catalisadores podem absorver radiação UV, de uma fonte artificial ou solar, e serem ativados pelo par elétron-lacuna gerado, que participam diretamente das reações fotocatalíticas. Herrmann (1999) observou a necessidade de verificar se os reagentes, no caso o efluente têxtil, não absorvem luz no comprimento de onda da radiação incidente, para que seja garantida a exclusividade da fotoativação do catalisador e seja mantido um regime puramente fotocatalítico e não fotoquímico. Tal fato pode ser verificado pelo espectro de absorção do efluente, na região de emissão da lâmpada utilizada na fotoativação, que será apresentado na Figura 30.

5.1.5. Infravermelho (FT-IR)

Na Figura 25 estão apresentados os espectros de infravermelho, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , obtidos para os catalisadores.

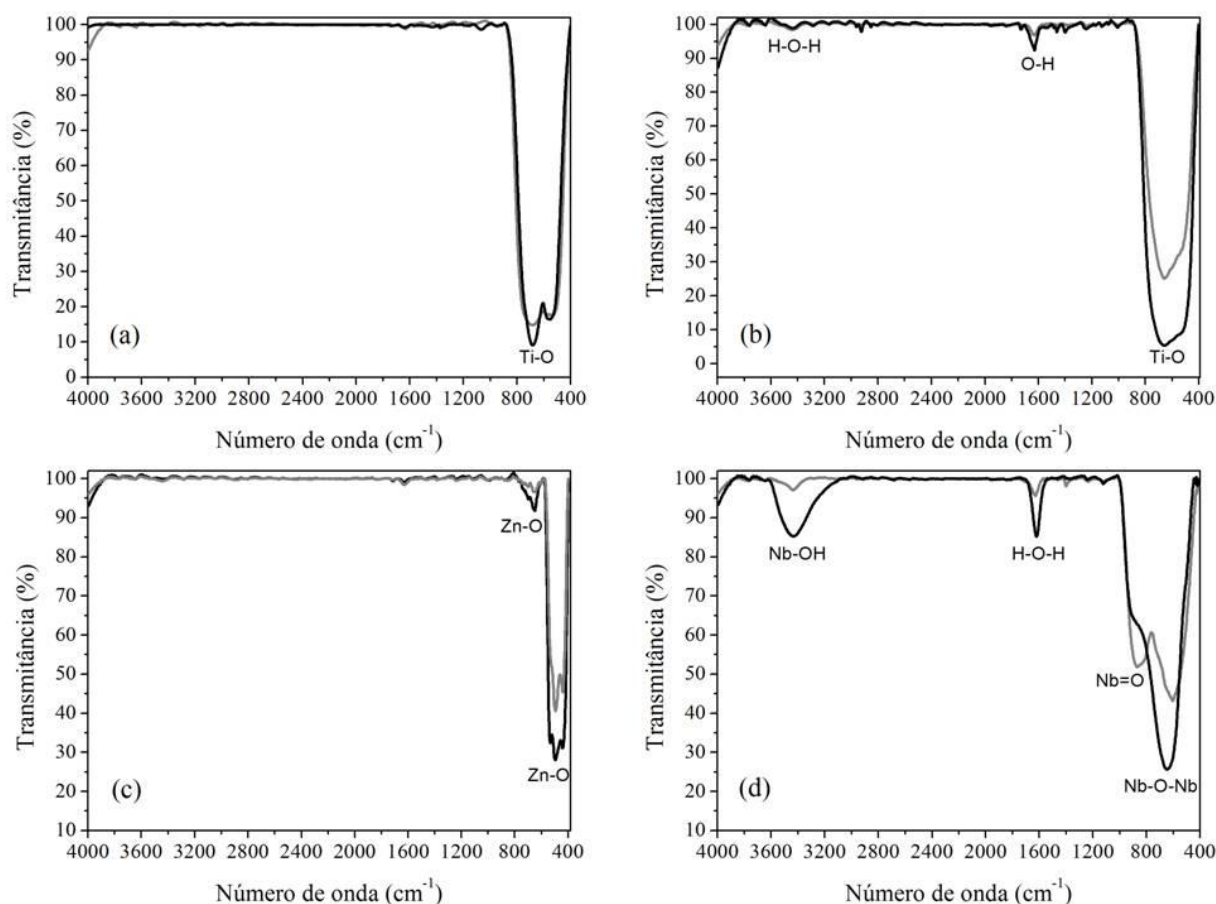


Figura 25. Espectros de infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para os catalisadores: (a) Ti-500; (b) TiO_2 -P25; (c) Zn-500 e (d) Nb-500. Sendo: (-) antes e (---) após fotodegradação.

A análise no infravermelho foi utilizada para identificar um composto ou investigar a composição dos catalisadores antes e após fotodegradação.

O Ti-500 (Figura 25 a) e TiO_2 -P25 (Figura 25b) apresentaram banda principal na região entre 400-700 cm^{-1} atribuído à presença de ligações Ti-O (FERRARI-LIMA, 2013). O TiO_2 -P25 apresentou ombro em 1630 cm^{-1} referente à deformação angular de moléculas de água e ao estiramento das ligações O-H (hidroxilas superficiais), respectivamente (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2012).

O Zn-500 (Figura 25 c) apresentou banda principal na região entre 400-600 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação Zn-O (VELMURUGAN *et al.*, 2011).

O Nb-500 (Figura 25 d) apresentou banda em 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação Nb-OH, um pico em 1600 cm^{-1} relacionado às hidroxilas superficiais, e uma banda principal entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ devido à vibração angular Nb-O-Nb. Após reação, a intensidade dos picos diminuiu e uma nova banda em 880 cm^{-1} apareceu, fato atribuído ao estiramento Nb=O (PRADO *et al.*, 2008).

Notou-se que para todos os catalisadores, exceto Nb-500, não houve o aparecimento de novos picos após fotoreações, apenas uma redução na intensidade.

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia e defeitos de superfícies, foram obtidas micrografias para os catalisadores antes e após degradação fotocatalítica do efluente têxtil, e estão apresentadas nas Figuras 26 a 29.

O Ti-500 (Figura 26) possui morfologia formada por partículas esféricas irregulares, bem distribuídas. A existência de aglomerados de partículas pode estar associada ao tratamento térmico ao qual foi submetido (WANG *et al.*, 2012). Após fotodegradação, o catalisador passou por uma leve mudança em sua superfície, com diminuição de aglomerados, mantendo sua morfologia inicial.

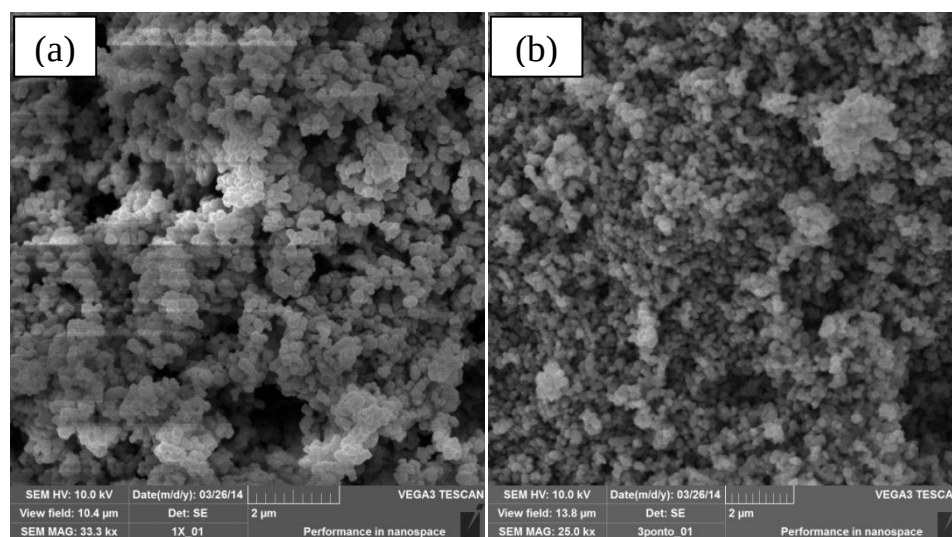


Figura 26. Micrografia do Ti-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).

TiO₂-P25 (Figura 27) apresentou superfície porosa, com aglomerados de partículas maiores que o Ti-500 (WANG *et al.*, 2012). Após reação, teve sua superfície alterada, com diminuição dos aglomerados, mas o tamanho das partículas foi preservado.

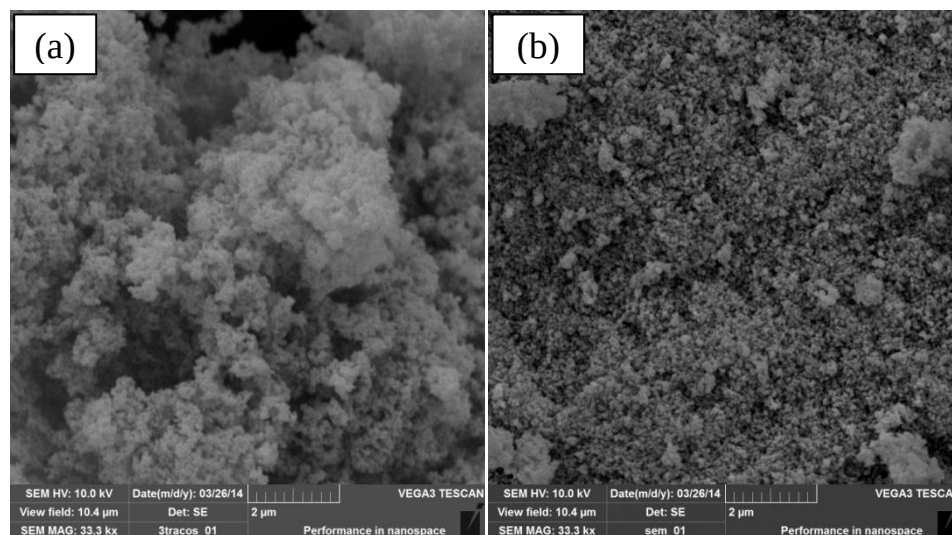


Figura 27. Micrografia do TiO₂-P25: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).

O Zn-500 (Figura 28), apresentou morfologia semelhante a aglomerados irregulares, formando uma estrutura de aglomerados de partículas, próximo ao relatado por Saravanan *et al.* (2013). Nota-se que após reação, o catalisador perdeu sua morfologia inicial, podendo ser devido à adsorção física do efluente em sua superfície durante o processo fotocatalítico.

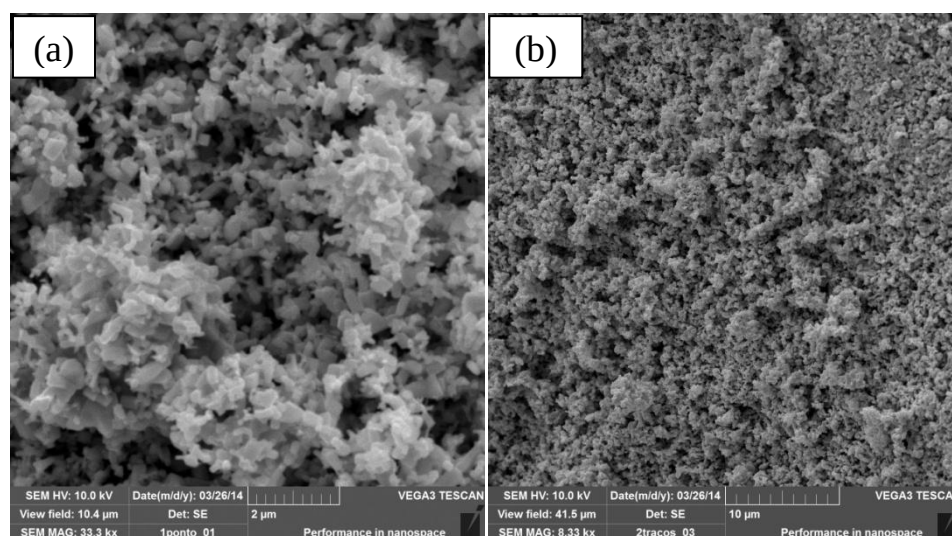


Figura 28. Micrografia do Zn-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).

O catalisador Nb-500 (Figura 29) apresentou partículas polidispersas, com grandes aglomerados (PRADO *et al.*, 2008). A fotodegradação alterou levemente sua superfície, prevalecendo sua morfologia inicial.

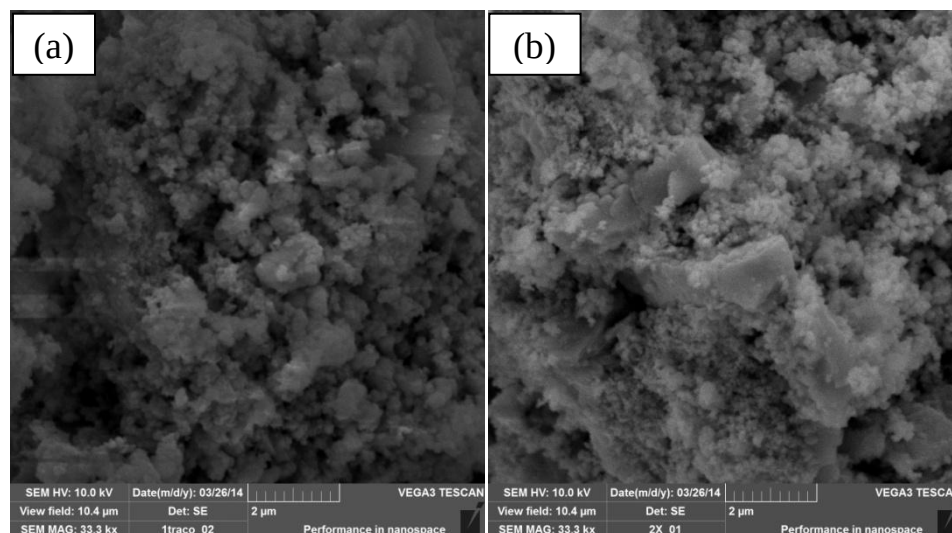


Figura 29. Micrografia do Nb-500: (a) antes e (b) após reação de fotodegradação (ampliação de 5000x).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da caracterização físico-química do efluente têxtil *in natura*, logo após a sua coleta.

Tabela 6. Caracterização físico-química do efluente têxtil de lavanderia industrial de *jeans in natura* e os limites padrões determinados na legislação ambiental brasileira.

Parâmetro	Efluente <i>in natura</i>	Limites padrões*
pH	7,03 ± 0,37	5,0 – 9,0
Temperatura (°C)	35 ± 2	< 40 °C
Turbidez (NTU)	113,0 ± 2,7	100
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	558,50 ± 5,05	200
DBO _{5, 20 °C} (mgO ₂ L ⁻¹)	170,0	50
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	42,07 ± 0,07	250
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	2,39 ± 0,07	3,7
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	1,46 ± 0,13	10,0
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,066 ± 0,003	1,0
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	287,5 ± 37,5	250
λ de máxima absorção	660	-

* Limites padrões de lançamento de efluente de lavanderia industrial de *jeans* estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 e pela Resolução CEMA nº 70/2009.

O efluente têxtil apresentou pH neutro, turbidez moderada e elevados valores de matéria orgânica expressos por altas concentrações de $\text{DBO}_{5, 20^\circ\text{C}}$ e DQO, sendo estes acima dos limites padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Elevados valores de matéria orgânica são resultados dos produtos químicos utilizados no processo de acabamento e lavagens do *jeans* (detergentes, amaciantes, oxidantes, ácidos, bases entre outros) bem como ao elevado teor de corante, não fixado a fibra, liberado no efluente.

A Figura 30 apresenta o espectro de absorção UV-Vis do efluente têxtil *in natura*. Verificou-se que o efluente têxtil apresentou banda de máxima absorbância em torno de 660 nm (região visível) e um ombro próximo de 285 nm (região UV).

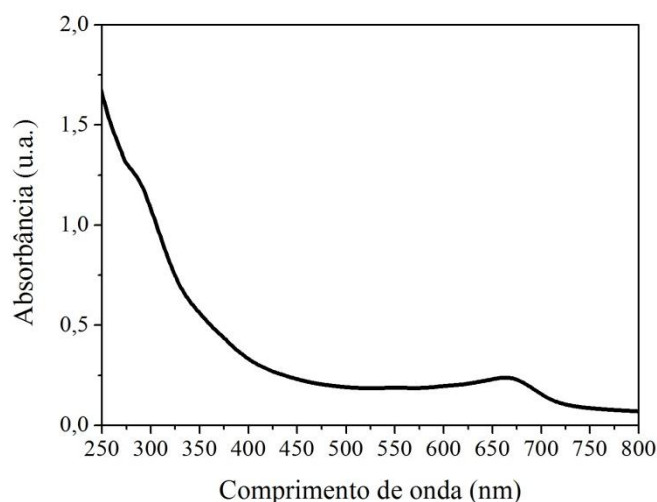


Figura 30. Espectro de absorção UV-Vis do efluente têxtil de lavanderia industrial de *jeans in natura*.

A partir do espectro UV-Vis, foi possível obter os valores numéricos das absorbâncias referentes aos comprimentos de onda estudados para o efluente têxtil *in natura* (Tabela 7).

Tabela 7. Valores de absorbância referente aos comprimentos de onda estudados para o efluente têxtil *in natura*.

Amostra	Absorbância						
	228 (nm)	254 (nm)	284 (nm)	310 (nm)	350 (nm)	500 (nm)	660 (nm)
<i>in natura</i>	2,6420	1,5856	1,2539	0,9405	0,5619	0,1909	0,2376

5.3. IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL

5.3.1. Caracterização da Unidade de Irradiação Artificial

O espectro de emissão da lâmpada pode ser visto na Figura 31 a. Verificaram-se picos de emissão máxima em 365; 438 e 548 nm. Pode-se considerar que o primeiro pico será o responsável pela ativação dos catalisadores, cujos λ de máxima absorção foram menores que 400 nm. Por meio do espectro de absorção do reator de vidro (Figura 31 b), confirmou-se que a radiação emitida pela lâmpada não é absorvida por ele.

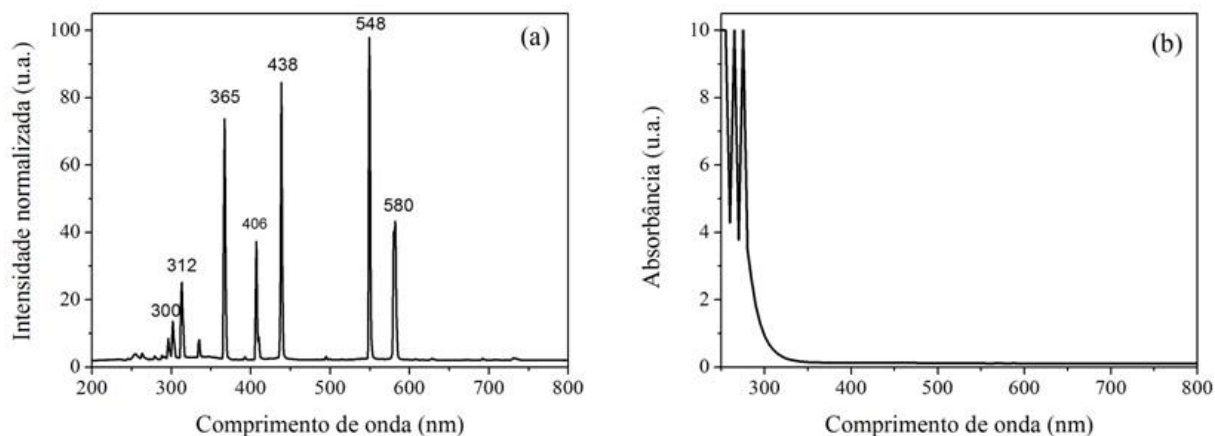


Figura 31. (a) Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio (sem bulbo); (b) Espectro de absorção do reator fotoquímico (vidro borossilicato).

5.4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA ARTIFICIAL

5.4.1. Efeito do pH da Solução

O pH da solução é um parâmetro importante para os óxidos metálicos atuarem como fotocatalisador, uma vez que este influencia nas propriedades de carga superficial (HABIBI *et al.*, 2005).

A Figura 32 apresenta a porcentagem de redução de absorbância (em diferentes comprimentos de onda) em função do pH, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise.

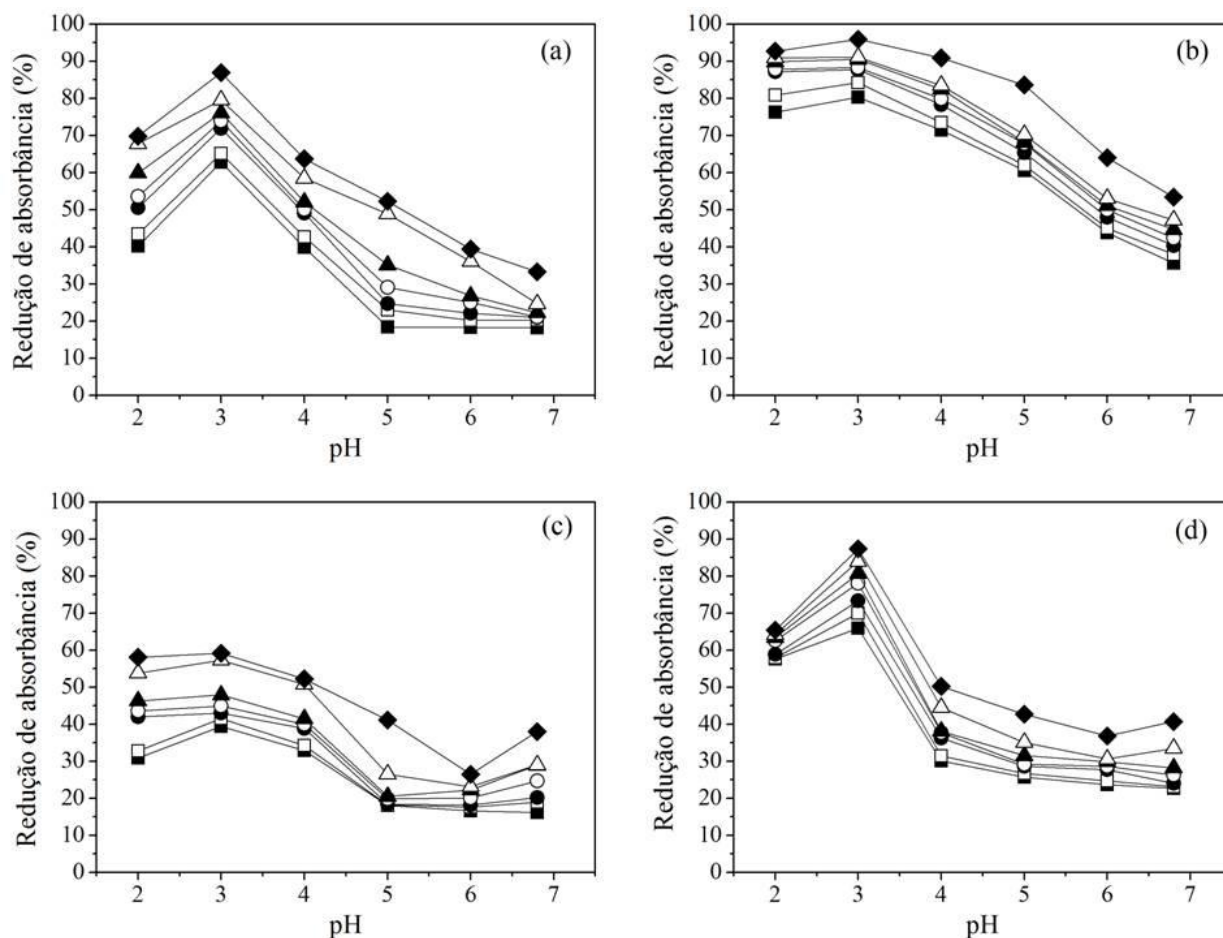


Figura 32. Porcentagens de redução de absorvância em função do pH do meio para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (a) Ti-500; (b) $\text{TiO}_2\text{-P25}$; (c) Zn-500; (d) Nb-500, e concentração fixa $0,250 \text{ g L}^{-1}$. Comprimentos de onda estudados: (■) 228 nm; (□) 254 nm; (●) 284 nm; (○) 310 nm; (▲) 350 nm; (△) 500 nm e (◆) 660 nm.

Nota-se que os melhores resultados de degradação foram obtidos em pH 3,0 para todos os catalisadores, obtendo valores de redução de absorvância, monitorados em $\lambda_{\text{máx}}$, de 95,91%; 87,35%; 86,95% e 59,18%; para $\text{TiO}_2\text{-P25}$, Nb-500, Ti-500 e Zn-500, respectivamente, após 300 min de irradiação.

A eficiência da degradação em pH 3,0, pode ser confirmada por meio da Figura 33, que apresenta a porcentagem de redução de DQO em função do pH, após fotodegradação. O aumento do pH da solução de 3,0 para próximo de 7,0, diminui a eficiência da degradação de 70,46% para 11,03% na presença de Ti-500; 50,28% para 15,27% na presença de Zn-500; 65,83% para 16,86% na presença de Nb-500 e de 69,73% para 33,80% utilizando $\text{TiO}_2\text{-P25}$, totalizando, em média, cerca de 70% de redução na eficiência de degradação.

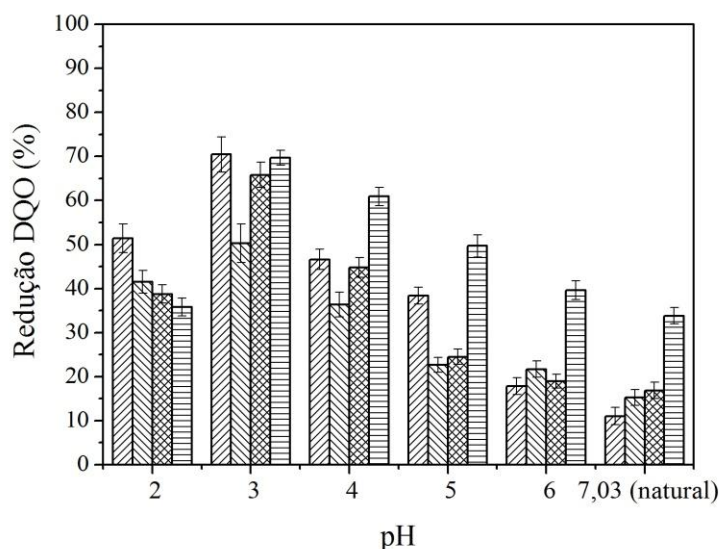


Figura 33. Porcentagens de redução de DQO em função do pH para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (▨) Ti-500; (▩) Zn-500; (░) Nb-500 e (▬) TiO₂-P25, com concentração fixa em 0,250 g L⁻¹.

Alterações no pH podem, portanto, influenciar a adsorção de moléculas de corante sobre a superfície dos catalisadores, passo importante para que a foto-oxidação catalítica ocorra (GÜMÜS e AKBAL, 2011; KONSTANTINOÜ e ALBANIS, 2004).

Levando-se em consideração o ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos catalisadores (Tabela 4), em meio ácido ($pH < pH_{pcz}$) as superfícies estão carregadas positivamente, favorecendo a interação eletrostática entre os ânions das moléculas de corantes e a superfície do fotocatalisador, aumentando assim, a eficiência da fotodegradação (GÜMÜS e AKBAL, 2011). Ao passo que, em condições alcalinas ($pH > pH_{pcz}$), as superfícies estão carregadas negativamente, desfavorecendo a adsorção dos constituintes do efluente e, conseqüentemente, a eficiência da fotodegradação (HABIBI *et al.*, 2005; AKPAN e HAMEED, 2009).

Outros autores relataram que a eficiência, tanto da redução de absorbância quanto da redução de DQO de efluentes têxteis, foi mais elevada em condições ácidas (GÜMÜS e AKBAL, 2011; PEKAKIS *et al.*, 2006).

5.4.2. Efeito da Concentração de Catalisador na Solução

No intuito de verificar o comportamento da degradação do efluente têxtil, foi estudada a influência da concentração de catalisador no aumento da velocidade de degradação (Figura 34).

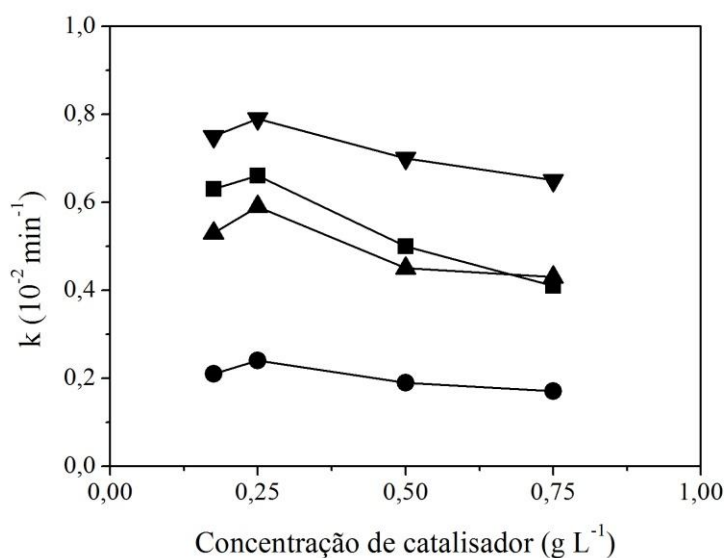


Figura 34. Efeito da concentração de catalisador na constante de velocidade de degradação do efluente têxtil em 660 nm (k): (■) Ti-500; (●) Zn-500; (▲) Nb-500 e (▼) TiO₂-P25, em pH 3,0.

Por meio da Figura 34, assumindo que a superfície do catalisador e a absorção de luz são fatores limitantes do processo de fotodegradação, observou-se que o aumento da concentração de catalisador na solução não foi proporcional ao aumento da velocidade de degradação. A adição de excesso causou efeito negativo sobre a degradação, pois a velocidade torna-se independente da massa de catalisador, uma vez que nem todas as partículas conseguem ser irradiadas (RODRIGUES *et al.*, 2008), devido ao aumento da dispersão da luz, que pode suprimir ou inibir mecanismos de fotocatalise (HAN *et al.*, 2012).

Este efeito fica evidente nos resultados de redução de DQO (%) em função da concentração de catalisador (Figura 35). Os melhores resultados foram encontrados para uma concentração de 0,250 g L⁻¹ de catalisador, acima disso, a fotodegradação começou a ser prejudicada.

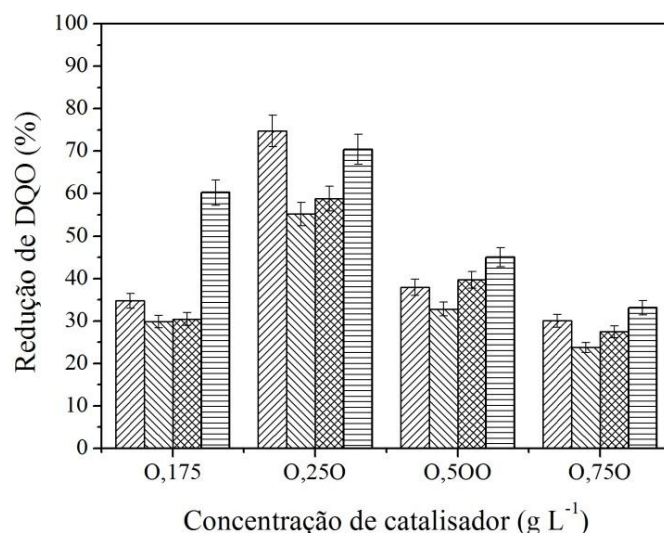


Figura 35. Porcentagens de redução de DQO em função da concentração de catalisador para o efluente têxtil tratado por fotocatalise com: (▨) Ti-500; (▩) Zn-500; (▤) Nb-500 e (▬) TiO₂-P25, com pH fixo em 3,0 (pH ótimo).

Quando a concentração de catalisador aumenta, a turbidez excessiva da suspensão impede a penetração de luz no reator, e esta deficiência acaba prejudicando o sistema. Há também a possibilidade do aumento das interações partícula-partícula tornarem-se significantes pelo grande número de partículas em suspensão, reduzindo a densidade de sítios reativos e elétrons disponíveis na superfície do catalisador (NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

5.4.3. Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores: TiO₂, ZnO e Nb₂O₅

A atividade fotocatalítica entre os catalisadores foi avaliada sob condições ótimas de pH e concentração de catalisador. A Figura 36 (a) apresenta as porcentagens de redução de absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e a Figura 36 (b) fornece as porcentagens de redução de DQO para o efluente têxtil tratado por fotocatalise utilizando diferentes catalisadores.

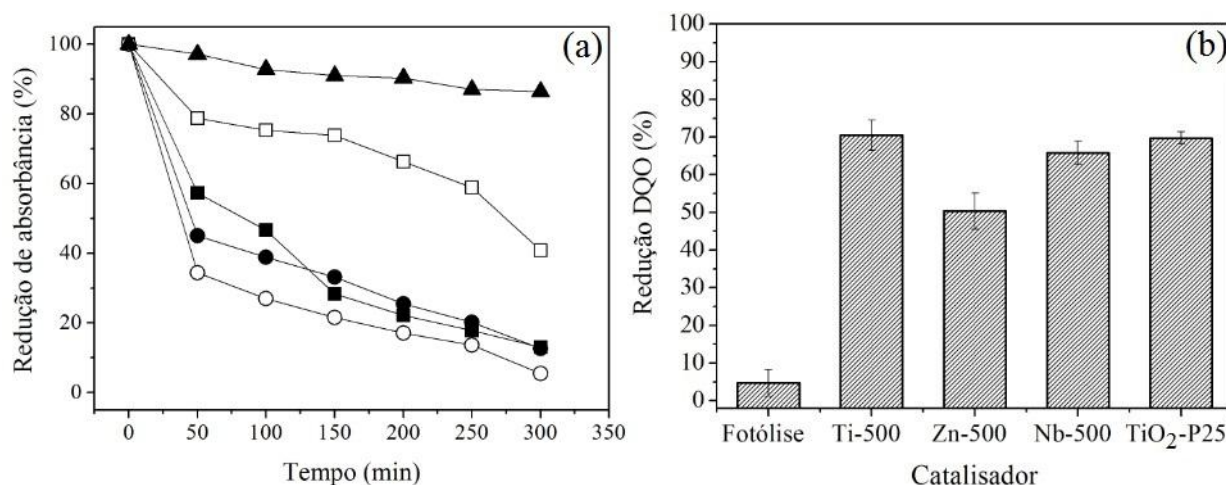


Figura 36. (a) Porcentagens de redução de absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti-500; (□) Zn-500; (●) Nb-500, (○) TiO₂-P25 e (▲) Fotólise, em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Observou-se que a fotólise foi ineficiente, tanto para a redução de absorbância (Figura 36 a) quanto para a redução de DQO (Figura 36 b), evidenciando, dessa forma, a necessidade da presença do catalisador.

A eficiência na redução de absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) aumentou cerca de 85% na presença de Ti-500 e 86% na presença de Nb-500 e degradou a matéria orgânica em aproximadamente 71 e 66%, respectivamente, enquanto que 97% de redução de absorbância e 70% de DQO foi obtido na presença do TiO₂-P25. Enquanto que para o Zn-500, a degradação não foi muito efetiva, obtendo valores máximos de degradação ($\lambda_{\text{máx}}$) e redução de DQO em torno de 68 e 50%, respectivamente.

A Tabela 8 apresenta as porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância para todos os comprimentos de onda estudados para o efluente têxtil tratado por fotocatalise. Nota-se que os valores de redução de absorbância ficaram estatisticamente iguais entre os catalisadores Ti-500 e Nb-500.

Pode-se observar que a maior porcentagem de redução da absorbância (Tabela 8) ocorreu para os comprimentos de onda em 500 e 660 nm, correspondente aos compostos que absorvem na região visível.

Tabela 8. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.

Catalisador	% Redução de Absorbância			
	228 nm	254 nm	284 nm	310 nm
Ti-500	60,31±2,48 ^a	62,42±2,77 ^a	68,63±3,24 ^a	71,59±2,27 ^a
Zn-500	43,19±3,73 ^b	45,46±3,91 ^b	46,32±2,84 ^b	47,75±2,84 ^b
Nb-500	62,17±3,82 ^a	66,20±3,75 ^a	70,79±2,56 ^a	75,57±3,40 ^a
TiO ₂ -P25	76,58±3,72 ^c	80,40±3,79 ^c	83,76±3,96 ^c	85,26±3,02 ^c
Fotólise	8,03±3,87 ^d	8,35±4,03 ^d	9,25±3,89 ^d	10,16±2,88 ^d

Catalisador	% Redução de Absorbância		
	350 nm	500 nm	660 nm
Ti-500	74,57±1,54 ^a	77,47±2,11 ^a	84,50±2,46 ^a
Zn-500	51,69±4,45 ^b	64,61±5,30 ^b	67,82±5,64 ^b
Nb-500	78,56±32,13	81,80±2,44 ^a	86,02±1,33 ^{a,c}
TiO ₂ -P25	88,70±1,84 ^c	93,54±2,44 ^c	96,78±0,87 ^c
Fotólise	11,18±3,45 ^d	12,83±2,78 ^d	13,63±3,65 ^d

% degradação = (abs inicial – abs final / abs inicial) x 100;

* Concentração de catalisador: 0,250 g L⁻¹ e pH 3,0;

* Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

A maior eficiência termodinâmica (Figura 37 a) e cinética (Figura 37 b) foi encontrada para o TiO₂-P25, devido a sua área superficial relativamente alta e também a granulometria mais fina de suas partículas. Além disso, TiO₂-P25 apresentou menor energia de *band gap*, absorvendo com mais eficiência a energia fornecida pela lâmpada. No entanto, os catalisadores Ti-500 e Nb-500 também mostraram-se eficientes, os quais apresentaram reduções de absorbância e DQO próximas às do TiO₂-P25.

O TiO₂-P25 é muito utilizado comercialmente, e foi usado como controle positivo neste trabalho, pois sabe-se que este apresenta alta atividade fotocatalítica, porém, o TiO₂ P25 comercial apresenta-se na forma de nanopartículas, dificultando o seu uso industrial, visto que a separação e a reutilização do mesmo torna-se inviável para aplicações industriais em grande escala, o que requer altos investimentos com sistemas de ultrafiltração com membranas, que ainda apresenta ciclos reduzidos devido a saturação dos poros da membrana pelas partículas finas do catalisador.

O diferencial deste trabalho está na granulometria apresentada pelos catalisadores, Ti-500 e Nb-500, que podem ser facilmente separados da solução utilizando um sistema simples

de filtração com papel filtro comum, contribuindo desta forma, para um desenvolvimento sustentável e economicamente viável para aplicação industrial, mantendo-se a atividade fotocatalítica semelhante ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

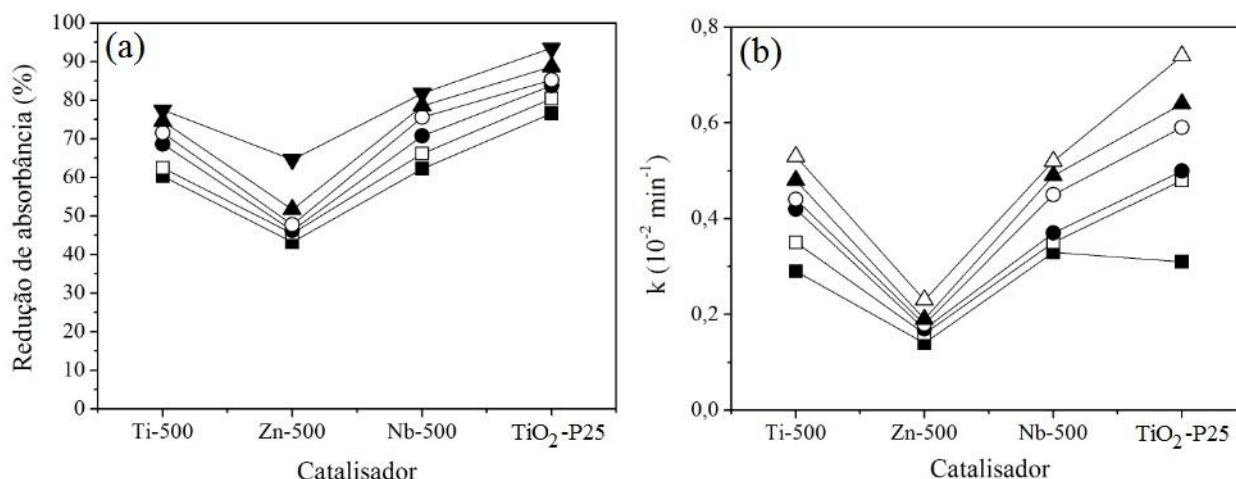


Figura 37. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorvância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (Δ) 500 nm em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Observou-se a menor eficiência, tanto termodinâmica quanto cinética, para o Zn-500, evidenciando baixa atividade fotocatalítica, podendo estar associada à baixa área superficial e ao maior diâmetro de poros. Outro fator, pode estar relacionado ao pH_{pcz} estar muito afastado do pH do efluente, pois segundo Gogate e Pandit (2004), a adsorção dos poluentes e a velocidade de degradação são máximas próximo ao pH_{pcz} do catalisador. Ou ainda, segundo Velmurugan *et al.* (2011) e Li e Haneda (2003) o ZnO pode frequentemente sofrer fotocorrosão quando submetido à radiação UV, diminuindo sua atividade fotocatalítica.

Em termos de constantes de velocidade das reações (k), apresentadas na Tabela 9, Ti-500 e Nb-500 novamente apresentaram valores maiores que o Zn-500. Segundo Herrmann (2010), a consideração de uma maior atividade fotocatalítica de um catalisador requer um aumento da eficiência em pelo menos um fator de dois. Esse aumento foi observado para os catalisadores Ti-500 e Nb-500 quando comparados ao Zn-500 em termos de eficiência cinética.

Tabela 9. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.

		Comprimento de onda (nm)			
Catalisador		228	254	284	310
Ti-500	k (min ⁻¹)	0,0029	0,0035	0,0042	0,0044
	$t_{1/2}$ (min)	239	198	165	157
	R	0,9150	0,9502	0,9567	0,9626
Zn-500	k (min ⁻¹)	0,0014	0,0016	0,0017	0,0018
	$t_{1/2}$ (min)	495	433	407	385
	R	0,9028	0,9345	0,9717	0,9616
Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0033	0,0035	0,0037	0,0045
	$t_{1/2}$ (min)	210	198	187	154
	R	0,9158	0,8973	0,9001	0,9145
TiO ₂ -P25	k (min ⁻¹)	0,0031	0,0048	0,0050	0,0059
	$t_{1/2}$ (min)	223	144	138	117
	R	0,9724	0,9490	0,9499	0,9340
Fotólise	k (min ⁻¹)	0,00070	0,00072	0,00075	0,00077
	$t_{1/2}$ (min)	990	963	924	900
	R	0,9532	0,9678	0,9688	0,9702

		Comprimento de onda (nm)		
Catalisador		350 nm	500 nm	660 nm
Ti-500	k (min ⁻¹)	0,0048	0,0053	0,0066
	$t_{1/2}$ (min)	144	130	105
	R	0,9937	0,9883	0,9908
Zn-500	k (min ⁻¹)	0,0019	0,0023	0,0024
	$t_{1/2}$ (min)	364	301	288
	R	0,9634	0,9224	0,9375
Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0049	0,0052	0,0059
	$t_{1/2}$ (min)	141	133	117
	R	0,9548	0,9698	0,9687
TiO ₂ -P25	k (min ⁻¹)	0,0064	0,0074	0,0079
	$t_{1/2}$ (min)	108	93	87
	R	0,9506	0,9326	0,9548
Fotólise	k (min ⁻¹)	0,00080	0,00085	0,00090
	$t_{1/2}$ (min)	866	815	770
	R	0,9768	0,9789	0,9812

k = coeficiente angular obtido plotando-se $\ln \text{Abs}_{100}/\text{Abs}_0$ vs tempo de irradiação; $t_{1/2} = \ln 2/k$;

* Concentração de catalisador: 0,250 g L⁻¹ e pH 3,0;

* Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

Além disso, verificou-se por meio da Figura 37 e da Tabela 9, que a velocidade de redução da absorbância ocorreu na seguinte ordem: 660 nm > 500 nm > 350 nm > 310 nm > 284 nm > 254 nm > 228 nm.

Este fato ocorre, pois, a medida que os hidrocarbonetos aromáticos são degradados, os anéis aromáticos se quebram em compostos menores (anéis simples ou grupos alifáticos), aumentando a absorbância nos comprimentos de onda referentes a esses compostos, que são mais difíceis de serem quebrados.

Herrmann (1999) destaca que os anéis aromáticos são facilmente desaromatizados, e que, se houver grupos alifáticos ligados aos anéis, essa ligação é rapidamente quebrada. Desta forma, a menor redução na absorbância observada para os grupos alifáticos e aromáticos não indica que a sua degradação está sendo menor, mas sim, que moléculas maiores estão sendo desaromatizadas e, conseqüentemente, passam a absorver nos comprimentos de onda correspondentes aos novos compostos formados. Adicionalmente, a redução da absorbância observada mesmo para os comprimentos de onda menores, indica que está ocorrendo a mineralização dos contaminantes presentes no efluente.

Rodrigues *et al* (2008) afirmam ainda que os compostos com alta densidade eletrônica, que absorvem em comprimentos de onda maiores, são mais suscetíveis ao ataque rápido pelos radicais fotogerados, portanto, são degradados a uma velocidade maior.

5.4.3.1. Mineralização

Os dados anteriores demonstraram que o efluente têxtil foi degradado com sucesso em 300 min de irradiação artificial, fato comprovado pela redução de DQO e pela redução de absorbância. Entretanto, a mineralização propriamente dita, só pode ser comprovada pela formação de íons como amônio, nitrato, nitrito, sulfato e cloreto, que são os prováveis produtos da mineralização de corantes têxteis, já que são os heteroátomos mais comuns nas estruturas dos mesmos.

A Tabela 10 apresenta os valores da concentração de íons inorgânicos formados após 300 min de irradiação artificial.

Tabela 10. Concentração de íons mineralizados ao final de 300 min de irradiação artificial do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Catalisador	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)
Ti-500	5,98±0,27 ^a	0,164±0,016 ^a	3,99±0,44 ^a	85,87±0,37 ^a	687,5±12,5 ^a
TiO ₂ -P25	6,88±1,00 ^{a,c}	0,205±0,008 ^b	4,43±0,44 ^{a,c}	139,62±0,15 ^b	825,0±25,0 ^b
Zn-500	6,56±0,18 ^b	0,156±0,008 ^a	3,76±0,66 ^b	132,76±0,07 ^c	712,5±12,5 ^a
Nb-500	7,78±0,09 ^{a,c}	0,173±0,008 ^{a,b}	3,88±0,11 ^{a,c}	103,34±0,59 ^d	837,5±12,5 ^b
Efluente <i>in natura</i>	2,39±0,07	0,066±0,003	1,46±0,13	42,07±0,07	287,5±27,5

* n=3

* Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

Nota-se que a mineralização do efluente têxtil, com base nos valores iniciais referentes ao efluente têxtil *in natura* (sem tratamento), foi eficiente para todos os catalisadores. No entanto, Ti-500 e Nb-500 obtiveram os maiores valores de mineralização, sendo estes estatisticamente iguais e próximos aos valores obtidos para o TiO₂-P25.

5.4.3.2. Ecotoxicidade – Teste de Toxicidade Aguda – *Artemia salina*

Os resultados dos testes de toxicidade aguda (ecotoxicidade), obtidos por meio de bioensaios com *Artemia salina*, para as amostras de efluente têxtil tratado por fotocatalise estão apresentados na Figura 38.

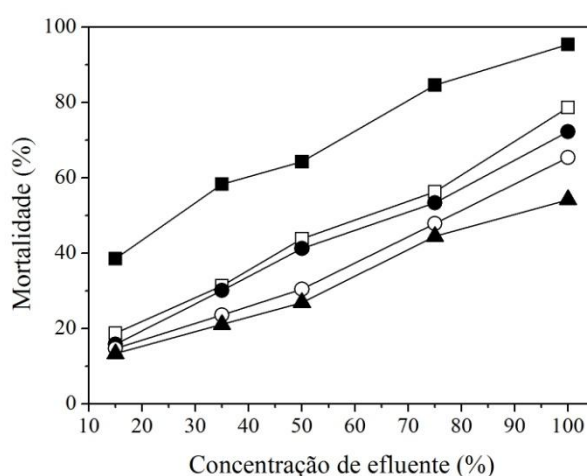


Figura 38. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação na presença de: (□) Ti-500; (●) Zn-500; (○) Nb-500 e (▲) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Para todos os ensaios o controle negativo (água salina) apresentou mortalidade de 0,00% dos indivíduos e o controle positivo (dicromato de sódio) apresentou mortalidade de 100% dos indivíduos.

Nota-se que o percentual de mortalidade de *Artemia salina* variou com a concentração do efluente têxtil. O maior índice de mortalidade foi obtido para o efluente *in natura*, independentemente da concentração. Verificou-se que o índice de mortalidade diminuiu significativamente após a aplicação da fotocatalise heterogênea para todos os catalisadores.

A partir dos gráficos com as regressões lineares (APÊNDICE 3) foi possível calcular a concentração letal (LC_{50}) do efluente têxtil *in natura* (sem tratamento) e após tratamento fotocatalítico, em que os valores estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentração letal (LC_{50}) para o efluente têxtil *in natura* (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação artificial em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Catalisador	LC_{50} (%)
<i>in natura</i>	27,59
Ti-500	61,62
Zn-500	66,56
Nb-500	77,52
TiO ₂ -P25	90,86

Verificou-se que após a fotodegradação do efluente têxtil na presença do catalisador TiO₂-P25, a concentração letal (LC_{50}) aumentou de 27,59% (*in natura*) para 90,86% sendo a maior concentração letal encontrada, ou seja, é necessário uma concentração de efluente aproximadamente 3 vezes maior para que ocorra a mortalidade de 50% dos náuplios, indicando que houve expressiva diminuição dos compostos tóxicos presentes no efluente têxtil.

O catalisador Nb-500 apresentou maior LC_{50} em relação ao Ti-500 após a fotodegradação do efluente têxtil, levando a uma redução da toxicidade de 27,59% (*in natura*) para 77,52% para o Nb-500 e 61,62% para Ti-500. O Zn-500 também apresentou LC_{50} maior que o Ti-500, alcançando 66,56% de redução na toxicidade, diferentemente dos resultados encontrados para redução de absorbância e DQO, em que foram menores que os resultados encontrados para o Ti-500.

A fotocatalise reduziu a toxicidade do efluente têxtil por até 3 vezes na presença de Nb-500, indicando que não houve a formação de intermediários e produtos tóxicos durante o

processo de fotodegradação, evidenciando a eficiência na redução de compostos tóxicos e na mineralização do efluente.

A Figura 39 apresenta o perfil visual do efluente têxtil *in natura*, sem tratamento, e após fotocatálise na presença dos catalisadores estudados.

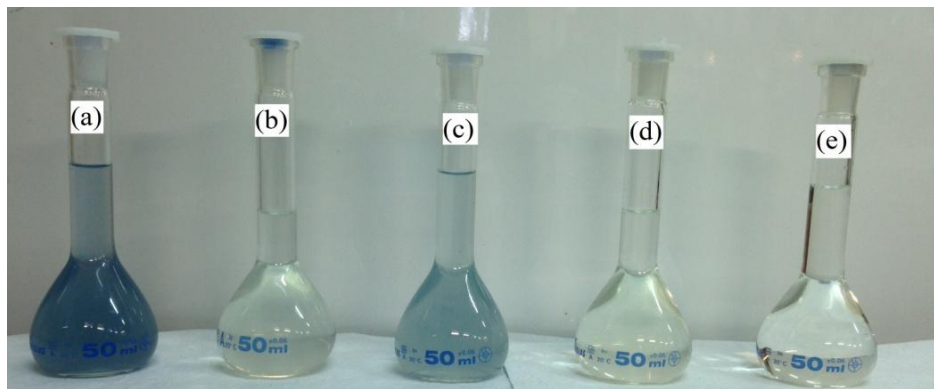


Figura 39. Perfil visual do efluente têxtil (a) *in natura* (sem tratamento) e após fotocatálise utilizando: (b) Ti-500; (c) Zn-500; (d) Nb-500 e (e) $\text{TiO}_2\text{-P25}$ em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Observa-se a ineficiência do Zn-500 na redução de cor do efluente têxtil e a eficiência na presença dos catalisadores Ti-500, Nb-500 e $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

5.4.4. Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores Mistos: $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Segundo alguns autores, o Nb_2O_5 pode ser utilizado como promotor ou suporte para outros óxidos (ANDRADE *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014), em que a adição de pequenas quantidades de óxidos de nióbio em catalisadores conhecidos aumenta notavelmente a atividade catalítica, além de prolongar a vida útil do catalisador (TANABE, 2003).

No intuito de verificar o efeito da mistura dos óxidos $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sobre a atividade fotocatalítica dos catalisadores puros Ti-500 e Zn-500, a heterojunção dos catalisadores mistos foi avaliada sob condições ótimas de pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$. A Figura 40 (a) apresenta as porcentagens de redução de absorvância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e a Figura 40 (b) fornece as porcentagens de redução de DQO para o efluente têxtil tratado por fotocatálise utilizando diferentes catalisadores.

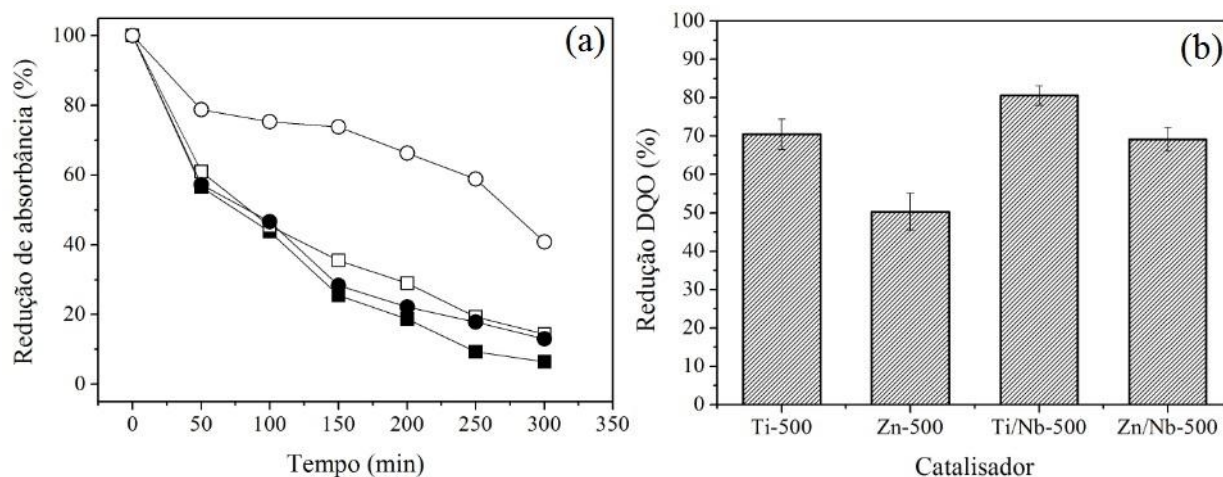


Figura 40. (a) Porcentagens de redução de absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti/Nb-500; (□) Zn/Nb-500; (●) Ti-500 e (○) Zn-500 em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Os catalisadores mistos apresentaram aumento na eficiência em termos de redução de absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) em aproximadamente 11% na presença de Ti/Nb-500 e 26% na presença de Zn/Nb-500, quando comparados aos valores obtidos para os óxidos puros (Tabela 8). A heterojunção promoveu o aumento na degradação da matéria orgânica, sendo obtidos cerca de 13% e 27% de aumento na redução de DQO para Ti/Nb-500 e Zn/Nb-500, respectivamente, ou seja a redução de DQO aumentou de 50,28 e 70,46% na presença dos catalisadores puros Zn-500 e Ti-500 para 69,20 e 80,57% a partir da mistura dos óxidos com Nb_2O_5 , respectivamente.

A Tabela 12 apresenta as porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância para todos os comprimentos de onda estudados para o efluente têxtil tratado por fotocatalise, nota-se, com exceção do comprimento de onda 228 nm, um aumento na porcentagem de redução de absorbância em todos os comprimentos de onda após a adição de Nb_2O_5 aos catalisadores puros Ti-500 e Zn-500. Em 228 nm somente a heterojunção Zn/Nb-500 promoveu aumento na eficiência de degradação de 43,19 para 50,39%, enquanto que o catalisador Ti/Nb-500 apresentou queda de aproximadamente 8%.

Observou-se que as maiores porcentagens de redução da absorbância (Tabela 12) ocorreram para os comprimentos de onda em 500 e 660 nm, correspondente aos compostos que absorvem na região visível.

Tabela 12. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.

% Redução de Absorbância				
Catalisador	228 nm	254 nm	284 nm	310 nm
Ti/Nb-500	55,35±2,34 ^a	69,54±2,28 ^a	70,75±2,14 ^a	76,29±2,11 ^a
Zn/Nb-500	50,39±2,89 ^b	58,93±2,47 ^b	60,40±2,11 ^b	64,71±2,66 ^b

% Redução de Absorbância			
Catalisador	350 nm	500 nm	660 nm
Ti/Nb-500	82,44±1,84 ^a	90,49±1,91 ^a	93,55±1,40 ^a
Zn/Nb-500	73,26±2,45 ^b	80,39±2,34 ^b	85,64±2,15 ^b

% degradação = (abs inicial – abs final / abs inicial) x 100;

* Concentração de catalisador: 0,250 g L⁻¹ e pH 3,0;

* Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

A Figura 41 (a) evidencia a eficiência termodinâmica (% de redução de absorbância) e cinética (Figura 41 b) encontradas para os catalisadores puros Ti-500 e Zn-500 e após a heterojunção com Nb₂O₅, os quais apresentaram aumento significativo em ambas as eficiências.

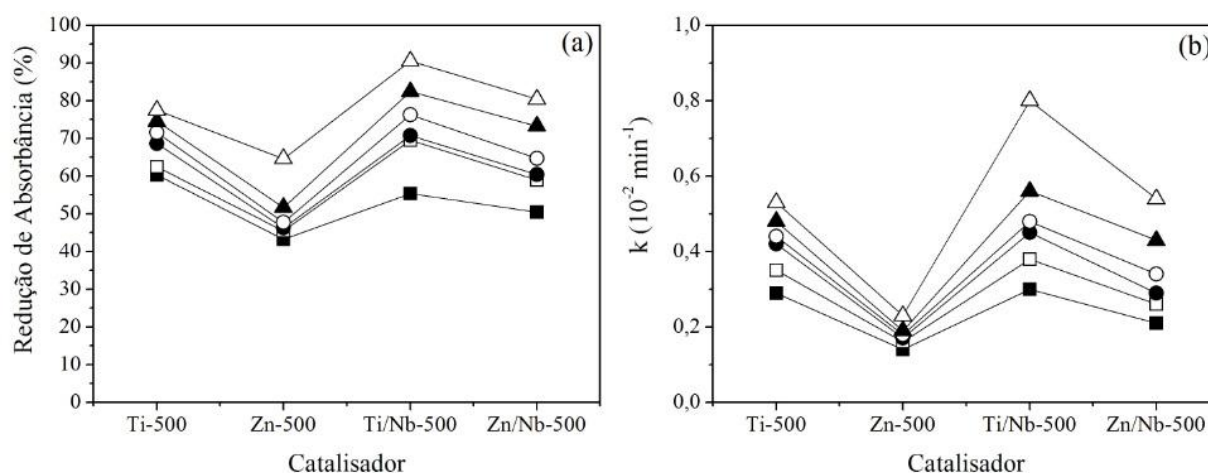


Figura 41. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorbância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (Δ) 500 nm, em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Observou-se um aumento na velocidade de degradação (k) do efluente têxtil de 0,0029 para 0,0066 min⁻¹ na presença de Ti/Nb-500 e de 0,0014 para 0,0024 min⁻¹ na presença de Zn/Nb-500 (Tabela 13). Esse aumento evidencia a alta atividade fotocatalítica promovida pela adição de Nb₂O₅ aos catalisadores puros. Esse fato se deve ao aumento das propriedades

texturais dos catalisadores a partir da heterojunção e também ao aumento na região de absorção de radiação dos catalisadores mistos (diminuição da energia de *band gap*), contribuindo para o aumento da atividade fotocatalítica.

Além disso, trabalhos anteriores demonstraram que a heterojunção de semicondutores com *band gap* semelhantes, pode resultar em efeitos sinérgicos que promovem melhoras na atividade fotocatalítica, devido à diminuição da taxa de recombinação e ao aumento no tempo de vida dos pares elétron-lacuna fotogerados (FERRARI-LIMA *et al.*, 2013), pois segundo Yan *et al.* (2014) a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna gerados no TiO_2 por exemplo, é muito elevada, e reduz grandemente a eficiência fotocatalítica e limita a sua aplicação industrial.

A diminuição da taxa de recombinação ocorreu por meio da transferência de elétrons da banda de condução do Nb_2O_5 para a lacuna da banda de valência do TiO_2 , diminuindo a taxa de recombinação e aumentando a ocorrência de reações redox, conforme o diagrama esquemático apresentado na Figura 42.

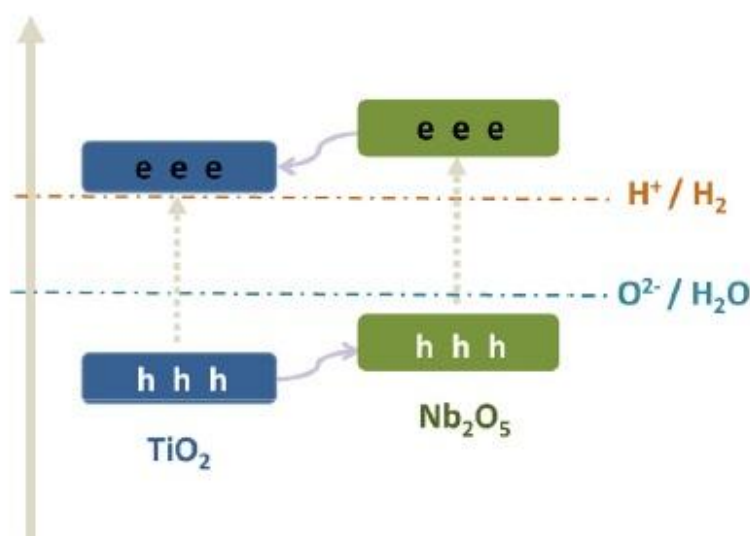


Figura 42. Diagrama esquemático da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e a estrutura relativa as bandas de condução e valência. Direções de transferência dos elétrons (e) e das lacunas (h) fotogeradas.

Fonte: YAN *et al.*, 2014.

Segundo Lam *et al.* (2014) a heterojunção de Nb_2O_5 ao ZnO apresentou atividade muito maior que a do ZnO puro e TiO_2 P25 comercial na degradação de fenol. Outros autores, confirmaram por meio da mistura de Nb_2O_5 ao TiO_2 o aumento na atividade fotocatalítica

devido a maior eficiência na separação dos pares elétron-lacuna gerados, obtendo constante de velocidade de degradação 3 vezes maior quando comparada à do TiO₂ puro (YAN *et al.*, 2014).

Verificou-se por meio da Figura 41 e da Tabela 13, que a velocidade de redução da absorvância ocorreu na seguinte ordem: 660 nm > 500 nm > 350 nm > 310 nm > 284 nm > 254 nm > 228 nm, indicando que os hidrocarbonetos aromáticos são degradados primeiro, em que os anéis aromáticos se quebram em compostos menores (anéis simples ou grupos alifáticos) de comprimento de onda característicos, os quais são mais difíceis de serem quebrados.

Tabela 13. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação artificial.

		Comprimento de onda (nm)			
Catalisador		228	254	284	310
Ti/Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0030	0,0038	0,0045	0,0048
	$t_{1/2}$ (min)	231	182	154	144
	R	0,9866	0,9836	0,9847	0,9951
Zn/Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0021	0,0026	0,0029	0,0034
	$t_{1/2}$ (min)	330	266	239	204
	R	0,9836	0,9532	0,9773	0,9867

		Comprimento de onda (nm)		
Catalisador		350 nm	500 nm	660 nm
Ti/Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0056	0,0080	0,0098
	$t_{1/2}$ (min)	124	87	71
	R	0,9975	0,9922	0,9921
Zn/Nb-500	k (min ⁻¹)	0,0043	0,0054	0,0061
	$t_{1/2}$ (min)	161	128	113
	R	0,9882	0,9918	0,9924

k = coeficiente angular obtido plotando-se $\ln \text{Abs} \times 100 / \text{Abs}_0$ vs tempo de irradiação;

$t_{1/2} = \ln 2 / k$;

* Concentração de catalisador: 0,250 g L⁻¹ e pH 3,0;

* Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

5.4.4.1. Mineralização

A confirmação da eficiência da fotocatalise utilizando os catalisadores mistos no tratamento do efluente têxtil foi avaliada em termos da formação de íons inorgânicos como

amônio, nitrato, nitrito, sulfato e cloreto, que são os prováveis produtos da mineralização de corantes têxteis, já que são os heteroátomos mais comuns nas estruturas dos mesmos.

A Tabela 14 apresenta os valores da concentração de íons inorgânicos formados após 300 min de irradiação artificial.

Tabela 14. Concentração de íons mineralizados ao final de 300 min de irradiação artificial do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Catalisador	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)
Ti/Nb-500	4,18±0,27 ^a	0,230±0,013 ^a	13,06±0,66 ^a	88,74±0,29 ^a	675,0±25,0 ^a
Zn/Nb-500	4,89±0,18 ^b	0,571±0,005 ^a	16,39±0,44 ^b	110,42±0,15 ^b	700,0±12,5 ^a
Efluente <i>in natura</i>	2,39±0,07	0,066±0,003	1,46±0,13	42,07±0,07	287,5±27,5

Observou-se que a heterojunção dos catalisadores promoveu a mineralização do efluente têxtil, indicando que os seus constituintes foram degradados eficientemente, fato confirmado pela evolução nos valores das concentrações dos íons inorgânicos. A mineralização do efluente têxtil, com base nos valores iniciais referentes ao efluente *in natura* (sem tratamento), foi maior na presença de Zn/Nb-500. Foi observado um aumento de mais de 100% na formação dos íons NO₂⁻ e NO₃⁻ quando comparado ao Zn-500 (Tabela 10).

5.4.4.2. Ecotoxicidade – Teste de Toxicidade Aguada – *Artemia salina*

Os bioensaios com *Artemia salina* foram realizados a fim de verificar a toxicidade final do efluente têxtil tratado após fotocatalise. Os resultados dos bioensaios realizados nas amostras de efluente *in natura* (sem tratamento) e tratado na presença dos catalisadores mistos estão apresentados na Figura 43.

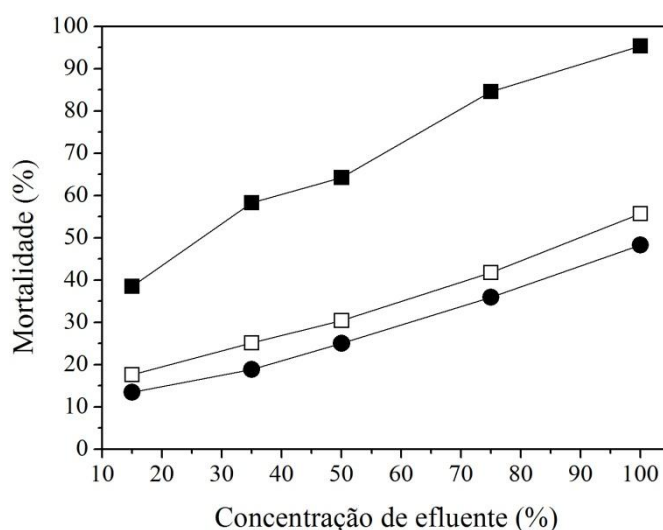


Figura 43. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação na presença de: (□) Ti/Nb-500 e (●) Zn/Nb-500 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Foi encontrado o maior índice de mortalidade de *Artemia salina* para o efluente *in natura*, independentemente da concentração do efluente, esse índice de mortalidade diminuiu significativamente após a aplicação da fotocatalise heterogênea na presença dos catalisadores mistos.

A ecotoxicidade foi avaliada em termos do LC₅₀, que corresponde à concentração que provoca a morte de 50% dos náuplios após 24 h de exposição. A partir das regressões lineares (APÊNDICE 3) calculou-se o LC₅₀ das amostras e os valores estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Concentração letal (LC₅₀) para o efluente têxtil *in natura* (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação artificial em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Catalisador	LC ₅₀ (%)
<i>in natura</i>	27,59
Ti-500	61,62
Zn-500	66,56
Ti/Nb-500	90,66
Zn/Nb-500	107,30

A mistura de Nb₂O₅ aos catalisadores Ti-500 e Zn-500 aumentou a concentração letal de 61,62 para 90,66% na heterojunção Ti/Nb-500 e de 66,56 para 107,30% no catalisador

Zn/Nb-500, indicando que a fotodegradação ocorreu eficientemente não havendo a formação de intermediários tóxicos ao final do tratamento, confirmando que o efluente tratado não traz prejuízos ambientais.

5.5. IRRADIAÇÃO SOLAR

5.5.1. Caracterização da Unidade de Irradiação Solar

A Figura 44 apresenta os espectros da radiação solar (MJ m^{-2}), abrangendo comprimentos de onda na faixa de 300 a 700 nm, medidos em intervalos de 1 h, durante 24 h, nos dias 03 e 04 de abril de 2014. Os picos sem interferência indicam ausência de nebulosidade, e estão próximos aos encontrados por Garcia *et al.* (2009).

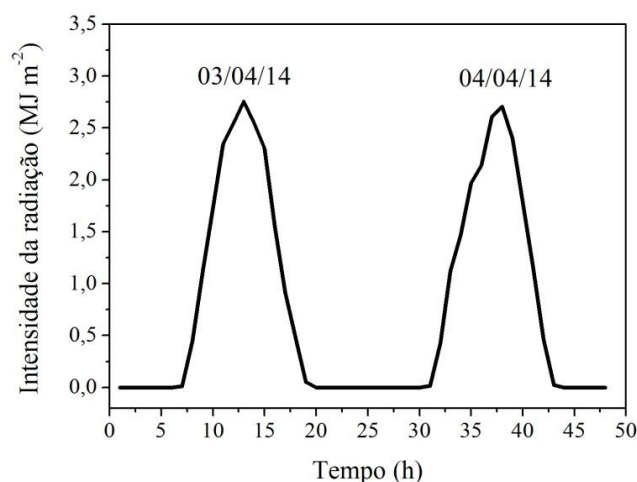


Figura 44. Espectros diários das intensidades de radiação solar (MJ m^{-2}), de 300 a 700 nm.

5.5.2. Degradação Fotocatalítica Solar

Uma das principais vantagens do processo de degradação fotocatalítica está na sua capacidade de utilizar fonte natural de energia para quebrar contaminantes orgânicos em água (HAN *et al.*, 2012). Avaliou-se a fotodegradação do efluente têxtil utilizando luz solar sob condições ótimas, pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$, determinadas anteriormente.

A Figura 45 (a) apresenta o decaimento da absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e a Figura 45 (b) fornece as porcentagens de redução de DQO para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob luz solar utilizando diferentes catalisadores.

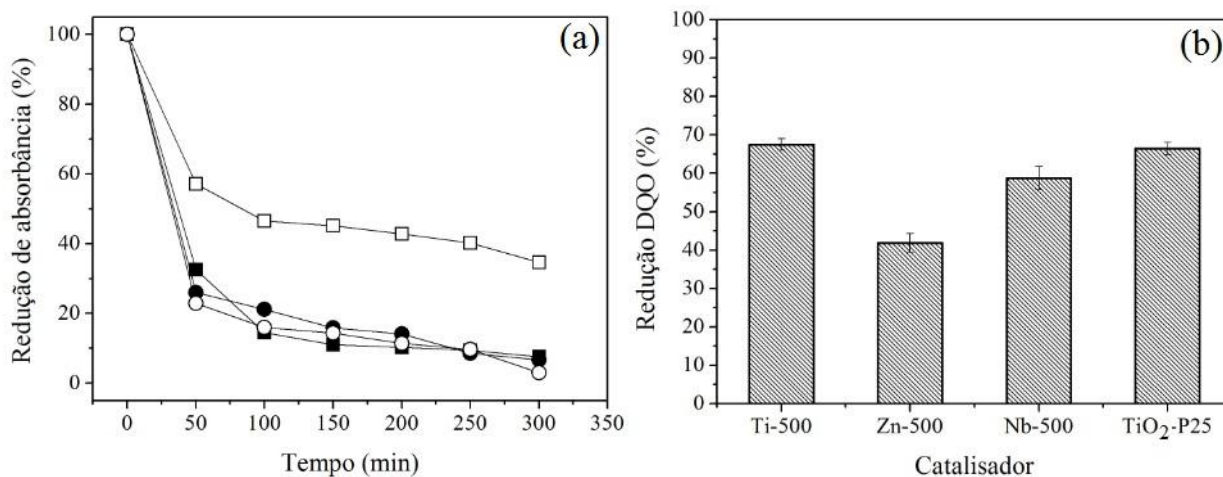


Figura 45. (a) Porcentagem de redução de absorbância em 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de irradiação e (b) porcentagens de redução de DQO para os catalisadores: (■) Ti-500; (□) Zn-500; (●) Nb-500 e (○) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Observou-se que a utilização da luz solar foi eficiente na degradação ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil. Na presença de Ti-500 e Nb-500 houve redução de absorbância de aproximadamente 94 e 93%, respectivamente. Já o TiO₂-P25 alcançou 99% de degradação. Avaliando a redução de matéria orgânica sob luz solar (Figura 45 b) Ti-500 e Nb-500 foram responsáveis por degradarem 68 e 60%, respectivamente, valores próximos ao encontrado para o TiO₂-P25. Como visto anteriormente, sob irradiação artificial, a atividade fotocatalítica do Ti-500 e Nb-500 foram muito próximas. O Zn-500 apresentou menor atividade fotocatalítica obtendo 64% de redução de absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) e aproximadamente 42% de redução de DQO.

A Tabela 16 apresenta as porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância para todos os comprimentos de onda avaliados, após fotodegradação solar do efluente têxtil.

Tabela 16. Porcentagens de degradação, em termos de redução de absorbância, para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação solar.

% Redução de Absorbância				
Catalisador	228 nm	254 nm	284 nm	310 nm
Ti-500	56,26±0,25 ^a	62,16±0,50 ^a	68,14±1,05 ^a	72,96±0,84 ^a
Zn-500	26,99±3,02 ^b	29,73±1,86 ^b	30,71±1,94 ^b	35,18±1,20 ^b
Nb-500	58,59±1,04 ^a	63,19±0,41 ^a	68,39±1,33 ^a	72,80±1,36 ^a
TiO ₂ -P25	72,04±0,67 ^c	81,64±0,71 ^c	87,24±0,33 ^c	90,54±0,26 ^c

% Redução de Absorbância			
Catalisador	350 nm	500 nm	600 nm
Ti-500	80,71±0,77 ^a	94,38±1,14 ^a	96,98±1,32 ^a
Zn-500	44,46±1,09 ^b	60,14±0,66 ^b	64,18±0,42 ^b
Nb-500	77,88±0,36 ^a	89,26±0,27 ^a	93,14±0,10 ^a
TiO ₂ -P25	94,13±0,41 ^c	98,30±0,52 ^c	99,13±0,50 ^c

% degradação = (abs inicial – abs final / abs inicial) x 100;

* Concentração de catalisador: 0,250 g L⁻¹ e pH 3,0;

* Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

A eficiência da atividade fotocatalítica do Ti-500 e Nb-500, em relação ao TiO₂-P25, está evidenciada na Figura 46, que apresenta as eficiências termodinâmica (% redução absorbância) e cinética (em termos da constante de velocidade) dos catalisadores.

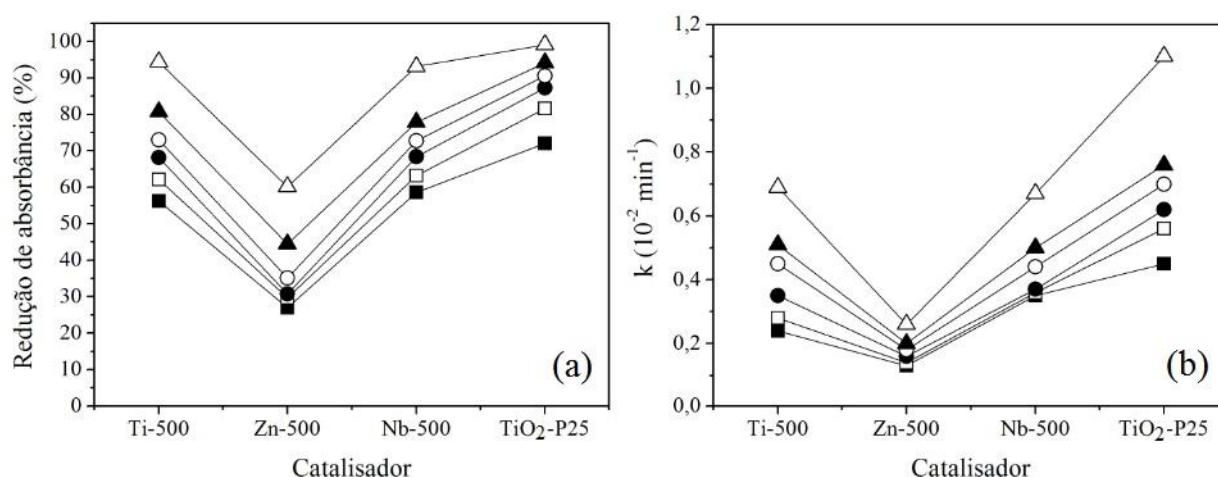


Figura 46. (a) Eficiência termodinâmica (% redução absorbância) e (b) cinética (em termos da constante de velocidade) em função do tipo de catalisador para os comprimentos de onda: (■) 228; (□) 254; (●) 284; (○) 310; (▲) 350 e (△) 500 nm em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Ti-500 e Nb-500 apresentaram constantes de velocidade muito próximas, sendo de $0,0076 \text{ min}^{-1}$ para Ti-500 e $0,0077 \text{ min}^{-1}$ para Nb-500, como pode ser visto na Tabela 17, que apresenta os dados cinéticos, em termos de constante de velocidade (k) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$), calculados para o efluente têxtil tratado sob irradiação solar.

Tabela 17. Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficientes de regressão linear (R) para o efluente têxtil tratado por fotocatalise sob irradiação solar.

		Comprimento de onda (nm)			
Catalisador		228	254	284	310
Ti-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0024	0,0028	0,0035	0,0045
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	288	247	198	154
	R	0,9022	0,9122	0,9482	0,9626
Zn-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0013	0,0014	0,0016	0,0018
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	533	495	433	385
	R	0,9089	0,9256	0,9399	0,9308
Nb-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0035	0,0036	0,0037	0,0044
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	198	193	187	157
	R	0,9236	0,9134	0,9201	0,9267
TiO ₂ -P25	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0045	0,0056	0,0062	0,0070
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	154	124	112	99
	R	0,9240	0,9378	0,9499	0,9430
		Comprimento de onda (nm)			
Catalisador		350 nm	500 nm	660 nm	
Ti-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0051	0,0069	0,0076	
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	136	136	91	
	R	0,9077	0,9174	0,9090	
Zn-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0020	0,0026	0,0028	
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	364	266	247	
	R	0,9344	0,9324	0,9310	
Nb-500	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0050	0,0067	0,0077	
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	139	103	90	
	R	0,9395	0,9402	0,9369	
TiO ₂ -P25	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0076	0,0110	0,0115	
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	91	63	60	
	R	0,9448	0,9257	0,9578	

k = coeficiente angular obtido plotando-se $\ln \text{Abs}_{x100}/\text{Abs}_0$ vs tempo de irradiação;

$t_{1/2} = \ln 2/k$;

* Concentração de catalisador: $0,250 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3;

* Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

Uma comparação entre as constantes de velocidades mostrou que, utilizando o Ti-500 e o Nb-500 as taxas de degradação foram 2,7 vezes maior do que quando se utilizou Zn-500.

Para cada um dos catalisadores foram encontradas as taxas de redução de absorbância em comprimentos de onda característicos. TiO₂-P25 apresentou maior velocidade de degradação e um tempo de meia vida de 60 min para a degradação do efluente em 660 nm (Tabela 17).

5.5.3. Mineralização

A eficiência da degradação fotocatalítica do efluente têxtil sob irradiação solar ficou comprovada pela formação dos íons inorgânicos apresentados na Tabela 18. Se considerarmos as concentrações iniciais do efluente *in natura* (sem tratamento), nota-se que utilizando Ti-500 as concentrações de NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻ foram aumentadas em aproximadamente 2,3; 1,5; 3,2; 2,0 e 2,5 vezes ao final da reação, respectivamente. O aumento na concentração dos íons inorgânicos após fotocatalise, indica que os constituintes do efluente têxtil foram mineralizados com eficiência. Os maiores valores de mineralização foram alcançados na presença do Ti-500 e Nb-500 sendo estes próximos ao TiO₂-P25.

De acordo Sakthivel *et al.* (2003) os corantes presentes no efluente têxtil se decompõem em fragmentos incolores nas fases iniciais e subsequentemente são mineralizados em produtos finais inofensivos.

Tabela 18. Concentração de íons mineralizados ao final de 5 h de irradiação solar do efluente têxtil em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹

Catalisador	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)
Ti-500	5,47±0,08 ^a	0,099±0,016 ^a	4,65±0,22 ^a	81,45±0,37 ^a	737,5±12,5 ^a
TiO ₂ -P25	5,59±0,09 ^a	0,271±0,08 ^c	12,18±0,22 ^c	123,92±0,07 ^d	775,0±25,0 ^a
Zn-500	4,71±0,07 ^b	0,145±0,13 ^a	4,21±0,22 ^a	96,71±0,59 ^b	662,5±10,5 ^b
Nb-500	5,50±0,05 ^a	0,194±0,03 ^b	16,39±0,44 ^b	87,42±0,15 ^c	700,0±25,0 ^a
Efluente <i>in natura</i>	2,39±0,07	0,066±0,003	1,46±0,13	42,07±0,07	287,5±27,5

* n=3

* Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna, analisados para cada catalisador, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (ACTION, 2013).

5.5.4. Ecotoxicidade – Teste de Toxicidade Aguda – *Artemia salina*

Sabe-se que a degradação fotocatalítica pode gerar compostos intermediários tóxicos para o ambiente aquático. Sendo assim, bioensaios com *Artemia salina* foram realizados a fim de verificar a toxicidade final do efluente têxtil tratado após fotocatalise utilizando luz solar. Os resultados dos bioensaios realizados nas amostras de efluente *in natura* (sem tratamento) e tratado na presença de luz solar e dos catalisadores estudados estão apresentados na Figura 47.

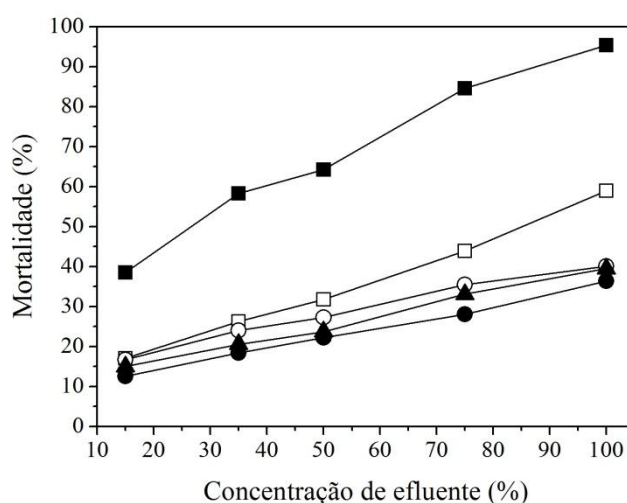


Figura 47. Porcentagens de mortalidade de *Artemia salina* em função da concentração de efluente têxtil (■) *in natura* e após fotodegradação solar na presença de: (□) Ti-500; (●) Zn-500; (○) Nb-500 e (▲) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de 0,250 g L⁻¹.

Nota-se que o maior índice de mortalidade de *Artemia salina* foi obtido para o efluente *in natura*, independentemente da concentração do efluente, esse índice de mortalidade diminuiu significativamente após a aplicação da fotocatalise heterogênea para todos os catalisadores.

A ecotoxicidade foi avaliada em termos do LC₅₀, que corresponde à concentração letal, em porcentagem de efluente, que provoca a morte de 50% dos náuplios após 24 h de exposição. A partir das regressões lineares (APÊNDICE 3) calculou-se o LC₅₀ das amostras e os valores estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Concentração letal (LC_{50}) para o efluente têxtil *in natura* (sem tratamento) e após fotodegradação sob irradiação solar em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Catalisador	LC_{50} (%)
<i>in natura</i>	27,59
Ti-500	84,54
Zn-500	151,86
Nb-500	131,95
TiO ₂ -P25	135,27

Observa-se que, sob irradiação solar, a redução da toxicidade foi consideravelmente maior do que a obtida para irradiação artificial (Tabela 11). Nos casos dos catalisadores Zn-500, Nb-500 e TiO₂-P25 a concentração percentual encontrada para a LC_{50} foi maior que 100%. Tal fato indica que quando os náuplios foram submetidos aos efluentes tratados com esses catalisadores, a porcentagem de morte foi menor que 50% para o efluente puro (sem diluição), ou seja, pode-se considerar que a toxicidade do efluente foi eliminada.

Os resultados de ecotoxicidade aliados às avaliações químicas indicaram a degradação e mineralização do efluente têxtil, pois juntamente com a diminuição das concentrações dos poluentes mais tóxicos (compostos orgânicos) e a formação de espécies inorgânicas menos preocupantes como (SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-), houve uma redução significativa da toxicidade em relação ao efluente *in natura*, o que sugere que os produtos formados não sejam mais tóxicos que os iniciais.

A Figura 48 apresenta o perfil visual das amostras de efluente têxtil antes e após fotocatalise sob irradiação solar.

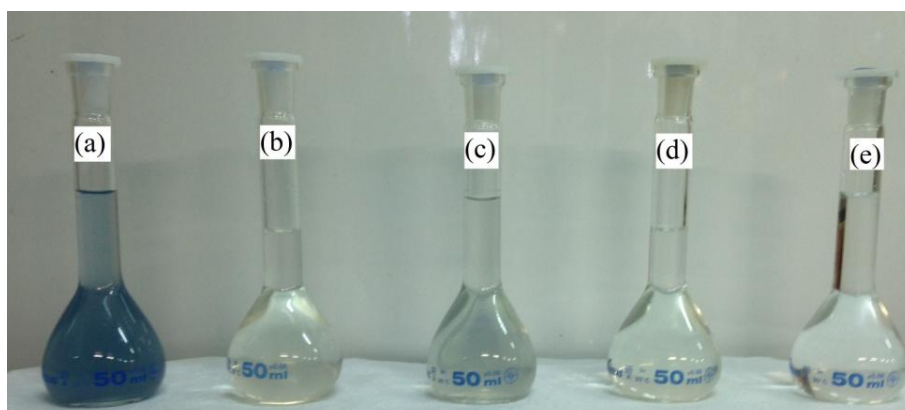


Figura 48. Perfil visual do efluente têxtil (a) *in natura* (sem tratamento) e após fotocatalise sob irradiação solar utilizando: (b) Ti-500; (c) Zn-500; (d) Nb-500 e (e) TiO₂-P25 em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Os resultados obtidos para a fotodegradação solar do efluente têxtil demonstraram eficiência na remoção de cor e compostos orgânicos tóxicos, obtendo valores muito próximos quando se utiliza irradiação artificial. Além disso, a radiação solar é uma alternativa viável para reduzir custos operacionais de tratamento de efluentes (GARCIA *et al.*, 2009).

6. CONCLUSÃO

A degradação fotocatalítica reduziu, com eficiência, a carga orgânica tóxica do efluente de lavanderia de *jeans*, tanto sob luz artificial quanto sob luz solar, sendo os melhores resultados de degradação obtidos para o catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

No entanto, a atividade fotocatalítica dos catalisadores Ti-500 e Nb-500, bem como a mineralização, apresentaram valores semelhantes aos encontrados para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, fato confirmado pela eficiência na redução de DQO, absorbância e formação de íons inorgânicos, entretanto, o uso do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ torna-se inviável para aplicações industriais em grande escala devido a granulometria nanométrica de suas partículas, o que dificulta o processo de separação e a possível reutilização do catalisador.

Deste modo, em vista à elevada atividade fotocatalítica apresentada pelo Nb-500 sob granulometria favorável a sua separação, este pode vir a ser uma alternativa ambientalmente e economicamente viável em substituição ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$ comercial.

Considerando-se a aplicabilidade do TiO_2 na indústria como matéria-prima, e que o Brasil é o maior produtor de Nb_2O_5 do mundo, é possível substituir o TiO_2 pelo Nb_2O_5 nos processos fotocatalíticos, mantendo-se a eficiência do processo e garantido um ciclo mais sustentável.

Os resultados obtidos da fotodegradação do efluente têxtil sob luz artificial indicaram que a eficiência termodinâmica e cinética são afetados pelo pH da solução e pela concentração de catalisador. A adsorção dos compostos de carga negativa presentes no efluente foi favorecida em meio ácido (pH 3,0), devido a carga superficial positiva dos catalisadores ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$). A eficiência da degradação foi significativamente prejudicada com o aumento da concentração de catalisador, sendo a concentração ideal de $0,250 \text{ g L}^{-1}$.

Em condições ótimas, pH 3,0 e concentração de catalisador $0,250 \text{ g L}^{-1}$, Zn-500 apresentou a menor velocidade de degradação, enquanto que valores maiores foram obtidos para Ti-500 e Nb-500, tanto sob luz artificial quanto sob luz solar. No entanto, a mistura com Nb_2O_5 melhorou significativamente a atividade fotocatalítica do ZnO, obtendo cerca de 27% de aumento na redução de DQO, 26% na redução de absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) e a velocidade de fotodegradação foi duplicada, resultado do efeito sinérgico na heterojunção (Zn/Nb-500), que promoveu melhoras na atividade fotocatalítica, devido à diminuição da taxa de recombinação e ao aumento no tempo de vida do par elétron-lacuna fotogerado.

Os bioensaios com *Artemia salina* confirmaram a eficácia do tratamento, indicando que após a fotodegradação houve expressiva diminuição dos compostos tóxicos no efluente, levando a uma redução da toxicidade de 27,59% (*in natura*) para 77,52% e 131,95% na presença de Nb-500 sob irradiação artificial e solar, respectivamente. A fotocatalise reduziu a toxicidade do efluente por até 5 vezes, indicando que os intermediários e produtos formados não apresentaram-se tóxicos.

7. REFERÊNCIAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Disponível em: <[http:// www.abit.com.br](http://www.abit.com.br)>. Acesso em: maio de 2014.

ADINEW, B., *Textile effluent treatment and decolorization techniques – a review*, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, v. 21, pp.434-456, 2012.

AHMAD, A. A., HAMEED, B. H., *Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater*, Journal of Hazardous Materials, v. 173, Issues 1-3, pp. 487-493, 2010.

AHMED, S., RASUL, M. G., BROWN, R., HASHIB, M.A., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*, Journal of Environmental Management, v. 92, pp. 311-330, 2011.

AKPAN, U. G. e HAMEED, B. H., *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review*, Journal of Hazardous Materials, v. 170, pp. 520-529, 2009.

AKYOL, A., BAYRAMOGLU, M., *Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst*, Journal of Hazardous Materials, B124, pp. 241-246, 2005.

ALINSAFI, A., EVENOU, F., ABDULKARIM, E. M., PONS, M. N., ZAHRAA, O., BENHAMMOU, A., YAACOUBI, A., NEJMEDDINE, A., *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*, Dyes and Pigments, v. 74, pp. 439-445, 2007.

ALJEBOREE, A. M., ALSHIRIFI, A. N., ALKAIM, A. F., *Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon*, Arabian Journal of Chemistry, IN PRESS, 2014.

ANDRADE, F. V. de, LIMA, G. M. de, AUGUSTI, R., COELHO, M. G., ASSIS, Y. P. Q., MACHADO, I. R. M., *A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium*, Journal of Environmental Chemical Engineering, IN PRESS, 2014.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater*. 20th ed., AWWA, WPCF, Washington, D. C., 1999.

AUGUGLIARO, V., BELLARDITA, M., LODDO, V., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S., *Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, pp. 224-245, 2012.

BAYARRI, B., ABELLÁN, M. N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS S., *Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis*, Catalysis Today, v. 129, pp. 231-239, 2007.

- BELAID, K. D., KACHA, S., KAMECHE, M., DERRICHE, Z., *Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon*, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, pp. 496-503, 2013.
- BOLZON, L. B. e PRADO, A. G. S., *Effect of protonation and deprotonation on surface charge density of Nb₂O₅*, Journal Thermal Analytical Calorimetry, v. 106, pp. 427-430, 2011.
- BRITES, F. F., SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., *Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye*, Topics in Catalysis, v. 54, pp. 264-269, 2011.
- BRITO, G. A., *Sustentabilidade: um desafio para as lavanderias industriais*, REDIGE, v.4, pp. 02, 2013.
- BUITRÓN, G., QUEZADA, M., MORENO, G., *Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter*, Bioresource Technology, v. 92, pp. 143-149, 2004.
- CAMARA, M. R. G., SOUZA, L. G. A., OLIVEIRA, M. A., *O corredor da moda do norte-noroeste do Paraná à luz dos arranjos produtivos locais*, Revista Paranaense de Desenvolvimento, v. 110, pp. 33-68, 2006.
- CASSANO, A. E., ALFANO, O. M., *Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors*, Catalysis Today, v. 58, pp. 167-197, 2000.
- CAVALCANTI, J. E. W. de A., *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*, 2ª Edição Ampliada, São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2012.
- CHAKRABARTI, S., DUTTA, B. K., *Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst*, Journal of Hazardous Materials B, v. 112, pp. 269-278, 2004.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: agosto de 2014.
- COLPINI, L. M. S., ALVES, H. J., SANTOS, O. A. A., COSTA, C. M. M., *Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method*, Dyes and Pigments, v. 76, pp. 525-529, 2008.
- COLPINI, L. M. S., LENZI, G. G., URIO, M. B., KOCHEPKA, D. M., ALVES, H. J., *Photodiscoloration of textile reactive dyes on Ni/TiO₂ prepared by the impregnation method: Effect of calcination temperature*, Journal of Environmental Chemical Engineering, INPRESS, 2014.
- CONAMA, Resolução CONAMA nº357 de 17 de março de 2005.
- CEMA, Resolução CEMA nº 70 de 22 de outubro de 2009.
- COSTA, E., *Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C*, Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2011.

COUTO JUNIOR, O. M, BARROS, M. A. S. D., PEREIRA, N. C., *Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry*, Acta Scientiarum. Technology, v. 35, pp. 83-88, 2013.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R., *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 162, pp. 317-322, 2004.

DE SOUZA, M. T. F., AMBROSIO, E., ALMEIDA, C. A., FREITAS, T. K. F. S., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., GARCIA, J. C., *The use of a natural coagulant (Opuntia ficus-indica) in the removal for organic materials of textile effluents*, Environmental Monitoring and Assessment, IN PRESS, 2014.

DUARTE, F., MORAIS, V., MALDONADO-HÓDAR, F. J., MADEIRA, L. M., *Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst*, Chemical Engineering Journal, v. 232, pp. 34-41, 2013.

ESTEVES, A., OLIVEIRA, L. C. A., RAMALHO, T. C., *et al.*, *New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants*, Catalysis Communications, v. 10, pp. 330-332, 2008.

FERRARI-LIMA, A. M., MARQUES, R. G., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., GIMENES, M. L., *Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant*, Catalysis Today, v. 209, pp. 79-83, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M., *Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados*, Tese Doutorado, (Programa de Pós-Graduação em Eng. Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M., *Tratamento de efluente de terminal de combustível: coagulação/floculação/fotocatálise*, Dissertação de Mestrado, (Programa de Pós-Graduação em Eng. Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2011.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G., *Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review*, Environmental International, v. 30, pp. 953-971, 2004.

FREITAS, T. K. F. S., *Eficiência do quiabo (A. esculentus) como coagulante natural no tratamento de efluentes têxteis*, Dissertação de Mestrado, (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2014.

FURLAN, F. R., SILVA, L. G. M., MORGADO, A. F., SOUZA, A. A. U., SOUZA, S. M. A. G. U., *Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined*

coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon, Resources, Conservation and Recycling, v. 54, pp. 283-290, 2010.

GARCÍA-SANCHO, C., RUBIO-CABALLERO, J. M., MÉRIDA-ROBLES, J. M., MORENO-TOST, R., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MAIRELES-TORRES, P., *Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural*, Catalysis Today, IN PRESS, 2014.

GARCIA, J. C., TAKASHIMA, K., *Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide*, Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 155, pp. 215-222, 2003.

GARCIA, J. C., BOROSKI, M., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., NOZAKI, J. *Solar and ultraviolet photodegradation of four textile dyes*, IN: Trends in Solar Energy Research, Nova Publishers, 2006.

GARCIA, J. C., *Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂*, Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2006.

GARCIA, J. C., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., OLIVEIRA, C. C., NOZAKI, J., SOUZA, N. E., *Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems*, Journal of Hazardous Materials, v. 147, pp. 105-110, 2007.

GARCIA, J. C., SIMIONATO, J. A., SILVA, A. E. C., NOZAKI, J., SOUZA, N. E., *Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide*, Solar Energy, v. 83, pp. 316-322, 2009.

GARCIA, J. C., FREITAS, T. K. F. S., PALÁCIO, S. M., AMBRÓSIO, E., SOUZA, M. T. F., SANTOS, L. B., ALMEIDA, V. C., SOUZA, N. E., *Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species Artemia salina L.*, Environmental Monitoring and Assessment, v. 185, pp. 2179-2187, 2013.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Advances in Environmental Research, v. 8, pp. 501-551, 2004.

GÜMÜŞ, D., AKBAL, F., *Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater*, Water Air Soil Pollut, v. 216, pp. 117-124, 2011.

GUPTA, V. K., JAIN, R., MITTAL, A., SALEH T. A., NAYAK, A., AGARWAL, S., SIKARWAR, S., *Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions*, Materials Science and Engineering C, v. 32, pp. 12-17, 2012.

- HABIBI, M. H., HASSANZADEH, A., MAHDAVI, S., *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 172, pp. 89-96, 2005.
- HAN J., LIU, Y., SINGHAL, N., WANG, L., GAO, W., *Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation*, Chemical Engineering Journal, v. 213, pp. 150-162, 2012.
- HAYAT, K, GONDAL, M.A., KHALED, M. M., AHMED, S., SHEMSI, A. M., *Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water*, Applied Catalysis A: General, v. 393, pp. 122-129, 2011.
- HERRMANN, J. M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, v. 53, pp. 115-129, 1999.
- HERRMANN, J. M., *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 216, pp. 85-93, 2010.
- HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C., DONÁ-RODRÍGUEZ, J. M., GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M., ZERBANI, D., PÉREZ PENÁ, J., *Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant*, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, pp. 163-171, 2014.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, v. 95, pp. 69-96, 1995.
- HUANG, Y., ZHANG Y., HU, X., *Structural, morphological and electrochromic properties of Nb₂O₅ films deposited by reactive sputtering*, Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 77, pp. 155-162, 2003.
- IBANEZ, J. G., HEMANDEZ-ESPARZA, M., DORIA-SERRANO, C., FREGOSO-INFANTE, A, SINGH, M. M., *Environmental Chemistry: Fundamentals*, Sprynger, New York – NY, 2007.
- IEMI – INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. Disponível em: <[http:// www.iemi.com.br](http://www.iemi.com.br)>. Acesso em: agosto de 2014.
- IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd edition (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: < <http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em: agosto de 2014.
- JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA, (CDROM), 1995.
- JEHNG, J. M, WACHS, I. E., *Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides*. Chemistry of Materials, v. 3, pp. 100-107, 1991.

- KHAN, U., BENABDERRAZIK, N., BOURDELAIS, A. J., *UV and solar TiO₂ photocatalysis of brevetoxins (PbTx_s)*, *Toxinology*, v. 55, pp. 1008-1016, 2010.
- KHANDEGAR, V., SAROHA, A. K., *Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review*, *Journal of Environmental Management*, v. 128, pp. 949-963, 2013.
- KO, E. I, WEISSMAN, J. G., *Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior*, *Catalysis Today*, v. 8, pp. 27-36, 1990.
- KONSTANTINOUS, I. K., ALBANIS, T. A., *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, pp. 1-14, 2004.
- KHANDEGAR, V., SAROHA, A. K., *Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A Review*, *Journal of Environmental Management*, v. 128, pp. 949-963, 2013.
- KHOUNI, I., MARROT, B., MOULIN, P., AMAR, R. B., *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*, *Desalination*, v. 268, pp. 27-37, 2011.
- KRISHNAKUMAR, B., SWAMINATHAN, M., *Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions*, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 81, pp. 739-744, 2011.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G; DURÁN, N., *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*, *Revista Química Nova*, v. 25, pp. 78-82, 2002.
- LAM, S-M., SIN, J-C., SATOSHI, I., ABDULLAH, A. Z., MOHAMED, A. R., *Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study*, *Applied Catalysis A: General*, v. 471, pp. 126-135, 2014.
- LENZI, E., FÁVERO, L. O. B., LUCHESE, E. B., *Introdução à Química da Água: Ciência, vida e sobrevivência*, Reimpressão, Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2012.
- LI, D., HANEDA, H., *Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis*, *Chemosphere*, v. 139, pp. 109-112, 2003.
- LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. T. JR., *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results*, *Chemical Reviews*, v.95, pp. 735-758, 1995.
- LIU, M., LÜ, Z., CHEN, Z., YU, S., GAO, C., *Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse*, *Desalination*, v. 281, pp. 372-378, 2011.
- LUTZ, A., *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*, 4ª Edição, 1ª Edição Digital, 2008.

- MAHMOUD, A. S., BROOKS, M. S., GHALY, A. E., *Decolorization of Remazol Brilliant Blue Dye Effluent by Advanced Photo Oxidation Process (H₂O₂/UV sytem)*, American Journal of Applied Sciences, v. 12, pp. 1054-1062, 2007.
- MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J. GERNJAK, W., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catalysis Today, v. 147, pp.1-59, 2009.
- MARANA, N. L., SAMBRANO, J. R., SOUZA, A. R., *Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Constantes Elásticas do ZnO*, Química Nova, v. 33, pp. 810-815, 2010.
- MARCUCCI, M., NOSENZO, G., CAPANNELLI, G., CIABATTI, I., CORRIERI, D., CIARDELLI, G., *Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies*, Desalination, v. 138, pp. 75-82, 2001.
- MITTER, E. K., *Corantes da indústria têxtil: impactos e soluções*, Jornal Bioesferas Unesp, v.0020, 2014.
- METHA, P., *Treating textile effluents by coagulation - flocculation method using different dosing compositions*, Advances in Applied Science Research, v. 4, pp. 2514-2517, 2012.
- MORAES, S. G., FREIRE, R. S., DURAN, N., *Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes*, Chemosphere, v. 40, pp. 369-373, 2000.
- NEPPOLIAN, B., CHOI, H. C., SAKTHIVEL, S., ARABINDOO, B., MURUGESAN, V., *Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4*, Chemosphere, v. 46, pp. 1173-1181, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*, Química Nova, v. 21, pp. 69-72, 1998.
- ONG, Y. K., LI, F. Y., SUN, S. P., ZHAO, B. W., LIANG, C. Z., CHUNG, T.S. *Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies*, Chemical Engineering Science, v. 114, pp. 51-57, 2014.
- OZGUR, U., ALIVOV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S. J., H., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, v. 98, pp. 041301, 2005.
- PALÁCIO, S. M., *Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil*, Tese de Doutorado, (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2009.
- PASCHOAL, F. M. M., TREMILIOSI-FILHO, G., *Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais*, Química Nova, v.28, pp. 766-772, 2005.

PEKAKIS, P. A., XEKOUKOULOTAKIS, N. P., MANTZAVINOS, D., *Treatment of textile dye house wastewater by TiO₂ photocatalysis*, Water Research, v. 40, pp. 1276-1286, 2006.

PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. de, PELEGRINI, R., FREIRE JR., M., REYES, J., MANSILLA, H., DURAN, N., *Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents*, Chemosphere, v. 36, pp. 2119-2133, 1998.

PERATITUS, M. GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZA, J., ESPULGAS, S., *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 47, pp. 219-256, 2004.

PEZOTI JUNIOR, O., CAZETTA, A. L., SOUZA, I. P. A. F., BEDIN, K. C., MARTINS, A. C., SILVA, T. L., ALMEIDA, V. C., *Adsorption studies of Methylene Blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from Buriti shells (Mauritia flexuosa L.)*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry - Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, IN PRESS, 2014.

PORTO, A. E. B., SCHOENHALS, M., *Tratamento de efluentes, reuso de água e legislação aplicada em lavanderia têxtil industrial*, Engenharia Ambiental, v. 2, pp. 068-080, 2013.

PRADO, A. G. S., BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P.,; MOURA, A. O., COSTA, L. L., *Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, pp. 219-224, 2008.

PRAHAS, D., KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., ISMADJI, S., *Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization*, Chemical Engineering Journal, v. 140, pp. 32-42, 2008.

PRIETO, O., FERMOSO, J., NUÑEZ, Y., del VALLE, J. L., IRUSTA, R., *Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂*, Solar Energy, v. 79, pp. 376-383, 2005.

RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON, B., LETTINGA, G., FIELD, J., *Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions*, Water Science Technology, v. 36, pp. 65-72, 1997.

RIBEIRO, V. A. S., *Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO*, Dissertação de Mestrado, (Programa de Pós-Graduação em Eng. Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2010.

RIZZO, L., *Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment*, Water Research, v. 45, pp. 4311-4340, 2011.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review oncurrent treatment technologies with a proposed alternative*, Bioresource Technology, v. 77, pp. 247-255, 2001.

- RODRIGUES, A. C., BOROSKI, M., SHIMADA, N. S., GARCIA, J. C., NOZAKI, J., HIOKA, N., *Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 194, pp. 1-10, 2008.
- ROSOLEN, L. A., MONTEIRO, R. T. R., DELLAMATRICE, P. M., KAMIDA, H. M., *Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos*, Química Têxtil, v. 76, pp. 44-52, 2004.
- RUEBHART, D. R., COCK, I. E., SHAW, G. R., *Brine shrimp bioassay: importance of correct taxonomic identification of Artemia (Anostraca) species*, Environmental Toxicology, v. 23, pp. 555-560, 2008.
- SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V., *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 77, pp. 65-82, 2003.
- SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., *Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível*, Acta Scientiarum Technology, v. 24, n. 6, pp. 1681-1686, 2002.
- SARAVANAN, R., THIRUMAL, E., GUPTA, V. K., NARAYANAN, V., STEPHEN, A., *The photocatalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures*, Journal of Molecular Liquids, v.177, pp. 394-401, 2013.
- SCARAMAL, J. P. S., *Incorporação de porfirinas em matrizes sol-gel: preparação e caracterização espectroscópica*, Dissertação de Mestrado, UNICENTRO, Guarapuava, Paraná, Brasil, 2010.
- SCHÜLER, E., GUSTAVSSON, A-K., HERTENBERGER, S., SATTLER, K., *Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO₂/Ag nanoparticle suspensions*, Solar Energy, v. 96, pp. 220-226, 2013.
- SHIFU, C., WEI, Z., SUJUAN, Z., WEI, L., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder*, Chemical Engineering Journal, v. 148, pp. 263-269, 2009.
- SILVA, J. B., RODRIGUES, J. A. J., NONO, M. C. A., *Caracterização De Materiais Catalíticos*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campo, São Paulo, 2008.
- SILVA, M. K., MARQUES, R. G., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., SANTOS, O. A. A., *Evaluation of Nb₂O₅ And Ag/Nb₂O₅ in the Photocatalytic Degradation of Dyes from Textile Industries*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 19, pp. 359-363, 2002.

- SIMA, J., HASAL, P., *Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO₂/UV System*, Chemical Engineering Transactions, v. 32, pp. 79-84, 2013.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- SOUZA, R. P., GIRARDI, F., SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., GIMENES, M. L., *Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis*, Acta Scientiarum. Technology, v. 35, pp. 89-95, 2013.
- SOUZA, R. P., *Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise*, Dissertação de Mestrado, (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, 2010.
- SPERLING, M. V., *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, Belo Horizonte, 1996.
- STYLIDI, M., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., *Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspension*, Applied Catalysis B: Environmental, v.40, pp. 271-286, 2003.
- SU, C., HONG, B. Y., TSENG, C. M., *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, Catalysis Today, v. 96, pp. 119-126, 2004.
- SURESH, S., SOLANKI, M., DAS, S. N., SHUKLA, K., *Treatment of real textile wastewater using coagulation technology*, International Journal of Chem Tech Research, v. 2, pp. 610-615, 2013.
- TANABE, K., *Catalytic application of niobium compounds*, Catalysis Today, v. 78, pp. 65-77, 2003.
- VALENTE, J. P. S., PADILHA, P. M., FLORENTINO, A. O., *Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂*, Chemosphere, v. 64, pp. 1128-1133, 2006.
- VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., KUNITA, M. H., SILVA, T. L., ALMEIDA, V. C., *Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models*, Chemical Engineering Journal, v. 168, pp. 722-730, 2011.
- VELMURUGAN, R., SELVAM, K., KRISHNAKUMAR, B., SWAMINATHAN, M., *An efficient reusable and antiphotocorrosive nano ZnO for the mineralization of Reactive Orange 4 under UV-A light*, Separation and Purification Technology, v. 80, pp. 119-124, 2011.
- VERMA, A. K., DASH, R. R., BHUNIA, P., *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*, Journal of Environmental Management, v. 93, pp. 154-168, 2012.

WANG, G., XU, L., ZHANG, J., YIN, T., HAN, D., *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ Powders (P25) via calcination treatment*, International Journal of Photoenergy, v. 2012, pp. 1-9, 2012.

WU, J., WANG, T., *Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor*, Water Research 35, pp. 1093-1099, 2001.

YAN, J., WU, G., GUAN, N., LI, L., *Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 152-153, pp. 280-288, 2014.

ZHA, Y., *The rational preparation of niobia supported and promoted platinum catalysts*, Tese de Doutorado, University of Illinois, Chicago, 2007.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Gráficos do pH_{pcz} dos catalisadores.

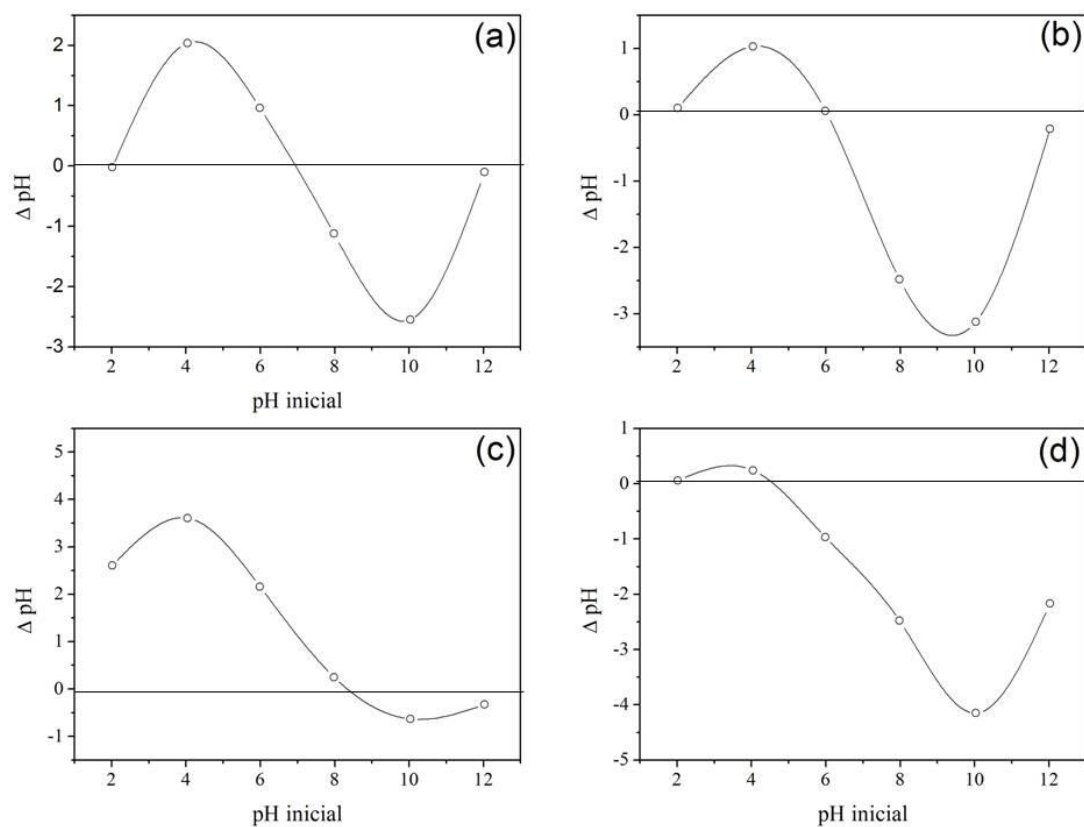


Figura A.1: pH_{pcz} dos catalisadores: (a) Ti-500, (b) $\text{TiO}_2\text{-P25}$, c) Zn-500 e (d) Nb-500.

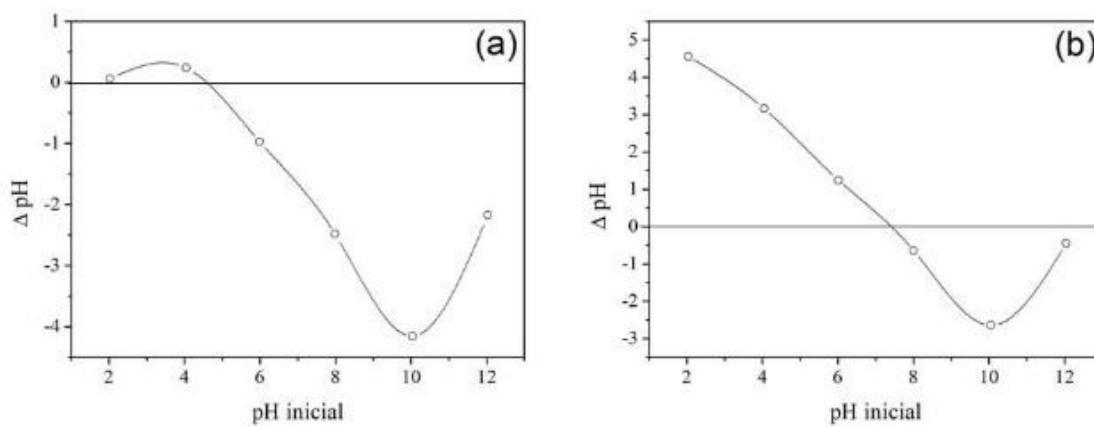


Figura A.2: pH_{pcz} dos catalisadores: (a) Ti/Nb-500 e (b) Zn/Nb-500.

APÊNDICE 2 – Gráficos para obtenção da *band gap* dos catalisadores.

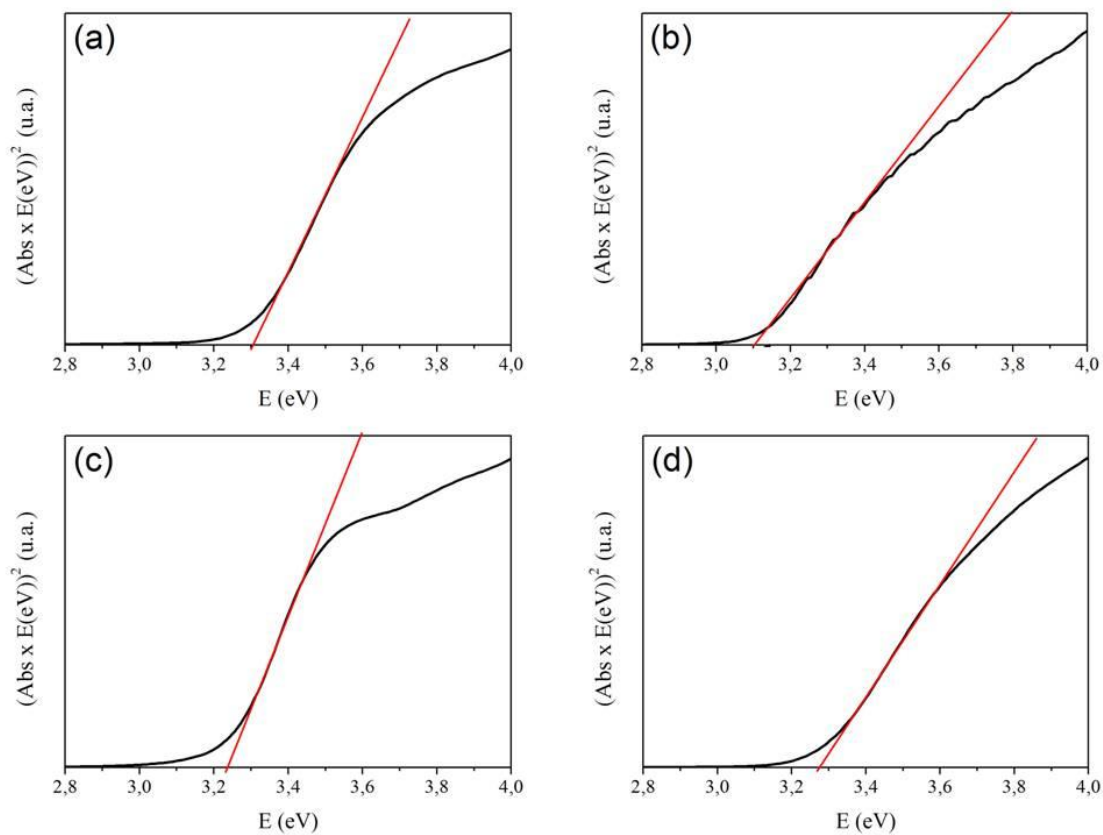


Figura A.3: Energia de *band gap* dos catalisadores: (a) Ti-500, (b) TiO_2 -P25, (c) Zn-500 e (d) Nb-500.

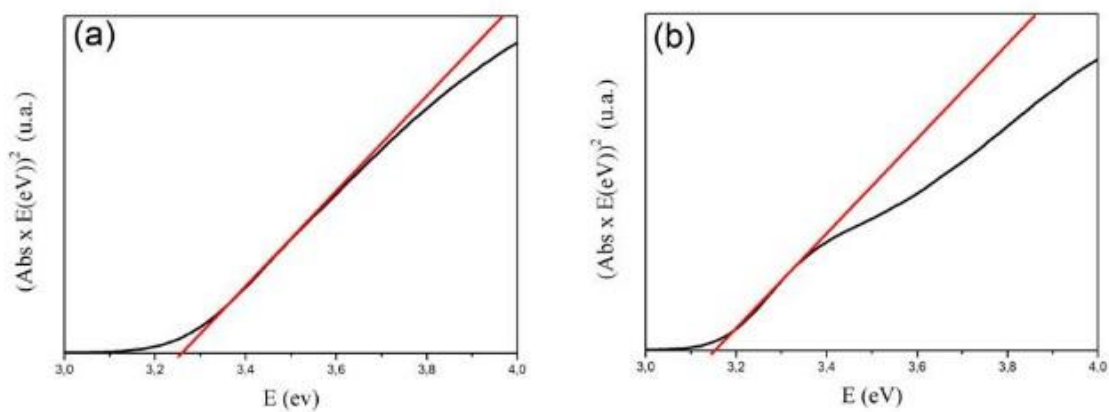


Figura A.4: Energia de *band gap* dos catalisadores: (a) Ti/Nb-500 e (b) Zn/Nb-500.

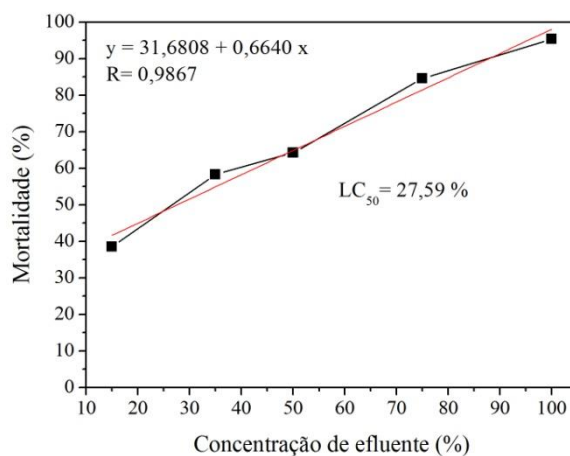
APÊNDICE 3 – Gráficos para a obtenção da LC_{50} – Ecotoxicidade

Figura A.5: Regressão linear da mortalidade de *Artemia salina* (%) em função da concentração de efluente têxtil para a obtenção da concentração letal (LC_{50}) da amostra *in natura* (sem tratamento).

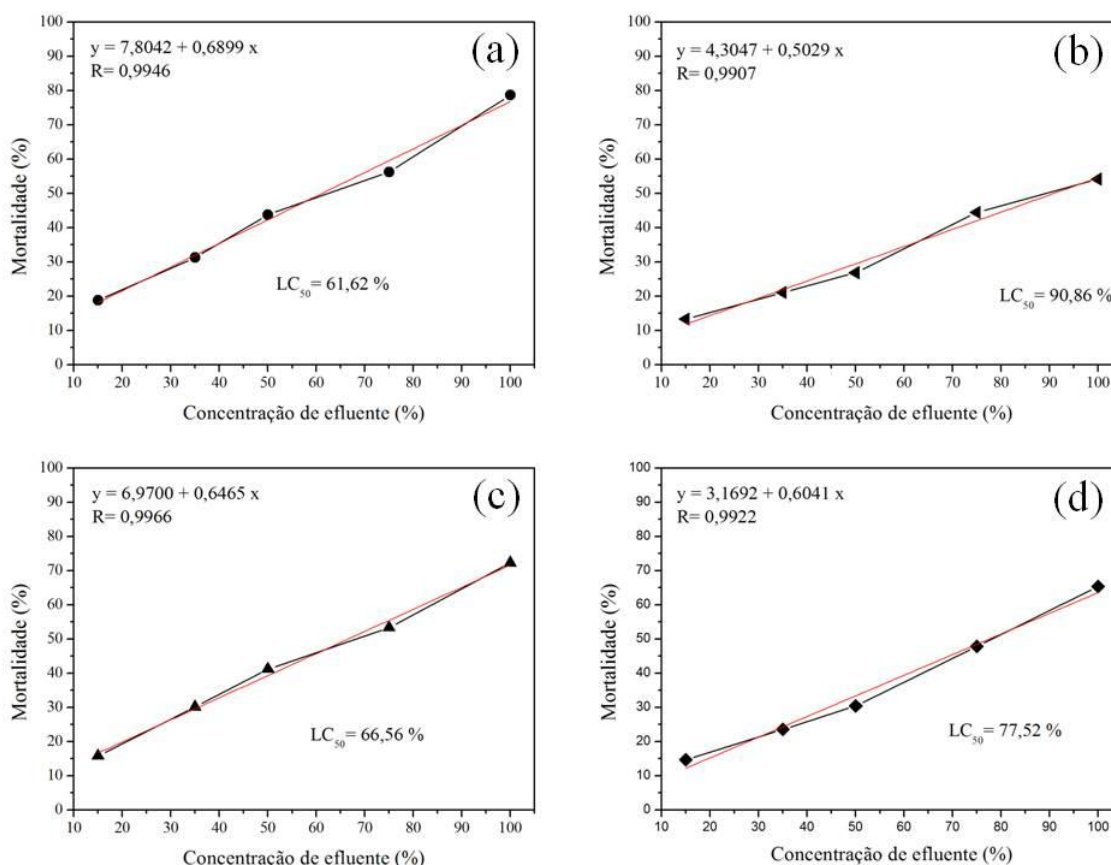


Figura A.6: Regressões lineares da mortalidade de *Artemia salina* (%) em função da concentração de efluente têxtil para a obtenção da concentração letal (LC_{50}) das amostras tratadas por fotocatalise sob irradiação artificial, em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$, para: (a) Ti-500, (b) $\text{TiO}_2\text{-P25}$, (c) Zn-500 e (d) Nb-500.

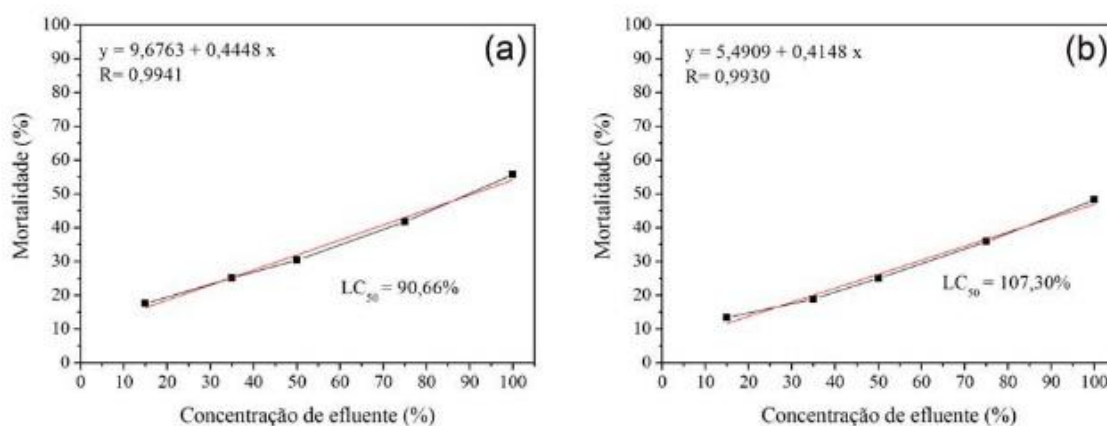


Figura A.7: Regressões lineares da mortalidade de *Artemia salina* (%) em função da concentração de efluente têxtil para a obtenção da concentração letal (LC_{50}) das amostras tratadas por fotocatálise sob irradiação artificial, em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$, para: (a) Ti/Nb-500, (b) Zn/Nb-500 e (d) Nb-500.

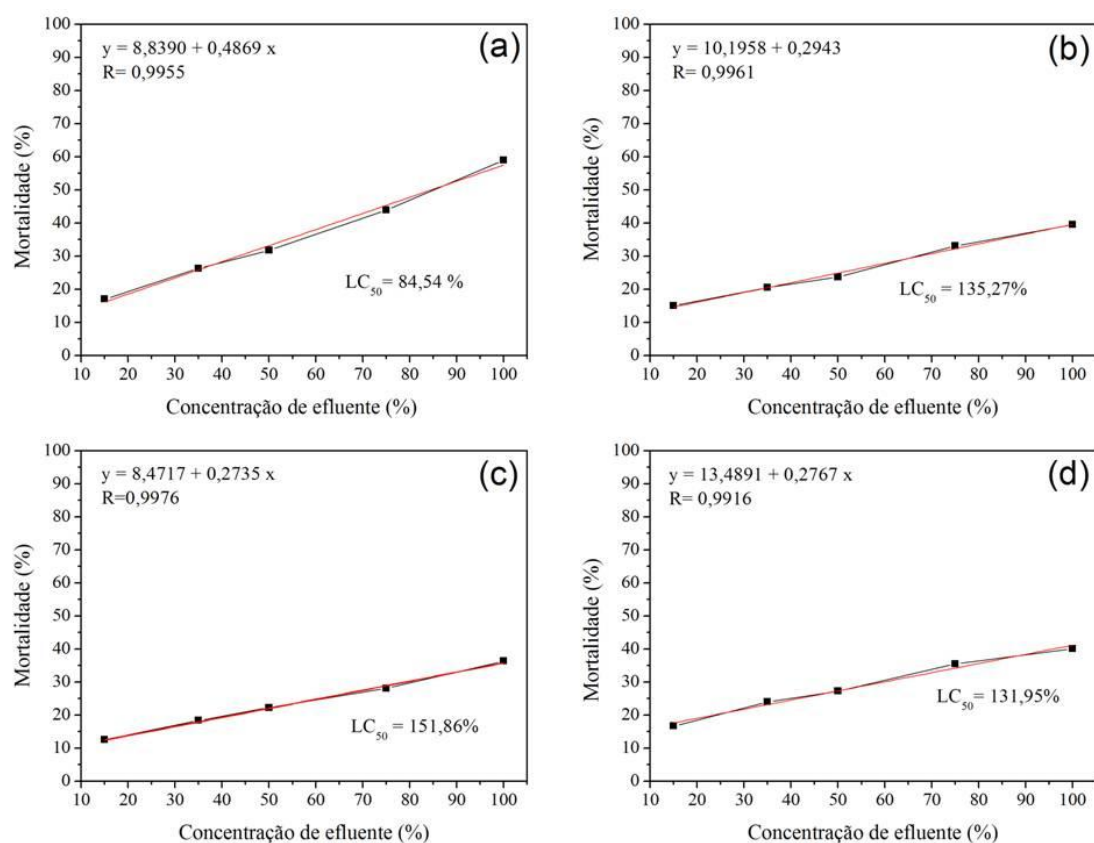


Figura A.8: Regressões lineares da mortalidade de *Artemia salina* (%) em função da concentração de efluente têxtil para a obtenção da concentração letal (LC_{50}) das amostras tratadas por fotocatálise sob irradiação solar, em pH 3,0 e concentração de catalisador de $0,250 \text{ g L}^{-1}$, para: (a) Ti-500, (b) TiO_2 -P25, (c) Zn-500 e (d) Nb-500.