

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**IZABELLI YUMI FUKURO
JAIME WILLIAN OKUSE**

**DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA UTILIZANDO ZnO COMO CATALISADOR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2018**

**IZABELLI YUMI FUKURO
JAIME WILLIAN OKUSE**

**DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA UTILIZANDO ZnO COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel, em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dra. Giane Gonçalves

**PONTA GROSSA
2018**



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como catalisador

por

Izabelli Yumi Fukuro e Jaime Willian Okuse

Monografia apresentada no dia 04 de junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **aprovado** (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Profa. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
(UTFPR)

Kathlyn Schafranski
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

A indústria têxtil é um setor que vem crescendo ao longo dos anos e a busca por processos com menor emissão de poluentes tem sido um grande desafio. Vários tratamentos estão sendo estudados com o intuito de transformar os contaminantes em compostos seguros ou menos tóxicos. Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados que são fundamentados na geração de radicais hidroxila podendo gerar produtos finais mineralizados. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado promissor na eliminação de compostos tóxicos. Esse processo envolve o uso de um fotocatalisador (semicondutor), como por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) em suspensão ou imobilizado em solução ativado por radiação ultravioleta. Neste aspecto, este trabalho tem como objetivo a degradação do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea, utilizando ZnO imobilizado em esferas de alginato como catalisador, otimizando parâmetros como concentração do catalisador, pH, concentração da solução do corante e reuso. O experimento foi realizado em um béquer encamisado acoplado a um banho termostático encontrados dentro de um reator fotocatalítico, contendo lâmpada de vapor de mercúrio. A imobilização do catalisador nas esferas de alginato foi realizada em uma bomba peristáltica. Estudos apontaram que não houve diferença significativa entre as concentrações 10 e 20 g L⁻¹, por esse motivo, escolheu-se a utilização do catalisador 10 g L⁻¹. A influência do pH não foi significativa e o mesmo foi verificado com o efeito na variação da concentração, por se tratar de variações pequenas.

Palavras-Chave: Fotocatalise heterogênea. Corante azul de metileno. Catalisador óxido de zinco.

ABSTRACT

The textile industry is a sector that has been growing over the years and the search for processes with less emission of pollutants has been a challenge. Several treatments are being studied with the aim of transforming the contaminants into safe or less toxic compounds. In this context, the Advanced Oxidative Processes is been used and they are based on hydroxyl radical generation and can generate mineralized final products. Heterogeneous photocatalysis is a promising advanced oxidative process in the elimination of toxic compounds. This process involves the use of a photocatalyst (semiconductor), such as zinc oxide (ZnO) in suspension or immobilized in solution activated by ultraviolet radiation. This work aims to the degradation of the methylene blue dye by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized on alginate spheres as catalyst, optimizing parameters such as catalyst concentration, pH, concentration of the dye solution and reuse. The experiment was performed in a jacketed beaker coupled to a thermostatic bath found inside a photocatalytic reactor containing mercury vapor lamp. Immobilization of the catalyst on the alginate beads was performed in a peristaltic pump. Studies indicated that there was no significant difference between 10 and 20 g L⁻¹ concentration, so the use of the 10 g L⁻¹ catalyst was chosen. The influence of the pH was not significant and the same was verified with the effect on the variation of the concentration, since these were small variations.

Key words: Heterogenous photocatalysis. Methylene blue dye. Zinc oxide catalyst.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais compostos presentes no efluente têxtil provenientes do processo empregado e suas características.....	13
Tabela 2 - Comparação de rendimentos entre o tratamento físico-químico e biológico	17
Tabela 3 – Curva de Calibração.....	27

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais.....	14
Figura 2 - Esquema da imobilização do catalisador nas esferas de alginato	25
Figura 3 – Béquer encamisado acoplado a um banho termostático encontrados dentro do reator fotocatalítico, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio	26
Figura 4 - Porcentagem de degradação por tempo do óxido de zinco 20 g L ⁻¹ e dióxido de titânio 20 g L ⁻¹ na solução de azul de metileno 20 mg L ⁻¹ e pH 7	29
Figura 5 - Porcentagem de degradação por tempo do catalisador óxido de zinco em diferentes concentrações na solução de azul de metileno 20 mg L ⁻¹ e pH 7.....	30
Figura 6 - Porcentagem de degradação por tempo para diferentes pH na solução de azul de metileno 20 mg L ⁻¹ e catalisador ZnO 10 g L ⁻¹	31
Figura 7 - Porcentagem de degradação por tempo para diferentes concentrações da solução de azul de metileno com catalisador ZnO 10 g L ⁻¹ e pH 7	32
Figura 8 - Porcentagem de degradação por tempo para reuso em solução de azul de metileno 20 mg L ⁻¹ , catalisador ZnO 10 g L ⁻¹ e pH 7	34
Figura 9 – Porcentagem de degradação por tempo da fotocatalise, fotólise e adsorção em solução de azul de metileno 20mg L ⁻¹ , catalisador 20 g L ⁻¹ e pH 7	35
Figura 10 – FTIR antes e depois da fotocatalise	36
Figura 11 – Esferas de alginato com zinco imobilizado antes da fotocatalise (à esquerda) e após a fotocatalise (à direita)	37

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Concentração versus absorbância.....	28
--------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 CORANTES TÊXTEIS	11
3.1.2 Técnicas de tratamento convencional	14
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	17
3.2.1 Fotocatálise	18
3.2.3 Efeitos dos parâmetros operacionais	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	23
4.2 INSTRUMENTAÇÃO	23
4.3 REAGENTES	23
4.3.1 Azul de metileno	24
4.4 PROCEDIMENTOS	24
4.4.1 Imobilização do catalisador nas esferas de alginato	24
4.4.2 Fotocatálise	25
4.4.3 Fotólise, adsorção	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 TIPO DE CATALISADOR	29
5.2 CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR	30
5.3 PH	31
5.4 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO	32
5.5 REUSO	33
5.6 ADSORÇÃO E FOTÓLISE	34
5.7 FTIR	35
6 CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um setor que vem crescendo ao longo dos anos e é de grande importância na economia brasileira. Assim sendo, a busca por processos com menor emissão de poluentes tem sido um grande desafio.

Alguns exemplos para a diminuição do efeito danoso da emissão de efluentes têxteis são a utilização de métodos de tratamento de efluentes que atendam às restrições da legislação. As legislações devem ser mais limitadas para que tenham como objetivo o ajustamento e aprimoramento de processos de produção, substituição de matérias-primas tóxicas, reciclagem e reuso de águas de processo, a diminuição da quantidade e toxicidade das emissões. Vários tratamentos estão sendo estudados com o intuito de transformar os contaminantes em compostos seguros ou menos tóxicos. Assim, neste contexto, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) que são fundamentados na geração de radicais hidroxila podendo gerar produtos finais mineralizados (TOMIMITSU, 2012).

A fotocatalise heterogênea, dentre os tratamentos para remoção de cor, é um Processo Oxidativo Avançado promissor na eliminação de compostos tóxicos. Esse processo envolve o uso de um fotocatalisador (semicondutor), como por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) em suspensão ou imobilizado em solução ativado por radiação ultravioleta.

Neste aspecto, este trabalho propõe a degradação do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO imobilizado em esferas de alginato como catalisador, otimizando parâmetros como concentração do catalisador, pH, concentração da solução do corante e reuso do catalisador, para avaliar a aplicabilidade do processo e sua viabilidade econômica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação do azul de metileno por fotocatalise heterogênea usando ZnO imobilizado em esferas de alginato como catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Imobilizar o ZnO em esferas de alginato;
- Otimizar os parâmetros da fotocatalise como concentração do catalisador, pH, concentração da solução e reuso;
- Comparar a eficiência da fotocatalise em relação à adsorção e à fotólise;
- Caracterização das esferas de alginato utilizando FTIR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES TÊXTEIS

Vários corantes são utilizados nas indústrias têxteis, de fabricação de papel, alimentícia e na indústria cosmética. Devido a toxicidade, alta solubilidade na água e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade, estes corantes, em especial os corantes têxteis, são considerados de extremo perigo (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013).

A tintura de tecidos é uma arte que se iniciou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é vasta. A tecnologia moderna no tingimento é baseada em dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com as características estruturais, a natureza da fibra têxtil, disponibilidade do corante para aplicação, classificação, considerações econômicas, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido entre outras (ZOLLINGER, 2003).

De acordo com Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013, p.99), “a produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton./ano e pelo menos 10-15% destes entram no meio ambiente por meio dos efluentes”.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), três etapas são consideradas mais relevantes no processo de tingimento: a montagem, a fixação e o tratamento final. A parte de fixação do corante à fibra é realizada através de reações químicas, da simples insolubilização ou de derivados gerados, no decorrer das etapas de montagem e fixação. No entanto, todo processo de tintura abrange uma etapa de lavagem em banhos correntes como operação final, para a remoção do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

Para se obter sucesso comercial dos produtos têxteis é necessário ter como foco o processo de tingimento. Normalmente, o cliente exige algumas características básicas, além da padronagem e beleza da cor, como lavagem, transpiração e elevado grau de fixação em relação à luz. Para atender todas essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento, alta afinidade, uniformidade na coloração e apresentar-se viável economicamente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As características dos despejos têxteis é um fator de difícil descrição, visto que a principal característica acerca deste tipo de efluente é a sua descontinuidade e diversidade. De acordo com Tomimitsu (2012), em termos de vazão, o processo de beneficiamento é periódico, mas descontínuo; o processo produtivo é cíclico na totalidade de suas operações. A grande diversidade de matérias-primas e esquemas de produção utilizados pela indústria têxtil conferem problemas característicos ao efluente e imediatamente indicam quais devem ser as tecnologias de controle de poluição.

O descarte direto de efluentes com elevado índice de coloração ocasiona a alteração na qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, assim, alterando as condições da biota aquática, reduzindo a transparência da água e a penetração da luz solar, o que pode influenciar na atividade fotossintética e no regime de solubilidade dos gases principalmente próximos às regiões de descarga (DALPONTE, 2015).

Em relação aos efluentes têxteis a maior preocupação está ligada a ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azo-corantes, os quais, além de elevada resistência à degradação natural, possuem características carcinogênica e mutagênica. Contudo, mesmo corantes menos tóxicos causam impacto evidente ao corpo hídrico se não forem tratados. Corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática, além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público (GONÇALVES et al., 1999).

Na Tabela 1 são apresentados os principais compostos presentes no efluente têxtil provenientes do processo empregado e suas características.

Tabela 1 - Principais compostos presentes no efluente têxtil provenientes do processo empregado e suas características

Processo	Composição	pH	Consumo de água (L/kg)
Engomagem	Agentes de Engomagem derivados do amido e óleos vegetais, (PVA) e carboximetilcelulose (CMC)	7 – 9	0,5 – 7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	6 - 8	3,5 – 20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e NaOH	10 - 13	2,5 – 42,6
Mercerização	Bases, Ácidos	5,5 - 14	16,7 - 309
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H ₂ O ₂	8,5 - 12	2,5 – 124,5
Tingimento e Estamparia	Uréia, Sais de amônio, polifosfato. Corantes e auxiliares de Tingimento	6 - 12	42 - 250
Acabamento	Uréia, Sais de amônio, Polifosfato, Amidos, Resinas, Surfactantes, Solventes, tensoativos, corantes, fenóis, biocidas, agentes sequestrantes, engomantes sintéticos	6 - 8	13

Fonte: Tomimitsu (2012).

Segundo Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013), vários processos têm sido avaliados para o tratamento de efluentes coloridos como floculação, adsorção, precipitação, coagulação e oxidação. Em geral, esses processos, além de gerarem resíduos que também necessitam de tratamento, possuem uma eficiência limitada e são caros.

3.1.2 Técnicas de tratamento convencional

Os processos desenvolvidos para tratamento de efluentes têxteis devem ser direcionados a um tipo particular devido à grande complexidade e diversidade dos compostos encontrados nas águas residuais das indústrias têxteis, cada tratamento deve ser realizado de maneira específica. Visto que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados a uma grande gama de resíduos, muitas alternativas tem sido estudadas (TOMIMITSU, 2012).

Os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes estão esquematizados de maneira geral na Figura 1.

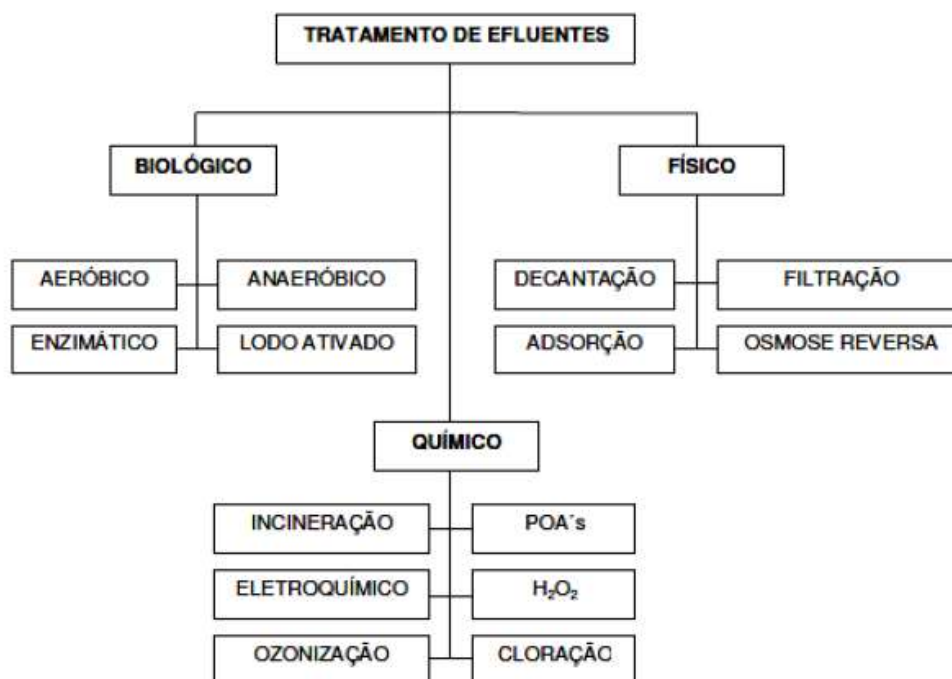


Figura 1 - Processos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais
 Fonte: Rodrigues (2001).

Os processos mais utilizados pelas indústrias são os processos biológicos, pois têm uma alta eficiência, aplicabilidade em uma ampla classe de compostos orgânicos e apresentam possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes. Esses processos são sustentados na utilização de micro-organismos, os quais proliferam-se

na presença dos resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio (HANCOCK, 1999).

Esse tipo de tratamento para a degradação e descoloração de efluentes têxteis podem ser tanto aeróbicos quanto anaeróbicos, ou até mesmo uma combinação de ambos, dependendo do tipo de micro-organismos que estão sendo utilizados (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013).

Segundo Rodrigues (2001), o sistema de lodos ativados tem um lugar de destaque devido a sua elevada capacidade para remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) em intervalos de tempo relativamente curtos e com alta eficiência. Neste caso, os micro-organismos transformam as substâncias orgânicas em biomassa, água (H_2O) e gás carbônico (CO_2). As espécies fosforadas são transformadas em ortofosfato e as formas orgânicas nitrogenadas em íons amônio e nitrato.

Este sistema opera com pouco substrato, com capacidade de remover a toxicidade crônica e aguda, com menor tempo de aeração. Devido à presença de uma quantidade variada de micro-organismos no lodo, pode favorecer a degradação de um grande número de compostos. A recirculação do lodo é uma importante característica do processo por lodos ativados. Isto ocasiona a permanência por um longo tempo de um grande número de micro-organismos, o que simplifica o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente (TOMIMITSU, 2012).

Porém, Yesilada, Asma e Cing (2003) afirmam em seu trabalho que, sistemas de lodos ativados não são eficientes em descolorir efluentes têxteis. Somente uma pequena parte é degradada nos sistemas de lodos ativados, visto que, os corantes têxteis são traçados para resistir à degradação. Assim, este sistema só é eficiente em casos em que sejam misturados e tratados junto com esgoto.

Já nos processos físico-químicos de tratamento de efluentes têxteis, a principal finalidade é atuar na remoção de materiais particulados (GUSMÃO, 2014).

No procedimento de coagulação quimicamente assistida há apenas a remoção da cor do efluente de forma ligeira, embora o material particulado seja removido. Essa remoção é correspondente ao uso de coagulantes que se combinam às moléculas dos corantes. Porém, a coagulação assistida é de difícil uso na utilização de tratamento de grandes volumes de efluentes devido ao consumo de quantidades elevadas de reagentes químicos (SENGIL e OZACAR, 2009).

Outro procedimento utilizado é a flotação, onde necessita o uso de agentes químicos como o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$). Porém, a remoção não é eficiente devido a formação de lodos ao final do tratamento (GUSMÃO, 2014).

A adsorção é um processo alternativo que tem evidenciado elevada eficiência na remoção de cor de efluentes industriais. Contudo, essa técnica também não é destrutiva, o corante é somente transferido da fase líquida para a fase sólida, assim, produzindo um resíduo sólido bastante poluente que carece de cuidados imediatos. Entretanto, a adsorção possibilita a regeneração dos corantes adsorvidos, porém não é comum o uso dessa aplicação em indústrias que utilizam técnicas de adsorção em suas plantas de tratamento (BAÊTA, 2012).

Alguns trabalhos mencionam o uso de carvão ativado no processo de adsorção. Segundo Gusmão (2014), esse é um processo de remoção de corantes bastante comum nas indústrias, dado que, há uma elevada capacidade adsorptiva e uma elevada eficiência de remoção. A adsorção consiste no contato de uma espécie em solução com uma fase rígida e permanente, no qual a propriedade é manter seletivamente uma ou mais espécies presentes na fase líquida. No entanto, o carvão ativado tem um custo elevado, ineficiência com alguns tipos de corantes e dificuldade de regeneração (CHUN e YIZHONG, 1999).

Os sistemas catalíticos de oxidação têm sido bastante estudados para a remoção de cor, grande parte dos compostos solúveis nos efluentes têxteis e matéria orgânica. Esses sistemas incluem-se dos chamados processos oxidativos avançados (POA's), baseado na formação do radical hidroxila ($OH\bullet$). Essa formação pode acontecer por catálise homogênea com UV/H_2O_2 ou sem sistemas heterogêneos utilizando semicondutores irradiados como ZnO , CdS e TiO_2 (BAÊTA, 2012).

Assim, levando em consideração os tratamentos físico-químicos versus tratamentos biológicos por lodo ativado, têm-se os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação de rendimentos entre o tratamento físico-químico e biológico

Processo de depuração	% Reduzida		Quantidade eliminada		Produção de lodo/dia		Custo US\$
	DQO	DBO	Kg/dia DQO	Kg/dia DBO	Kg matéria seca	Volume em m ³	
Lodos Ativados	91,9	67	2.414,70	921,3	322,4	26,9	3.131,00
Físico-químico	42	41,5	1.495,60	421	3.000,00	214,3	19.800,00

Fonte: Beltrame (2000).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de oxidação avançada vêm crescendo nessas últimas décadas devido às técnicas convencionais não terem uma degradação eficiente e por serem não destrutivas, pois causam uma poluição secundária. Eles removem o principal fator indesejável para o processo de reuso do efluente, ou seja, remoção da cor, por serem eficientes na destruição das estruturas cromóforas dos corantes (GUPTA et al., 2012).

Os processos oxidativos avançados (POA's) tem tido um grande destaque entre os processos de tratamento de efluentes devido a sua eficiência de degradação de inúmeros compostos orgânicos até então não degradados pelos processos convencionais. Transformam os poluentes recalcitrantes em moléculas biodegradáveis, logo são processos limpos e não seletivos. O desenvolvimento dos POA's utilizando a fotólise com ultravioleta (UV), capaz de degradar totalmente uma grande variedade de compostos perigosos e recalcitrantes, teve um forte impacto no progresso da tecnologia associada à fotoquímica (DALPONTE, 2015).

Os POA's têm como definição os processos baseados na formação do radical hidroxila (OH), o qual é altamente oxidante (GAYA E ABDULLAH, 2008). De acordo com Dalponte (2015), trata-se de uma espécie que possui elevado poder de oxidar e capaz de promover a total degradação de inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, ou seja, alto potencial padrão de redução.

As expectativas para obtenção de uma eficiente eliminação de poluentes orgânicos de difícil biodegradação têm aumentado devido à redução considerável do

teor de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de níveis de toxicidade alcançados através do uso destes processos (HESSEMER, 2006).

São chamados de processos heterogêneos os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos, ou seja, constituem uma fase separada dos reagentes e produtos, ao mesmo tempo os demais são chamados homogêneos, e os radicais hidroxila são gerados com ou sem o uso de irradiação ultravioleta (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo Dalponte (2015, p. 22), “a remoção da cor e dos compostos orgânicos pela oxidação fotocatalítica” tem chamado muito a atenção e atualmente está se mostrando como uma técnica de tratamento promissora.

3.2.1 Fotocatálise

O nome fotocatalise vem da associação dos termos “fotoquímica” e “catálise” e, de acordo com Ferreira (2005), pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A reação fotoquímica é qualquer tipo de reação química que foi ocasionada pela ação da radiação ultravioleta, visível ou infravermelho. Já a catálise é o ato de adicionar uma substância que tenha função de aumentar a velocidade da reação química, chamada de catalisador (DALPONTE, 2015).

É devido à presença de catalisadores semicondutores, na forma sólida, que os sistemas heterogêneos são diferenciados dos homogêneos, formando um sistema de mais de uma fase. Semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , FeO_3 , podem atuar como sensibilizadores em processos de oxidação e redução conciliados pela luz devido a sua estrutura eletrônica. Entre esses semicondutores, o mais estudado é o dióxido de titânio devido a sua não toxicidade, estabilidade química e fotoestabilidade em um ampla faixa de pH (TERAN, 2014).

Teran (2014) afirma que, por meio dos testes de catalisadores, o dióxido de titânio foi o que aparentou ter características mais importantes, como bom desempenho, alta estabilidade e baixo custo.

Os processos de fotocatalise heterogênea abrangem a irradiação na região do UV-A, com um comprimento de onda de 320 a 400 nm ou a irradiação solar. Por ser uma fonte sem custo e inesgotável, a fotocatalise utilizando a energia solar vem sendo bastante desenvolvida (YASMINA et al., 2014).

Segundo Dalponte (2015, p. 23), “uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos pode ser degradada pelo processo de fotocatalise heterogênea”. Existem muitos trabalhos que comprovam ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos, como fenol, clorofenóis, hidrocarbonetos, corantes, inseticidas etc. Além disso, ela tem apresentado uma elevada eficácia na destruição de inúmeras classes de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em fase gasosa, onde estão inclusos os álcoois, alcanos, cetonas, éteres e alcenos clorados” (NOGUEIRA E JARDIM, 1998).

Na fotocatalise heterogênea o oxigênio é um importante componente para a reação. De acordo com Teran (2014, p. 3319), “os radicais hidroxil e radicais superóxidos são as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica. A eficiência dessas reações na degradação depende da concentração de oxigênio dissolvido”.

Com uma grande capacidade de aplicação na remediação de solos e desodorização de ambientes, outra interessante aplicação da fotocatalise heterogênea é a desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento, que por apresentar a vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos, como pode acontecer no processo de cloração, é um procedimento importante para o controle de doenças de veiculação hídrica (FERREIRA, 2005).

Dentre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, as que já começaram a ser industrializadas são:

- a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor;
- b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos;
- c) vidros e espelhos anti-embassantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO_2 quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embassamento;
- d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo (NOGUEIRA E JARDIM, 1998, p. 70).

3.2.2 Fotocatalisador

Os semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), são utilizados como fotocatalisadores devido às estruturas eletrônicas destes materiais, que apresentam a característica de uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia quando estão no estado fundamental (GIRALDI et al., 2016).

O óxido de zinco (ZnO) é um pó fino, de cor branca e amorfo. É, também, um semicondutor intrínseco do tipo n, está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor, podendo ser encontrado naturalmente no mineral zincita. Quando o ZnO está na forma de nanopartículas aponta algumas mudanças em suas propriedades, como a área estrutural e superficial. Ele apresenta atividade óptica, físicas, mecânicas e elétricas (MAYRINCK et al., 2014).

O ZnO é um dos materiais mais importantes de uso industrial, devido às séries de propriedades físico-químicas importantes. Em seu artigo, Mayrinck et al. (2014) aponta que o óxido de zinco foi usado, tradicionalmente, nas indústrias de borracha e adesivos. Assim, a indústria química abriu, nas décadas passadas, novos mercados para este material, como na produção de catalisadores, pigmentos, material antibiótico, absorvedor de energia, cerâmicas avançadas etc.

Em razão do forte apelo ambiental, os óxidos metálicos estão sendo bastante empregados na área de fotocatalise. O modo como o ZnO se comporta em inúmeras morfologias vem sendo estudado, como por exemplo, nanodisco, nanotubo, nanofios, nanoplacas, entre outras estruturas hierárquicas. O baixo custo, baixa toxicidade, alta disponibilidade, alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, e as estabilidades físicas e químicas são algumas das características cobiçáveis desses materiais. Pelo fato de nanoestruturas de ZnO terem habilidades favoráveis ao processo fotocatalítico, como degradar vários poluentes ambientais, estes vem se destacando como alternativa de fotocatalisador (MAYRINCK et al., 2014).

3.2.3 Efeitos dos parâmetros operacionais

A fotocatalise heterogênea pode sofrer influência de vários fatores como concentração e forma de uso do catalisador, concentração do corante e pH.

O comportamento do catalisador em um processo de degradação depende do catalisador em si, da concentração e, também, de sua forma na solução, em suspensão ou imobilizado (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

No trabalho de Al-dawery (2013) consta que, o catalisador pode-se apresentar em três diferentes formas: rutilo, broquita e anatase. A anatase é a mais utilizada, pois possui uma forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas. Em relação a sua forma na solução, imobilizado é o recomendável, pois não há a necessidade de separação (DALPONTE, 2015).

Geralmente, a taxa de reação aumenta de acordo com o aumento da concentração do catalisador. Contudo, a taxa de degradação diminui acima de uma certa concentração de catalisador, passando a não depender mais da mesma. Dalponte (2015) apresenta em seu trabalho a explicação para este fenômeno:

A disponibilidade de sítios ativos aumenta com o aumento da partículas de catalisador, mas a penetração de luz e o volume irradiados ficam reduzidos. Ou seja, acima do valor limite, um aumento na concentração do catalisador pode criar turbidez, causando bloqueio na passagem da luz e interferindo na eficiência do processo (DALPONTE, 2015, p. 31).

Sabendo que a taxa de degradação está relacionada a probabilidade de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do catalisador e à probabilidade deste radical reagir com as moléculas do corante, assim, conforme a concentração inicial do corante se eleva, aumenta a probabilidade da reação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e a molécula do corante (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). No entanto, a eficiência da degradação do corante é observada até um certo limite de concentração do corante (DALPONTE, 2015).

Em seu trabalho, Dalponte (2015) explica a razão para este comportamento. Em elevadas concentrações de corante, os sítios ativos do catalisador estão cobertos pelos íons do corante, o que causa a redução de geração dos radicais na superfície

do catalisador. Outra explicação é que as moléculas do corante pode absorver uma quantidade significativa da radiação UV, e não o catalisador. Assim, as moléculas do corante impedem que a luz chegue até a superfície do catalisador, impedindo a formação dos radicais responsáveis pela oxidação.

A esclarecimento do efeito do pH, por ter diversos fatores que são influenciados por este parâmetro, é um trabalho difícil. Segundo Muruganandhan e Swaminathan (2006), o pH levemente alcalino beneficia a degradação de corantes azo aniônicos. Porém, Soutsas et al. (2010) declara que o pH elevado pode afetar na fotodegradação deste tipo de corante.

Alguns autores, como Gupta et al. (2011), relatam que a degradação é beneficiada em pH alcalino por consequência do aumento de íons hidroxila (OH^-), que induzem a formação de mais radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e, assim, aumentam o processo de degradação. Já em pH muito alcalino ($\text{pH} > 10$), devido a possível ocorrência de repulsão eletrostática entre os íons hidroxila e a superfície do catalisador, há o impedimento da formação de radicais $\bullet\text{OH}$ e diminuição da foto-oxidação (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Em pH ácido ($\text{pH} < 6,8$) a superfície do catalisador está carregada positivamente. Assim, “as moléculas de tartrazina, corante aniônico altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, são atraídas eletrostaticamente e são facilmente adsorvidas na superfície do catalisador” (DALPONTE, 2015, p. 33). Assim sendo, corantes aniônicos são melhor degradados em pH ácido (SOUTSAS et al., 2010).

Contudo, em pH muito ácido pode ocorrer a adsorção total do corante aniônico bloqueando os sítios ativos da superfície do catalisador, pois a superfície do catalisador está dominada por cargas positivas, e assim, diminuindo a taxa de degradação fotocatalítica. Além disso, há o impedimento da formação de radicais hidroxila devido ao excesso de íons H^+ , o que ocasiona a diminuição da taxa de degradação (GAYA e ABDULLAH, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A caracterização do catalisador foi obtida através da espectroscopia de infravermelho FTIR (Fourier Transform InfraRed). Nesse tipo de análise, as amostras são passadas pela radiação infravermelha e picos são gerados de acordo com sua absorção. As amostras foram encaminhadas para a UTFPR de Pato Branco, analisadas pelo espectrofotômetro da marca Varian 7000, para os estados antes e depois da fotocatalise, e os resultados foram posteriormente analisados.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica BEL modelo Mark 205, os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando radiação UV fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio, na qual foi removido o bulbo com potência de 250W. Para manter a temperatura constante, foi usado um banho termostático SOLAB, SL 152. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro FEMTO 800 XI.

4.3 REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico. A água ultra-pura, com resistividade de 18 M Ω cm, foi purificada em purificador (Master All 2000, Gehaka). Soluções de azul de metileno foram utilizadas para a extração dos analitos, bem como soluções de cloreto de cálcio. Alginato de cálcio, Óxido de zinco e óxido de titânio (anatase), também foram utilizados. Todos os reagentes supracitados foram fornecidos pela Neon Reagentes Analíticos.

4.3.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante aromático apresentando solubilidade em água ou álcool. Sua toxicidade é baixa, apresentando faixa de absorção no UV-visível de 664 nm em água. A maior aplicação do corante é como agente fotossensibilizante em exames oncológicos (LIMA et al, 2007).

O azul de metileno, também conhecido abreviadamente por AM, possui a fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e color index 52015. Para Ghosh e Bhattacharyya (2002), ainda que não apresente muitos riscos em sua forma natural, provoca efeitos indesejáveis quando ingerido, como náuseas, vômitos, gastrite etc. Classifica-se como corante catiônico, possuindo carga positiva descentralizada.

4.4 PROCEDIMENTOS

4.4.1 Imobilização do catalisador nas esferas de alginato

Para a imobilização do catalisador, primeiro foi necessário o prévio preparo de uma solução de alginato de sódio, 2g em 100 mL de água ultrapura. Logo, foi pesada a massa de 2g de ZnO em um béquer, que foi misturada à solução de alginato de sódio que estava ligada à agitação magnética, até a sua completa homogeneização. O próximo passo foi o gotejamento pelo método de gelificação iônica, com o auxílio de uma bomba peristáltica. A solução de alginato de sódio com óxido de zinco (gel) gotejava em uma solução de cloreto de cálcio 2%, mantida dentro de um banho de gelo. A bomba peristáltica operava a uma vazão de 1 mL min^{-1} e à medida que se gotejava, as esferas eram formadas. Esperou-se um dia para lavar as esferas com água ultrapura e em seguida secá-las em estufa a 50°C . O esquema do processo está representado na Figura 2 e foi o mesmo seguido para a imobilização de óxido de titânio (anatase), apenas alterando-se, neste caso, o catalisador.

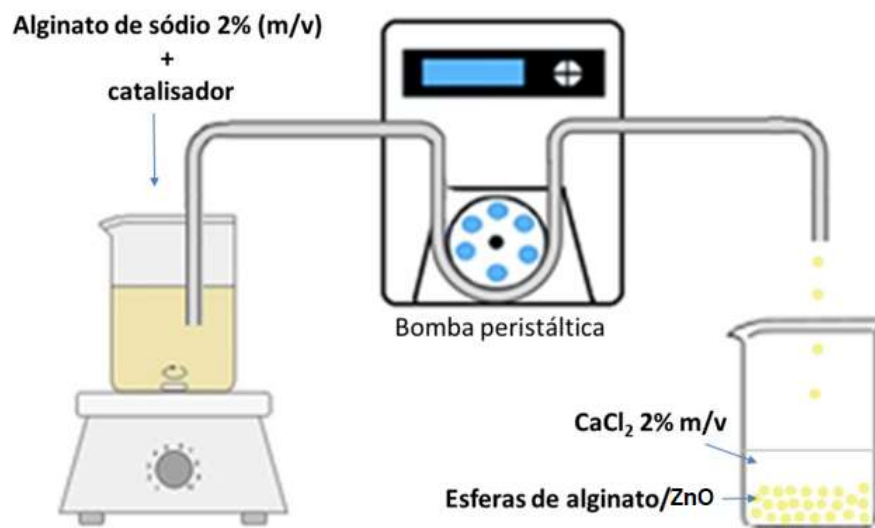


Figura 2 - Esquema da imobilização do catalisador nas esferas de alginato

Fonte: Autoria própria (2017)

4.4.2 Fotocatálise

Antes de iniciar o processo fotocatalítico, pesou-se 0,5 g de azul metileno para preparo de uma solução estoque de 500 mg L^{-1} do corante, que serviu de base para o preparo das demais soluções a serem analisadas. No primeiro experimento, preparou-se uma solução de 20 mg L^{-1} , utilizando-se balão volumétrico de 200 mL. Este conteúdo foi despejado em um reator (béquer encamisado) acoplado a um banho termostático, encontrados dentro do reator fotocatalítico, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio, como mostra a Figura 3. O ponto inicial foi retirado com auxílio de pipeta volumétrica e alocado em tubo Eppendorf com capacidade de até 5 mL. Logo, adicionou-se 0,5 g de catalisador ZnO 20 g L^{-1} , ligou-se a agitação magnética, o banho termostático com temperatura predefinida de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a luz ultravioleta e iniciou-se o cronômetro. Pela revisão de literatura, constatou-se que o tempo para degradação total do azul de metileno por fotocatalise heterogênea era de 120 min. Por esse motivo, foram retirados mais 7 pontos, que se encontravam no intervalo de tempo entre 0 a 120 minutos. Após análise em espectrofotômetro, optou-se por retirar alíquotas de 1 mL dos quatro primeiros pontos e 2 mL dos últimos, devido à concentração dos quatro pontos iniciais ser muito alta para realização da leitura no aparelho. Antes de ser

realizada as análises de absorvância, uma varredura foi feita para verificar a faixa de absorção de luz ultravioleta pelo corante. O mesmo procedimento foi realizado para o catalisador TiO_2 . Comparou-se as eficiências e custo-benefício para prosseguir com as demais análises.

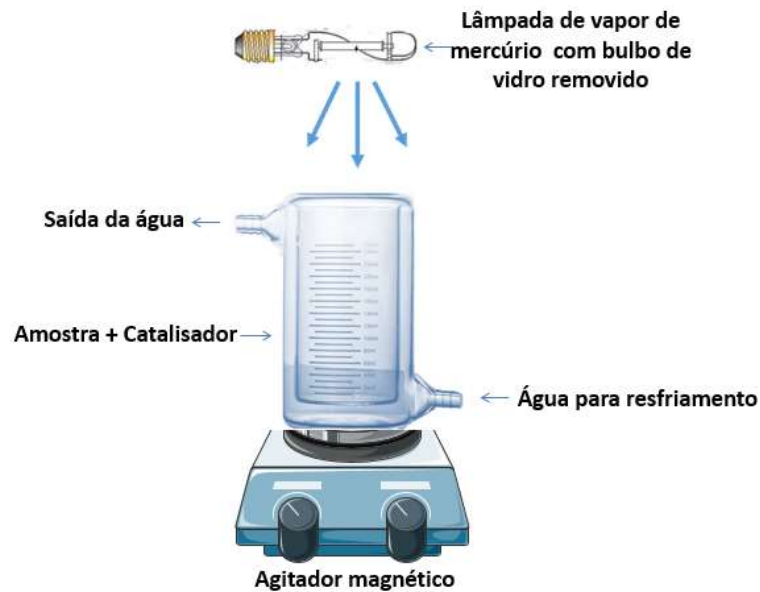


Figura 3 – Béquer encamisado acoplado a um banho termostático encontrados dentro do reator fotocatalítico, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio

Fonte: Autoria própria (2017)

De modo análogo, a influência do pH foi avaliada para um pH ácido (4) e para um pH básico (9), utilizando-se peagâmetro e anotando-se o valor do pH inicial, que se encontrava próximo da neutralidade. Para ajuste de pH utilizaram-se soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Mais dois parâmetros foram avaliados utilizando o mesmo processo: a influência da concentração da solução, onde utilizaram-se diferentes concentrações do corante; e a reutilização das esferas de alginato com catalisador imobilizado já utilizadas em um processo prévio.

4.4.3 Fotólise, adsorção

São exemplos análogos à fotocatalise, porém, faltando algum elemento. Na fotólise, avalia-se apenas a influência da luz ultravioleta sem a utilização do catalisador. Já na adsorção, avalia-se somente a influência do catalisador, para tanto, é necessário proteger o béquer da luz do ambiente, recobrando-o com papel alumínio.

4.4.4 Curva de calibração

Para se obter os limites de detecção do método proposto, foi necessário a construção de uma curva de calibração. As absorbâncias foram mensuradas em ordem crescente de concentração de solução, como mostrado na Tabela 3.

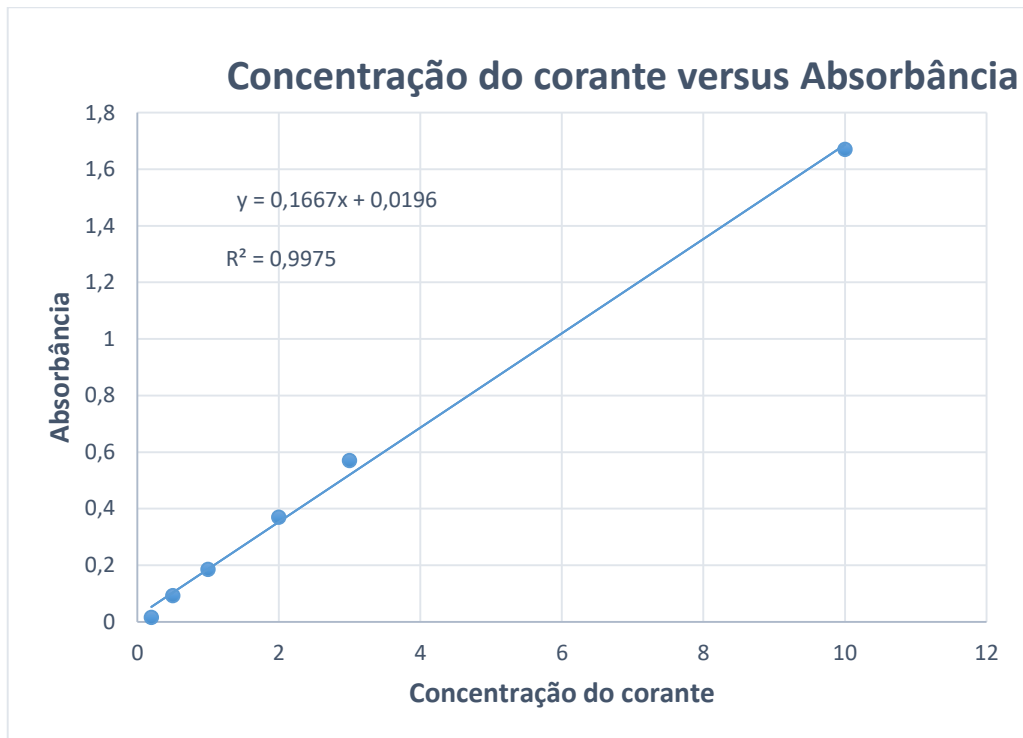
Tabela 3 – Curva de Calibração

Concentração do corante (mg L⁻¹)	Absorbância
0,2	0,015
0,5	0,092
1	0,185
2	0,37
3	0,57
10	1,67

Fonte: Autoria Própria (2017)

Após a leitura das absorbâncias, construiu-se um gráfico concentração versus absorbância para determinação do coeficiente de correlação e LOD (limite de detecção).

Gráfico 1 – Concentração do corante versus absorbância



Fonte: Autoria Própria (2017)

Pelo coeficiente de determinação do gráfico ($R^2 = 0,9975$), observou-se que o comportamento absorbância versus concentração é linear. Da equação da reta, ainda se extrai o valor do coeficiente angular (slope) que foi utilizado para cálculo do limite de detecção (LOD) calculado em $0,018 \text{ mg L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TIPO DE CATALISADOR

O estudo inicial deste trabalho foi a escolha do catalisador. Catalisadores de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) foram avaliados, por meio da degradação do corante em função do tempo, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4. Observa-se que, para o tempo de 120 minutos, ambos alcançaram a mesma porcentagem de degradação, sendo assim, ambos considerados eficientes nas condições estudadas. Porém, preferiu-se a utilização do óxido de zinco, por ser um catalisador economicamente mais viável.

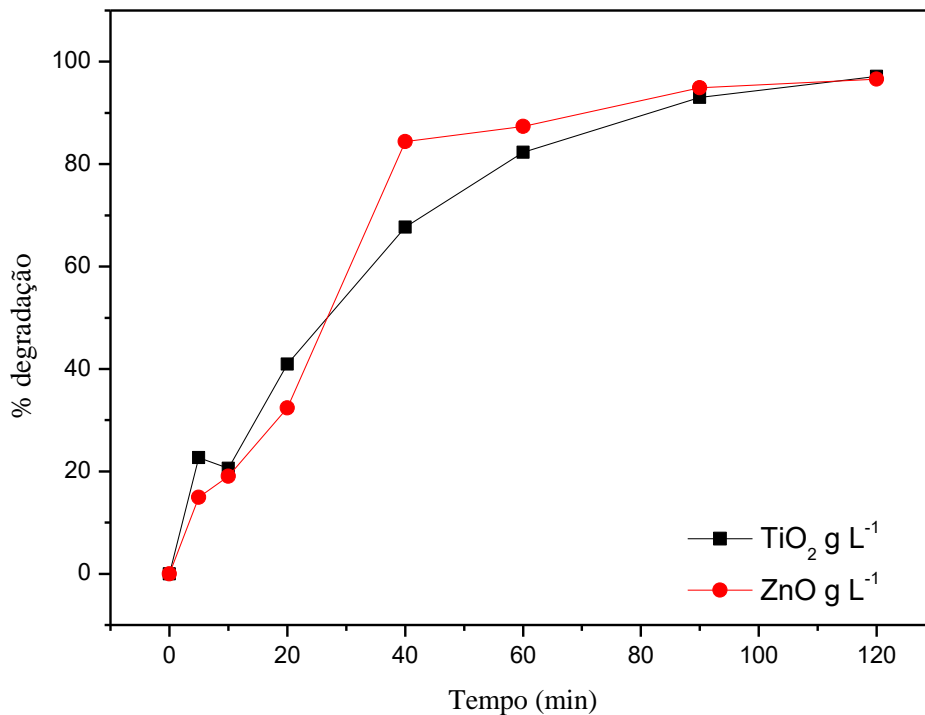


Figura 4 - Porcentagem de degradação por tempo do óxido de zinco 20 g L⁻¹ e dióxido de titânio 20 g L⁻¹ na solução de azul de metileno 20 mg L⁻¹ e pH 7

Fonte: Autoria própria (2017)

Segundo o trabalho de Moraes et al. (2016), a utilização de catalisador TiO_2 fornece uma degradação total do corante para o tempo de 120 minutos, como identificado também neste trabalho.

5.2 CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Com o catalisador escolhido variou-se as concentrações em 1, 10 e 20 g L^{-1} para a verificação de suas taxas de degradação.

Na Figura 5 é possível observar que, o catalisador com concentração 1 g L^{-1} degradou cerca de 80% do corante. Não houve uma diferença significativa entre as concentrações 10 e 20 g L^{-1} , por esse motivo, escolheu-se a utilização do catalisador 10 g L^{-1} , já que uma concentração menor implica em um menor custo com reagentes.

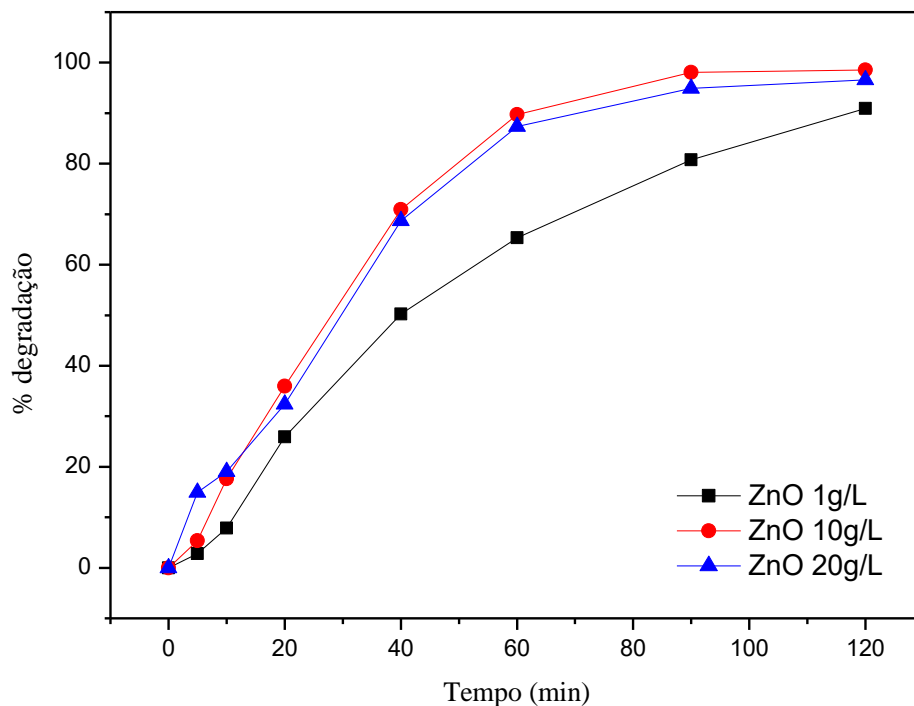


Figura 5 - Porcentagem de degradação por tempo do catalisador óxido de zinco em diferentes concentrações na solução de azul de metileno 20 mg L^{-1} e pH 7

Fonte: Autoria Própria (2017)

Para Dalponte (2015), a taxa de degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do catalisador. Porém, existe um limite máximo para a concentração do corante, e após a passagem deste limite, o efeito do aumento da concentração do catalisador pode ser neutro, ou até mesmo negativo. Quando a concentração do catalisador é muito alta, a solução pode tornar-se turva o que prejudica a chegada de luz ultravioleta até os sítios ativos das esferas. Tal efeito foi verificado com a concentração de 20 g L^{-1} , que apresentou um desempenho inferior à concentração de 10 g L^{-1} .

5.3 pH

Como visto na Figura 6, o melhor pH da reação é o próximo da neutralidade, que é próprio pH da solução. Contudo, o resultado final é semelhante, chegando todos próximos da degradação de 100% para o tempo de 120 minutos. Levando-se em conta os erros acumulados, pode-se dizer que a influência do pH não é significativa no resultado final.

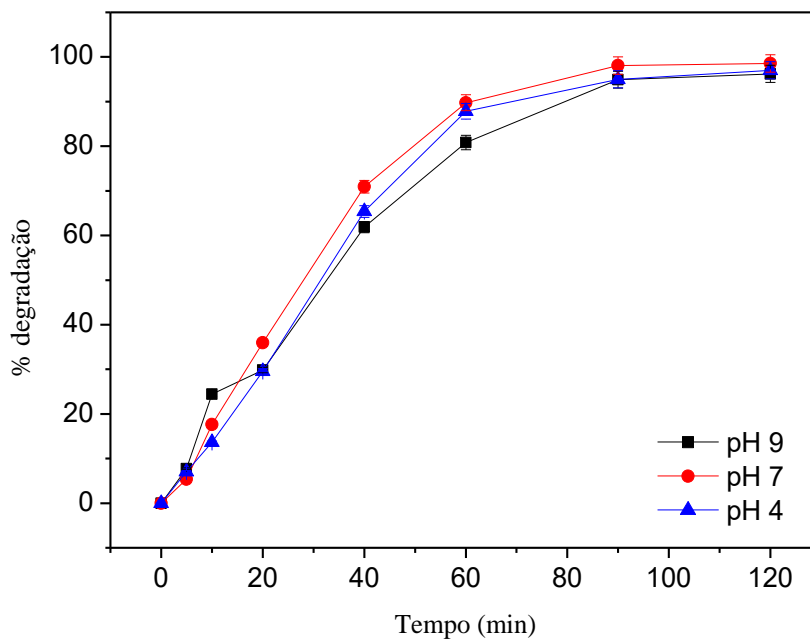


Figura 6 - Porcentagem de degradação por tempo para diferentes pH na solução de azul de metileno 20 mg L^{-1} e catalisador $\text{ZnO } 10 \text{ g L}^{-1}$

Fonte: Aatoria Própria (2017)

Por outro lado, trabalhos já foram estudados verificando a influência do pH, como o de Houas et al. (2000) em que houve um aumento na adsorção quando o pH aumentava de 3 para 9. Em pH baixo (pH=3) a superfície torna-se carregada positivamente, enquanto que em pH alcalino torna-se negativo. Como o corante azul de metileno possui uma configuração catiônica, sua adsorção seria eficiente em solução alcalina.

5.4 CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO

No estudo da influência da concentrações da solução de azul de metileno, variaram-se as concentrações em 10, 20 e 30 mg L⁻¹. Observa-se na Figura 7 que quanto menor a concentração da solução do corante azul de metileno mais rápida é a taxa de degradação. No entanto, as concentrações 10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, no tempo 120 minutos, não apresentaram diferença significativa.

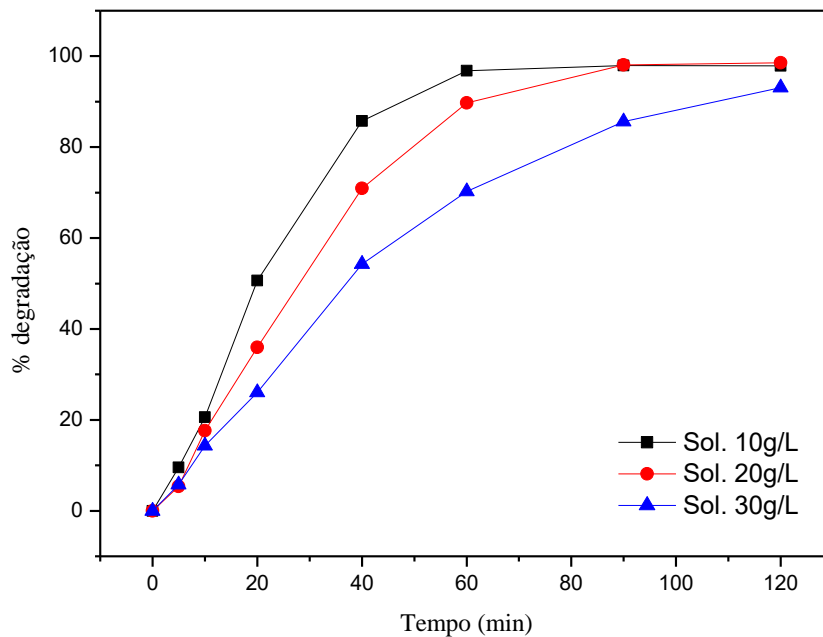


Figura 7 - Porcentagem de degradação por tempo para diferentes concentrações da solução de azul de metileno com catalisador ZnO 10 g L⁻¹ e pH 7

Fonte: Autoria Própria (2017)

No estudo de Dalponte (2015) foi observado que o aumento da concentração ocasionou uma redução do percentual de substrato degradado, pois a concentração do corante apresentou efeito negativo para o tempo de 160 minutos. Isto ocorre devido a solução estar muito concentrada e uma quantidade razoável da radiação UV ser absorvida pelas moléculas do corante e não estimular o catalisador. Há uma diminuição da formação dos radicais responsáveis pela oxidação, pois as moléculas de corante reduzem a intensidade da luz que atingiria a superfície do catalisador. Logo, a cinética de fotodegradação não resulta no esperado, acarretando em um declínio na taxa de degradação com o aumento da concentração do poluente.

5.5 REUSO

Para testar o método e a viabilidade econômica do processo, decidiu-se verificar a reutilização do catalisador imobilizado. A Figura 8 apresenta os resultados para o ciclo de três reusos. Percebe-se pelos resultados obtidos que o comportamento e a atividade catalítica manteve-se praticamente o mesmo. O erro acumulado pode ser percebido entre os reusos, porém estão próximos da faixa de erro calculada, atingindo todos o mesmo resultado final.

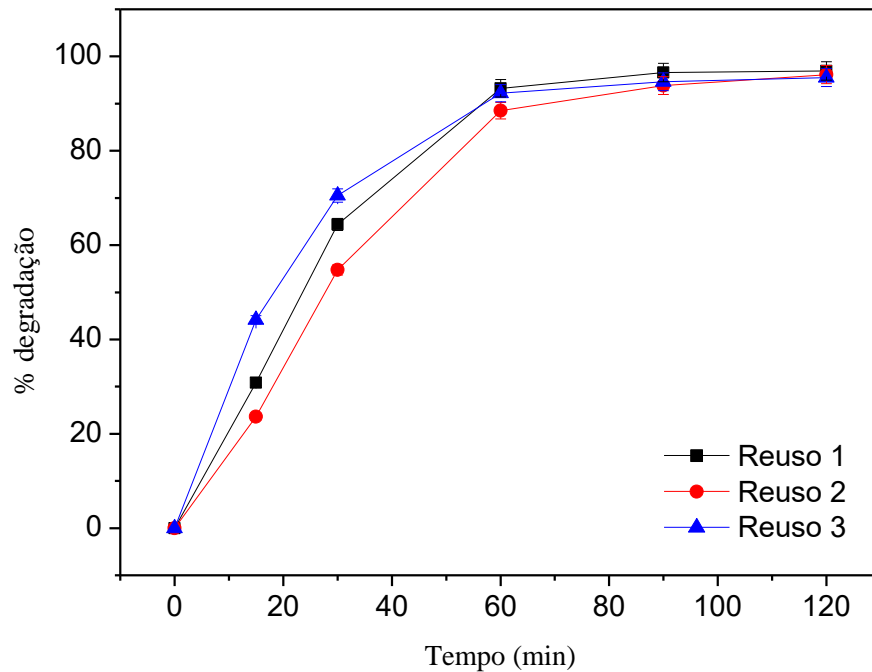


Figura 8 - Porcentagem de degradação por tempo para reuso em solução de azul de metileno 20 mg L⁻¹, catalisador ZnO 10 g L⁻¹ e pH 7

Fonte: Autoria Própria (2017)

No trabalho de Ahmed, Yakoob e Akhtar (2016) os resultados demonstraram que o comportamento do catalisador não tem uma queda significativa na eficiência do processo mesmo se reutilizado em testes contínuos.

5.6 ADSORÇÃO E FOTÓLISE

A Figura 9 apresenta a diferença entre a degradação feita somente por fotólise, somente por adsorção e combinando ambas (fotocatálise). Percebe-se que a utilização somente da adsorção não é satisfatória, possuindo uma taxa final de degradação pouco maior que 60%. A fotólise é capaz de remover até pouco mais de 80%, com 120 minutos. Para este experimento extrapolou-se o tempo da fotólise para 150 minutos e obteve-se uma variação mínima em comparação com o tempo normal de análise (120 min), optando-se por deixar este como final do gráfico.

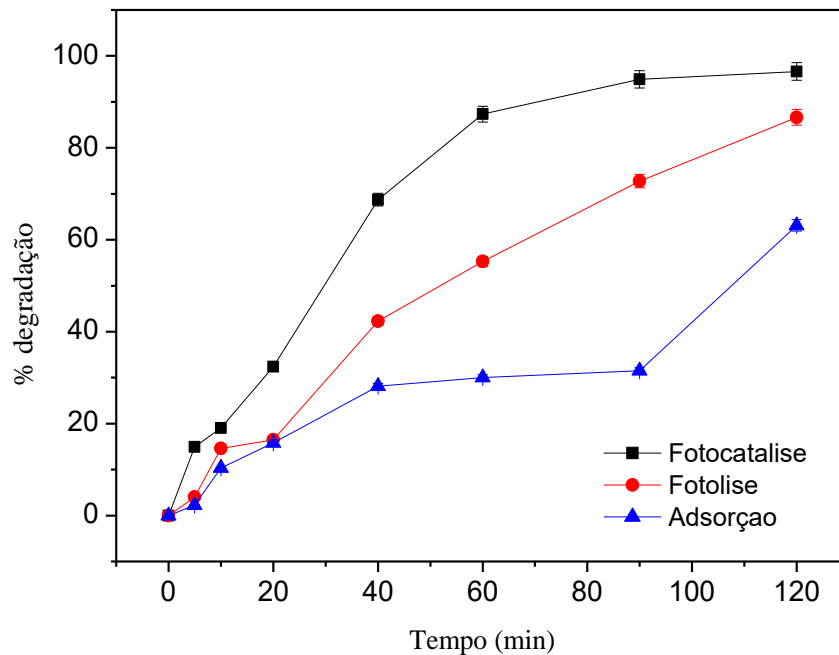


Figura 9 – Porcentagem de degradação por tempo da fotocatalise, fotólise e adsorção em solução de azul de metileno 20mg L^{-1} , catalisador 20 g L^{-1} e pH 7

Fonte: Aatoria Própria (2017)

Segundo o trabalho de Ahmed, Yakoob e Akhtar (2016) sobre a degradação de metileno para tempos de 60 minutos, utilizando diferentes catalisadores, observou-se que a fotólise foi ineficaz na degradação do corante, atingindo apenas 0,40% da eficiência de descoloração, para radiação visível. Já aplicando-se a adsorção com o catalisador Fe-Ni/SiO₂ foi atingida uma eficiência de 8,33%, em completa escuridão.

5.7 FTIR

O método FTIR é fundamentado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. De acordo com Leite (2008, p. 9), “um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação de múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier”. Cada grupo funcional químico responderá

diferentemente à radiação infravermelha absorvida, o que gera os diferentes tipos de onda representados pelo gráficos obtidos por esse método instrumental.

Na Figura 10 nos mostra a curva representativa do espectro IR para antes e depois da fotocatalise.

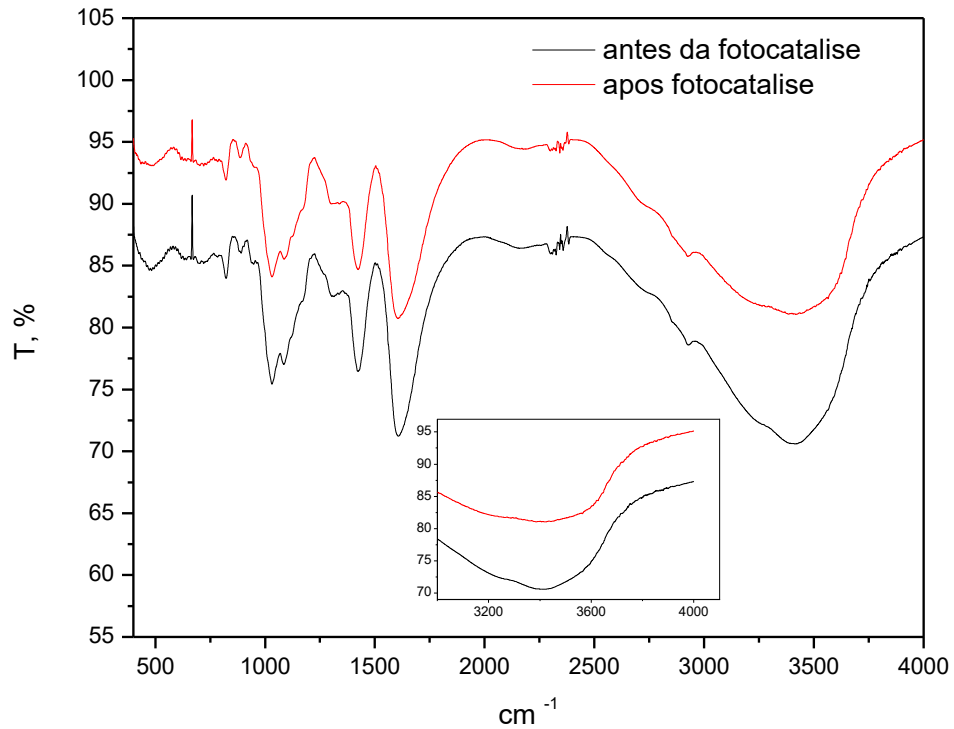


Figura 10 – FTIR antes e depois da fotocatalise

Fonte: Aatoria Própria (2017)

Pela análise das bandas, percebe-se que estas se mantêm praticamente inalteradas, evidenciando que o processo de fotocatalise não é destrutivo, o que justificaria a possibilidade do reuso as esferas de alginato. Ainda é observado uma leve alteração nas bandas na faixa de 3200 a 3600, em relação às radiações infravermelhas absorvidas. Tal fato pode ser explicado pela adsorção do corante azul de metileno nas esferas de alginato com catalisador imobilizado. A justificativa da explicação pode ser evidenciada na Figura 11, onde está nítida a mudança de cor nas esferas.

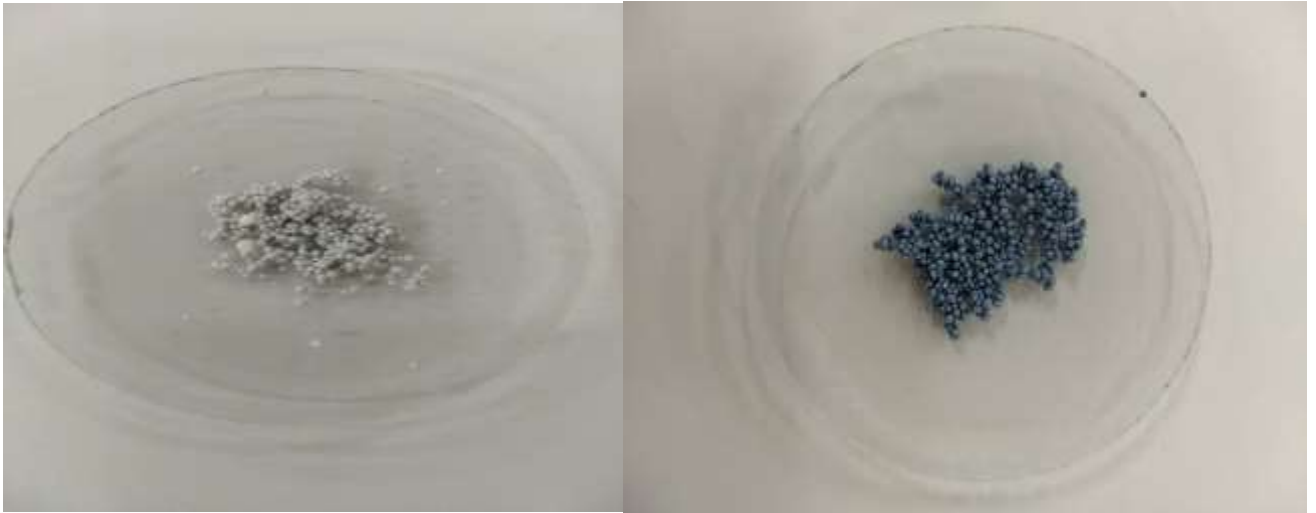


Figura 11 – Esferas de alginato com zinco imobilizado antes da fotocatalise (à esquerda) e após a fotocatalise (à direita)

Fonte: Aatoria própria (2017)

6 CONCLUSÃO

Devido às preocupações com poluentes que causam prejuízos ao meio ambiente aquático, como exemplo os efluentes gerados com corantes consequentes de tingimentos dos produtos das indústrias têxteis e de couro, os processos oxidativos avançados (POA) estão sendo utilizados cada vez mais para a descontaminação desses tipos de efluentes, pois preservam o meio ambiente e atendem as normas e legislações.

Por serem mais sustentáveis em longo prazo esses processos vem atraindo bastante atenção. A fotocatalise heterogênea está sendo uma possibilidade para o tratamento devido ao uso da radiação solar ou artificial para auxiliar as reações oxirredução atraídas na superfície de catalisadores como o óxido de zinco e dióxido de titânio.

Verificou-se, por meio de experimentos, que ambos os catalisadores, TiO_2 e ZnO , atingiram 100% de degradação no tempo 120 min, porém para tempos menores, seria mais interessante a utilização do óxido de zinco como catalisador por apresentar uma degradação mais rápida. Tratando-se, também, de viabilidade econômica, o ZnO foi escolhido por gerar um menor custo. A influência do pH não foi significativa, o que pode ser justificado pela utilização de uma concentração relativamente pequena de corante. O mesmo foi verificado no efeito da variação da concentração do corante em solução, por se tratar de variações pequenas.

A espectroscopia FTIR observou-se uma mudança nas bandas, possivelmente devido à adsorção do corante na superfície do catalisador, que também foi detectada a olho nu.

A adsorção e a fotólise se mostraram ineficazes quando atuantes isoladamente. Porém, verificou-se que quando combinadas atingem resultados satisfatórios com baixos custos de implementação, tornando, assim, a fotocatalise uma boa alternativa para processos de remoção de corantes.

REFERÊNCIAS

AHMED, Y.; YAAKOB, Zahira.; AKHTAR, P. **Degradation and mineralization of methylene blue using heterogenous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation.** Catal. Sci. Technol, n .6, p. 1222-1232, 2016

AL-DAWERY, S. **Photo-catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO₂ and UV light.** Journal of Engineering Science and Technology, v. 8, n. 6, p. 683-691, 2013.

BAÊTA, Bruno E. L. **Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil Utilizando Reatores Anaeróbicos de Membrana Submersas (SAMBR) com e sem Carvão Ativado em Pó (CAP).** 2012.105 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

BARRETO, M. **Degradação de espécies de relevância ambiental por processos oxidativos avançados.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2001, Dissertação (Mestrado).

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento.** Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, 2000.

CHUN, H.; YIZHONG, W. **Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater.** Chemosphere, v.39, p.2107-2115, 1999.

DALPONTE, Ithiara. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com tio₂ imobilizado em esferas de alginato.** 2015. 94 f. Dissertação (Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Insutrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao Tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, profess**

and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, p. 1-12, 2008.

GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica 62**, São Carlos, p. 345 – 350, 2016.

GONCALVES, M. S. T. et al. **Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂.** Chemosphere, v.39, n.5, p.781-786, 1999.

Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. **Adsorption of methylene blue on kaolinite.** Applied Clay Science. v. 20, p. 295-300, 2002.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. Corantes têxteis. **Química Nova 23(1)**. Araraquara, p. 71-78, mar. 2000.

GUPTA, V. K. et al. **Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions.** Materials Science and Engineering C, 32, p. 12-17, 2012.

GUSMÃO, Lucas L. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-tio₂-óxido de ferro.** 2014. 84 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

HANCOCK, F. E. **Catalytic strategies for industrial water re-use.** Catalysis Today, v.53, p. 3, 1999.

HESSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HOUAS, Ammar et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Elsevier**, Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) p. 145–157, nov. 2000.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, A review.** Applied Catalysis B: Environmental, 49, p. 1-14, 2004.

LEITE, Joana G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio.** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, jul. 2008.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, ISSN 1984-6835. Universidade Federal de São João del-Rei. vol. 6, n. 5, p. 1185-1204, out. 2014.

MORAES, N. P. et al. **Fotodegradação de azul de metileno catalisada por TiO₂.** COBEQ, 2016.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAM, M. **Photocatalytic decolourization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process.** Dyes and Pigments, 68, p. 133-142, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A Fotocatálise Heterogênea e a sua aplicação ambiental.** Instituto de Química UNICAMP. Química Nova 21(1), Campinas, 1998, p. 69-72.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS ISSN 1807-1600.** Ceará, ano 29, vol. 5, p. 98-106, out. 2013.

RODRIGUES, M. B. **Degradacao de especies quimicas de relevancia ambiental, utilizando-se processos oxidativos avancados.** Dissertacao (Mestrado em Quimica) – Setor de Ciencias Exatas, Departamento de Quimica, Universidade Federal do Parana, Curitiba, 2001.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. **The decolorozation of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrode.** Journal of Hazardous Materials, v.161, n.2-3, p.1369-1376, 2009.

SOUTSAS. K. et al. **Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes.** Desallination, 250, p. 345-350, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados.** Caderno temática. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

TERAN, F. **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro.**

Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria, Revista Monografias Ambientais - REMOA v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.

TOMIMITSU, Tatiany A. B. **Degradação de corantes diretos por combinação dos processos redutivo/oxidativo, fenton e foto-fenton, envolvendo ferro metálico.** 2012. 109 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, 2012.

YASMINA, M. et al. **Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂.** Energy Procedia, 50, p. 559-566, 2014.

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. **Decolorization of textile dyes by fungal pellets.** Process Biochemistry 38, Malatya, 2003, 933-938.

ZHOU, G. et al. **Fenton-like degradation of Methylene Blue using paper mill sludge-derived magnetically separable heterogenous catalyst: Characterization and mechanism.** Journal of Environmental Sciences 35, China, 2015, 20-26.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments.** Wiley-VCH, Verlag Helvetica Chimica Acta, 3 ed. Switzerland, 2003.