

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
CÂMPUS APUCARANA/LONDRINA**

TALITHA OLIVEIRA GERMINIANO

**AVALIAÇÃO DE TITANATOS E ZIRCONATOS DE CÁLCIO
($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) COMO CATALISADORES PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE DE LAVANDERIA E CURTUME POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

APUCARANA

2017

TALITHA OLIVEIRA GERMINIANO

**AVALIAÇÃO DE TITANATOS E ZIRCONATOS DE CÁLCIO
(Ca(Ti_(1-x)Zr_x)O₃) COMO CATALISADORES PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE DE LAVANDERIA E CURTUME POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina-Apucarana.

Orientadora: Dra. Ana Maria Ferrari Lima

Coorientadora: Dra. Ana Cláudia Ueda

APUCARANA

2017

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105,USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

G374a Germiniano, Talitha Oliveira

Avaliação de titanatos e zirconatos de cálcio ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) como catalisadores para o tratamento de efluentes de lavanderia e curtume por fotocatalise heterogênea / Talitha Oliveira Germiniano. – Apucarana: [s.n.], 2018.

79 f. : il.; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Maria Ferrari Lima

Co-orientadora: Dr.^a Ana Cláudia Ueda

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Apucarana, 2018.

Bibliografia: f. 64-71

1. Efluentes - Tratamento. 2. Curtumes. 3. Fotocatalise. I. Lima, Ana Maria Ferrari, orient. II. Ueda, Ana Cláudia, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-reitora de Pesquisa e Pós Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Campus Apucarana/Londrina



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE TITANATOS E ZIRCONATOS DE CÁLCIO ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) COMO CATALISADORES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAVANDERIA E CURTUME POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

por

TALITHA OLIVEIRA GERMINIANO

Dissertação de mestrado apresentada no dia 24 de fevereiro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr (a) Ana Maria Ferrari Lima- Orientador
(UTFPR-AP)

Prof. Dr(a) Renata Padilha de Souza- Membro Titular
(UTFPR-DV)

Prof. Dr(a) Valquíria Ap. dos Santos Ribeiro- Membro Titular
(UTFPR-AP)

Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por iluminar e guiar meus passos durante esta etapa da minha vida.

Aos meus pais, Orlando e Edna, aos meus irmãos, Alexandre e Henrique, e a toda a minha família, pelo carinho, amor, incentivos e apoio de sempre.

Às minhas amigas, Bruna, Camila, Raquel e Vanessa por me ajudarem em todos os momentos, muito obrigada pelo companheirismo e amizade.

À todas as colegas do mestrado, que me acolheram e me ajudaram em todos os trabalhos de grupo, em especial a Thalita e a Vanessa.

À Jaqueline, integrante do projeto, por me ajudar em tudo que foi preciso.

Em especial a Lene, parceira de laboratório, sempre muito prestativa e atenciosa.

Ao meu noivo, Helizelton, pelo amor, compreensão e apoio.

Às professoras Ana Maria Ferrari Lima e Ana Cláudia Ueda, pela orientação, ensinamentos, dedicação e por sempre estarem prontamente dispostas a ajudar.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para esta conquista.

GERMINIANO, Talitha Oliveira. **AValiação de Titanatos e Zirconatos de Cálcio ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) como Catalisadores para o Tratamento de Efluente de Lavanderia e Curtume por Fotocatálise Heterogênea.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2017.

RESUMO

Neste trabalho, óxidos de titânio e zircônio foram avaliados como catalisadores no tratamento de efluente de lavanderia têxtil e de curtume por fotocatalise heterogênea, na redução de coloração e demanda química de oxigênio. Os catalisadores foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Análise Textural (BET), Espectroscopia Fotoacústica (energia de *band gap*), Difração de Raio-X (DRX) e Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC}). Planejamentos fatoriais foram realizados, e a partir de testes estatísticos e dos resultados das caracterizações, o catalisador CaTiO_3 foi escolhido para realizar as reações fotocatalíticas com os efluentes reais. Os ensaios de fotocatalise foram realizados em dois reatores, o primeiro (reator A) contendo quinze pontos de agitação e quatro lâmpadas ultravioletas (15 W cada) e o segundo (reator B) composto por um frasco reacional com agitação magnética e uma lâmpada de mercúrio com potência de 125 W. A eficiência das reações foi avaliada pela redução de absorvância e redução de DQO. Os melhores resultados foram obtidos no segundo reator, que apresentou uma porcentagem de redução de absorvância de 87 % para o efluente de lavanderia têxtil e 74 % para o de curtume. Para a redução de DQO apresentou uma porcentagem de 45% para os dois efluentes. As reações se ajustaram ao modelo cinético de pseudo primeira ordem e os resultados obtidos no reator B apresentaram constantes cinéticas de $2,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $2,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em relação à redução de DQO para o efluente de lavanderia têxtil e de curtume, respectivamente. O tratamento fotocatalítico dos efluentes permitiu a redução da toxicidade, avaliada por testes de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

Palavras-chave: Fotocatálise. Processos oxidativos avançados. Radiação ultravioleta. Semicondutor. Perovskita.

GERMINIANO, Talitha Oliveira. **EVALUATION OF CALCIUM TITANATES AND ZIRCONATES ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) AS CATALYSTS FOR TREATMENT OF LAUNDRY AND TANNERY EFFLUENTS BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS.** 2017. Dissertation (Master's degree in Environmental Engineering) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2017.

ABSTRACT

In this work, Titanium and Zirconium oxides were evaluated as catalysts by heterogeneous photocatalysis in the treatment of effluents from the textile and tannery industries. These catalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), Textural Analysis (BET), Photoacoustic Spectroscopy (band gap energy), X-ray Diffraction (XRD) and Zero Point of Charge (pH_{ZPC}). Factorial designs were performed and analyzing the statistical tests and the characterization results the CaTiO_3 catalyst was chosen to perform the photocatalytic reactions with the real effluents. The photocatalysis assays were performed in two reactors, the first (reactor A) containing fifteen stirring points and four ultraviolet lamps (15 W each) and the second (reactor B) consisting of a reaction vessel with magnetic stirring and a mercury lamp with 125 W of potency. The efficiency of the reactions was evaluated by absorbance and COD reduction. The best results were obtained in the second reactor, which presented a percentage of absorbance removal of 87% for the textile effluent and 74% for the tannery and the reduction of COD had a percentage of 45% for the two effluents. The reactions were adjusted to the kinetic model of pseudo first order and the results obtained on reactor B presented kinetic constants of $2.07 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ and $2.23 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ for the reduction of COD for the laundry textile and tannery effluent, respectively. The photocatalytic treatment of effluents allowed a reduction of toxicity, evaluated by phytotoxicity tests with *Lactuca sativa*.

Keywords: Photocatalysis. Advanced Oxidative Process. Ultraviolet radiation. Semiconductor. Perovskite.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1 FUNDAMENTOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	12
2.2 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE.....	14
2.2.1 Radiação.....	14
2.2.2 pH do meio reacional.....	14
2.2.3 Reatores fotocatalíticos.....	15
2.2.4 Concentração do catalisador.....	15
2.3 CINÉTICA DE REAÇÃO.....	16
2.4 FOTOCATALISADORES.....	17
2.4.1 Catalisadores tipo perovskita.....	17
2.4.2 Dopagem de catalisadores.....	18
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	19
2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	19
2.5.2 Análise textural (BET).....	20
2.5.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS).....	20
2.5.4 Difração de Raios-X (DRX).....	21
2.5.5 Ponto de carga zero (pH_{ZPC}).....	22
2.6 EFLUENTES DE LAVANDERIA E CURTUME.....	22
3 OBJETIVOS.....	24
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4.1 CATALISADORES.....	25
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	25
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	26
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS).....	26
4.3.2 Análise textural (BET).....	26
4.3.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS).....	26
4.3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	27
4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{ZPC}).....	27

4.4 EFLUENTES	27
4.4.1 Efluente Sintético	27
4.4.2 Efluentes Reais	28
4.4.3 Espectro de Absorção do Efluente Sintético na Região do Visível	28
4.4.4. Análises Físico-Químicas	28
4.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	29
4.5.1 Reatores	29
4.5.2 Sequência de Experimentos	30
4.5.3 Incidência de radiação ultravioleta no reator A	31
4.5.4 Determinação do tempo de reação	34
4.5.5 Planejamentos fatoriais com o efluente sintético	34
4.5.6 Reações fotocatalíticas com os efluentes reais	36
4.6 TESTE DE FITOTOXICIDADE DOS EFLUENTES COM <i>Lactuca sativa</i>	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	38
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
5.1.2 Análise Textural (BET)	41
5.1.3 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	42
5.1.4 Difração de Raios-X (DRX)	43
5.1.5 Ponto de carga zero (pH _{ZPC})	45
5.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO NA REGIÃO DO VISÍVEL	46
5.3 INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO REATOR A	47
5.3.1 Análise de Variância (ANOVA)	48
5.3.2 Teste de Tukey	48
5.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO	49
5.5 PLANEJAMENTOS FATORIAIS COM O EFLUENTE SINTÉTICO	50
5.5.1 Resultados do planejamento fatorial para o catalisador CaTiO ₃	51
5.6 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS COM OS EFLUENTES REAIS	53
5.6.1 Cinética de degradação do efluente de lavanderia	54
5.7 TESTES DE FITOTOXICIDADE DOS EFLUENTES COM <i>Lactuca sativa</i>	61
6 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Pascoal et al.(2007), o setor industrial é o maior responsável pelos impactos ambientais gerados pelo homem. As indústrias contribuem veementemente para a contaminação de corpos d'água, em destaque as indústrias têxteis e de couro, pois estas utilizam elevado volume de água em seus processos, que, conseqüentemente, geram grandes quantidades de efluentes.

Os efluentes provenientes destas indústrias apresentam alta carga orgânica, cor acentuada e resistência à biodegradação, dentre outros agravantes (SCHIMIDT et al., 2013). Com isso, os efluentes de origem industrial têm recebido muita atenção quanto ao seu tratamento. Novos métodos são sugeridos e diversas pesquisas vêm sendo realizadas no âmbito de oferecer alternativas de tratamento que se mostrem cada vez mais eficientes, que reduzam ou não gerem resíduos e que sejam economicamente viáveis.

Mesmo com a realização dos tratamentos físico-químicos e biológicos, os efluentes lançados aos ecossistemas aquáticos apresentam altas concentrações de matéria orgânica, metais tóxicos (como cromo (VI)), cor e sólidos totais (PASCOAL et al., 2007).

Ainda, há uma grande quantidade de corantes reativos, os quais não são considerados tóxicos, mas podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento, que é descartada, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos do que os corantes originais (CERVANTES et al., 2009). Neste sentido, métodos alternativos de tratamento têm se tornado necessário para a degradação dos efluentes.

Dentre os métodos alternativos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado entre os demais tipos de tratamentos de efluentes, pois apresentam características como: grande versatilidade; rapidez e alta eficiência de degradação e remoção de poluentes.

Em particular, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, pois visa mineralizar os poluentes, convertendo-os em CO₂, H₂O e ácidos minerais, (PRADO, 2003) por meio da geração de espécies altamente oxidantes no meio, como os radicais hidroxila (HAMEED et al., 2009).

Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador e o substrato se encontram em fases imiscíveis (SALAZAR et al., 2010). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do catalisador por uma fonte de radiação, sendo as mais comuns a luz solar ou artificiais. O processo é baseado na irradiação do fotocatalisador, em que, a absorção de fótons com energia, no mínimo igual à energia de *band gap* do semicondutor, gera lacunas em sua banda de valência, enquanto elétrons são promovidos para a banda de condução, levando à formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação ($\cdot\text{OH}$) e redução (e^-) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Este método é limpo e ocorre em baixas temperaturas para o tratamento de poluentes.

Os fatores que influenciam a fotocatalise dependem do pH do meio reacional, concentração do catalisador, fonte de radiação e da recombinação par elétron-lacuna. A recombinação de elétrons e lacunas afeta negativamente a atividade fotocatalítica (LIN e YU, 1998).

Dentre os semicondutores comerciais disponíveis no mercado, o mais utilizado é o TiO_2 (XIONG et al., 2011), devido à sua não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O TiO_2 fabricado pela Degussa (Evonik), TiO_2 P25[®] (70% anatase e 30% rutilo) é o mais utilizado devido a sua alta fotoatividade quando comparada com outros fabricantes, em virtude de sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua microestrutura cristalina complexa, resultante de seu método de preparação (CERVANTES et al., 2009).

Contudo, outros fotocatalisadores têm recebido atenção para a degradação/descoloração de efluentes industriais, como o tipo ABO_3 (CaTiO_3 e CaZrO_3). Estes semicondutores são do grupo das perovskitas e apresentam excelentes propriedades para aplicação em eletrônicos, cerâmicas, supercondutores e catálise (GAIKWAD et al., 2012; LOZANO-SÁNCHEZ et al., 2013 e YE et al., 2014). Estes materiais têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos para a remoção de poluentes gasosos (ZHANG et al., 2013) e fotocatalise (YANG et al., 2014).

As perovskitas apresentam estrutura cristalina e grande número de íons que pode ser introduzido em sua matriz, pela substituição parcial do cátion A ou B (SHI e GUO, 2012), em que A pode ser um metal raro ou alcalino e B um metal de transição (HAN et al., 2016). A dopagem das perovskitas pode alterar as suas propriedades óticas, elétricas e a atividade catalítica (YANG et al., 2013).

Titânio e Zircônio possuem raios atômicos similares e mesmo número de oxidação (4+), com isso o íon Zr^{4+} pode ser incorporado ao $CaTiO_3$ por substituição do Ti^{4+} (HUANG et al., 2016)

Yang (2013) e Huang (2016) reportaram um aumento da atividade catalítica com a dopagem do titanato de cálcio ($CaTiO_3$), para a degradação de azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente.

Neste sentido, o presente trabalho avaliará o efeito da dopagem nas propriedades fotocatalíticas dos catalisadores $Ca(Ti_{(1-x)}Zr_x)O_3$, com $x= 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1. A aplicabilidade dos titanatos e zirconatos de cálcio será estudada para o tratamento de efluentes de lavanderia têxtil e de curtume.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FUNDAMENTOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais livres, como o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; SILVA, 2007).

O radical hidroxil tem ação rápida e age em diversos compostos orgânicos, pela adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). O radical é formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes com a radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores (NOGUEIRA et al., 2007).

O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em CO_2 e H_2O .

A fotocatalise heterogênea consiste em um processo em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As principais características da fotocatalise heterogênea que a torna um processo interessante no tratamento de efluentes, são (FERREIRA, 2005; SURI et al., 1993):

- O processo ocorre em temperatura ambiente;
- Oxidação de substâncias até completa mineralização;
- O oxigênio necessário para a reação é obtido da atmosfera;
- A redução de metais dissolvidos pode ocorrer ao mesmo tempo em que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos;
- O catalisador pode ser reutilizado.

A Figura 1 apresenta um esquema do processo fotocatalítico. No catalisador, um semicondutor, existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta). Quando a energia de irradiação ($h\nu$) é igual ou ultrapassa a energia de *band gap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC) os elétrons são promovidos da BV para a BC e deixam lacunas (h_{bv}^+) originando um par

elétron/lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+) o qual pode recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semiconductor, induzindo reações de oxidação-redução. As reações de oxidação podem acontecer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila ou água formando radicais hidroxila. Enquanto isso, as reações de redução podem ocorrer entre o e_{bc}^- e o oxigênio, desencadeando reações que ocasionam a geração de radicais peroxila e hidroperoxila.

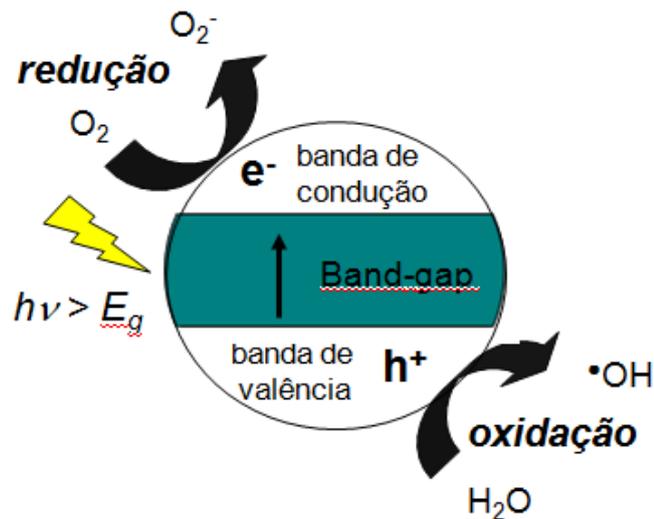


Figura 1- Esquema do processo fotocatalítico sobre a superfície de um catalisador.

A energia ($h\nu$) necessária para a ativação dos catalisadores corresponde à radiação do comprimento de onda e pode ser calculada conforme a Equação 1.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (1)$$

Em que,

λ = Comprimento de onda (nm);

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

c = Velocidade da luz ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

$h\nu$ = Energia de ativação do fotocatalisador.

2.2 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE

2.2.1 Radiação

Diversas fontes de radiação podem ser utilizadas para promover a ativação dos catalisadores. As mais utilizadas nos processos fotocatalíticos são luz solar, lâmpadas de mercúrio e lâmpadas de xênon, para gerar radiação UV (FERRARILIMA, 2013).

Ao aumentar a intensidade de luz, ocorre um aumento das taxas de fotodegradação de compostos orgânicos. Em baixas intensidades têm-se uma dependência linear, enquanto que para elevadas intensidades, este comportamento muda, e a taxa de degradação passa a ser função da raiz quadrada da intensidade de luz (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; HERMANN, 1999). Esta limitação é causada pela recombinação dos pares elétron/lacuna, uma vez que as reações químicas são lentas e sob elevadas intensidades luminosas não usam os elétrons e lacunas na mesma velocidade em que são gerados, portanto, como consequência, a rápida adição de fótons resulta em elevada concentração de pares elétron/lacuna no semicondutor e elevadas taxas de recombinação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

2.2.2 pH do meio reacional

A variação nos valores de pH causa a alteração da interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais de redução e oxidação e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador.

A interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente é dependente do ponto de carga zero do catalisador (pH_{ZPC}) e do pH do meio (GOGATE e PANDIT, 2004).

O ponto de carga zero pode ser um fator determinante sobre a degradação dos poluentes submetidos ao processo fotocatalítico. Se o pH da solução for menor que o pH_{ZPC} do óxido, a superfície do catalisador conterà prótons em excesso e as partículas terão capacidade de adsorver ânions. Enquanto, se o pH da solução for igual ao pH_{ZPC} , a superfície estará neutra e não haverá capacidade de troca. E se o pH da solução for maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente e as partículas terão capacidade de adsorver cátions.

2.2.3 Reatores fotocatalíticos

A viabilidade e a eficácia de um reator fotocatalítico dependem profundamente da distribuição da radiação, através dos seguintes fatores: tipo de lâmpada, geometria do sistema, propriedades óticas do meio, paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação.

A radiação ultravioleta (UV) se divide em 3 bandas de emissão (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- 1ª- UVC: emissão entre 100 e 280 nm;
- 2ª- UVB: emissão entre 280 e 315 nm;
- 3ª- UVA: emissão entre 315 e 400 nm.

A fonte de radiação UV artificial pode variar de posição em relação ao reator e pode ser classificada como (GONÇALVES, 2003):

- Irradiação interna: em que as lâmpadas são imersas na solução dentro do reator;
- Irradiação externa: as lâmpadas são dispostas a uma distância do frasco reacional.

Diversas configurações de sistemas fotocatalíticos são reportadas na literatura e os reatores comumente utilizados no processo de fotocatalise heterogênea são baseados em semicondutores sólidos dispersos na fase líquida, sendo irradiados por luz UV direta ou indiretamente. A homogeneidade do sistema é alcançada através de agitadores magnéticos ou mecânicos e também através de aeração artificial que, além de captar os elétrons, auxilia na dispersão do catalisador (GOGATE e PANDIT, 2004).

A maior desvantagem encontrada ao utilizar catalisadores sólidos suspensos é a dificuldade de remoção do catalisador do meio, devido ao pequeno diâmetro das partículas. Além disso, uma redução na taxa de degradação fotocatalítica pode ocorrer devido à deposição das partículas ao longo da superfície da fonte de irradiação e também através do aumento da opacidade do meio, diminuindo a eficiência da penetração da luz (GOGATE; PANDIT, 2004).

2.2.4 Concentração do catalisador

De maneira geral, na fotocatalise heterogênea a degradação de corantes e contaminantes aumenta com o aumento da concentração do catalisador. Com o acréscimo da quantidade de catalisador, há uma maior disponibilidade de sítios

ativos na superfície, sendo assim um maior número de radicais hidroxilas que podem participar das reações de degradação/ descoloração. Entretanto, acima de certa concentração de catalisador a solução se torna turva, bloqueando a passagem das radiações UV e conseqüentemente a eficiência do processo diminui (RAUF et al., 2011).

2.3 CINÉTICA DE REAÇÃO

Geralmente a cinética de reações fotocatalíticas segue o mecanismo do modelo de Langmuir-Hinshelwood (HERRMANN, 1999).

A equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2) é normalmente usada para modelos de processos catalíticos heterogêneos sobre interface sólido-gás, todavia, como uma simplificação, pode ser utilizada para descrever a fotocatalise heterogênea sobre interface sólido-líquido.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad (2)$$

Em que,

r = Taxa de reação em mol L⁻¹ min⁻¹;

C = Concentração do substrato no tempo t (mol L⁻¹);

k = Constante de velocidade (min⁻¹);

θ = Fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2.1)

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (2.1)$$

K é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Hinshelwood.

Para soluções diluídas (concentração menor que 10⁻³ mol L⁻¹), o valor de KC é muito menor que 1 e a reação é de pseudo primeira ordem (Equação 2.5), contudo se a concentração for maior que 5x 10⁻³ mol L⁻¹ ($KC \gg 1$) a reação é de ordem zero (Equação 2.3).

Ordem zero:

$$r = -\left(\frac{dC}{dt}\right) = k \quad (2.2)$$

Integrando,

$$C_0 - C = kt \quad (2.3)$$

Primeira ordem:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC \quad (2.4)$$

Integrando,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} t \quad (2.5)$$

Em que,

C_0 é a concentração inicial do substrato;

C é a concentração do substrato no tempo t ;

k_{ap} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem.

É possível obter a constante de velocidade de pseudo primeira ordem plotando um gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação, a constante de velocidade aparente é obtida através da inclinação da reta.

2.4 FOTOCATALISADORES

De acordo com Gálvez et al. (2001), um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna. Entretanto, outras propriedades devem ser levadas em consideração, como, a composição do cristal, energia de *band gap*, atividade, estabilidade química, disponibilidade e facilidade de síntese.

2.4.1 Catalisadores tipo perovskita

Os óxidos do tipo perovskita com a fórmula estrutural ABO_3 apresentam a estrutura ortorrômbica em sua forma natural (HU et al., 1992).

O titanato de cálcio ($CaTiO_3$), representado na Figura 2, é bem conhecido e é uma das perovskitas mais importantes, pois ultimamente tem atraído bastante interesse para a pesquisa, abrangendo uma vasta gama de aplicações (LOZANO-SÁNCHEZ et al., 2013; YE et al., 2014), devido à sua característica estrutural, alta estabilidade química, baixo custo e facilidade de síntese (ZHUANG et al., 2014).

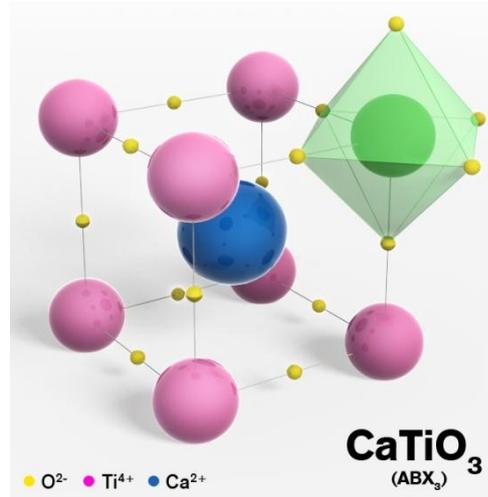


Figura 2- Representação do titanato de cálcio (fonte: 3D Ciência).

Diversos estudos tem sido reportados na literatura para a degradação/remoção de poluentes utilizando o CaTiO_3 . Huo et al. (2014) avaliaram a atividade fotocatalítica do CaTiO_3 para a degradação do corante alaranjado de metila e obteve um percentual de remoção de 96% após 3 horas de irradiação UV; Zhuang et al. (2014) reportaram um estudo sobre a foto-oxidação de arsênio (III) para o estado (V) utilizando o CaTiO_3 sob radiação UV; Otsuka-Yao-Matsuo et al. (2003) estudaram a degradação de azul de metileno com a adição de titanato de cálcio ao TiO_2 e observou um aumento na atividade fotocatalítica; Han et al. (2016) avaliaram a degradação de azul de metileno em diferentes pH utilizando CaTiO_3 como catalisador.

2.4.2 Dopagem de catalisadores

Na estrutura da perovskita (ABO_3), a composição de A e B pode ser variada, assim como pode ocorrer à combinação de cátions em A e/ou em B. Essas mudanças podem alterar a estrutura eletrônica, as propriedades óticas, elétricas e as propriedades fotocatalíticas dos catalisadores (YANG et al., 2013).

Devido à energia de *band gap* do CaTiO_3 estar em torno de 3,5 eV, este catalisador apresenta fotoatividade apenas na região do ultravioleta. Recentemente, estudos sobre a dopagem do óxido com metais têm sido realizados para melhorar a atividade fotocatalítica (HAN et al., 2016).

Yang et al. (2013) avaliaram o catalisador CaTiO_3 dopado com ferro e observou que a dopagem do óxido aumentou a atividade fotocatalítica para a degradação de azul de metileno.

Huang et al. (2016) realizaram a substituição do elemento B, na perovskita (ABO_3), com zircônio, pois este metal apresenta raio iônico semelhante ao titânio e mesma carga (4+), deste modo a incorporação do Zr^{4+} pode ocorrer por substituição do Ti^{4+} e estudou o efeito das substituições nas propriedades fotocatalíticas. A dopagem com 5 % de zircônio mostrou ser o melhor resultado para a degradação do corante alaranjado de metila.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é amplamente utilizada para gerar imagens de alta resolução. Através das imagens obtidas é possível analisar as características dos materiais, como: morfologia; porosidade; tamanho das partículas e possíveis defeitos.

Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de elétrons em alto vácuo, que ao atingir a superfície, interage com os átomos, fazendo com que os elétrons sejam emitidos, o que gera um sinal no detector e a formação da imagem (FERRARI-LIMA, 2013).

Durante a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, elétrons secundários e os retroespalhados são responsáveis pela formação da imagem. Os elétrons secundários são resultantes da interação com a amostra, em que, quando o feixe primário colide com o campo elétrico da amostra, a energia é transferida para a amostra que expulsa como elétron secundário (espalhamento inelástico). Os elétrons retroespalhados (espalhamento elástico) ocorrem quando a direção do feixe primário é alterada (refletido para fora da amostra) pela interação com o campo elétrico da amostra (GOODHEW et al., 2001).

Ao equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura, pode ser acoplado um detector de energia dispersiva, que atua separando os feixes de raios-X característicos.

Ao incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, os elétrons e os íons são excitados, mudando de níveis energéticos. Quando retornam para a posição inicial, a energia liberada é medida por um detector. Os elétrons de um determinado átomo possuem energias diferentes, deste modo, é possível identificar qual elemento químico está presente (FERRARI-LIMA, 2013). No espectro de EDS os picos são obtidos através dos valores de intensidade de raios-X versus energia e representam os elementos presentes na amostra.

Esta técnica apresenta a vantagem de identificar semiquantitativamente a composição química de amostras, através da comparação dos picos obtidos com os padrões do software.

2.5.2 Análise textural (BET)

O método proposto por Brunauer–Emmett–Teller (BET) é realizado através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K. Esse processo permite realizar a análise textural de materiais, através da determinação da área superficial, volume e diâmetro dos poros.

A definição aceita pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é que os materiais podem ser classificados em três classes de acordo com o seu diâmetro de poro. São considerados microporosos quando apresenta diâmetro menor que 2 nm, mesoporosos para diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporosos para diâmetros maiores que 50 nm (CORMA, 1997).

2.5.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS)

A Espectroscopia Fotoacústica é uma técnica baseada no efeito fotoacústico. Este fenômeno foi observado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell (BELL, 1880). Esta técnica é atualmente utilizada para a caracterização ótica e térmica de diversos materiais e permite a determinação da energia de *band gap* de catalisadores.

O efeito fotoacústico consiste na geração de uma onda acústica, e pode ser observado quando um feixe de luz modulada é absorvido por uma amostra dentro de uma célula fechada contendo gás (podendo ser o próprio ar), acoplada a um microfone. A luz é absorvida e transformada em energia térmica por um processo de desexcitação. O aquecimento periódico da amostra gera uma onda de pressão no gás em contato com a mesma. Essa variação de pressão do gás é detectada pelo microfone que resulta no sinal fotoacústico e a intensidade do sinal gerado dependerá da frequência de modulação da luz incidente (MEIRA, 2013). A partir do espectro é possível obter o valor de energia de *band gap* da amostra por meio da Equação 3.

$$E_c = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3)$$

Em que,

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

c = Velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm. s⁻¹);

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

E_c = Energia em eV.

2.5.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X permite realizar a identificação qualitativa de sólidos cristalinos através da incidência de um feixe de raios-X com comprimento de onda (λ) sobre a amostra, formando um ângulo de incidência (θ) com os planos cristalinos do material em estudo, que apresentam uma distância interplanar (d).

Em 1913, Bragg postulou que, o feixe de raios-X incidente com o ângulo θ difrata em muitas direções com ângulo 2θ com interferência construtiva pelos planos cristalinos quando a distância interplanar (d) for igual o múltiplo inteiro (n), do comprimento de onda incidente (λ) (GUINIER, 1963).

A partir da intensidade de pico, obtida pela Lei de Bragg (equação 4) e a distância interplanar (d) é possível identificar a estrutura cristalina da amostra.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Em que,

n = Número múltiplo inteiro;

λ = Comprimento de onda;

d = Distância interplanar;

θ = Ângulo de incidência

2.5.5 Ponto de carga zero (pH_{ZPC})

O pH no qual a superfície de um material se encontra neutra é designado o ponto de carga zero (pH_{ZPC}). A determinação do ponto de carga zero é uma importante caracterização para conhecer o comportamento da superfície do catalisador de acordo com a quantidade de H^+ ou OH^- presentes na solução (LEE et al., 2011).

Quando o pH da solução estiver mais alcalino do que o pH_{ZPC} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$), íons e complexos negativos irão predominar na interface e a superfície do material estará carregada negativamente. Similarmente, quando o pH da solução estiver mais ácido do que o pH_{ZPC} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$), espécies positivas prevalecerão e a superfície estará positivamente carregada (SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).

2.6 EFLUENTES DE LAVANDERIA E CURTUME

Os efluentes industriais apresentam uma combinação de compostos que estão presentes como misturas, dificultando a sua caracterização e degradação (TEIXEIRA, 2002).

O setor têxtil é responsável pela geração de elevados volumes de efluentes, inerentes ao seu processo. Os efluentes têxteis são tóxicos, apresentam elevada DQO, cor e, na maioria dos casos, não são biodegradáveis. Essa ausência de biodegradabilidade do efluente é devido à presença de corantes. Os corantes mais utilizados pela indústria têxtil são os corantes reativos, pois possuem boa

estabilidade durante o processo e são de simples utilização. Entretanto, a maioria é solúvel em água e possui baixa fixação pelas fibras, fazendo com que altas quantidades de corantes sejam levadas como efluente (ARAUJO e YOKOHAMA, 2005).

A indústria de curtume assim como a indústria têxtil, utiliza grande quantidade de água durante os processos e ampla variedade de produtos químicos. De acordo com Torres (1996), os impactos causados pelas indústrias em geral podem ser definidos em uma escala de 0 a 3 e os efluentes de curtume apresentam um valor de 2 para a poluição de corpos hídricos, pois é empregado, em média, 30 m³ de água para curtir cerca de 250 kg de couro, além dos reagentes químicos utilizados.

O tratamento destes efluentes tem sido vastamente estudado devido aos poluentes que o constitui. As diferentes operações e processos de fabricação de couro resultam na produção de diferentes efluentes líquidos. Uma variação no volume do resíduo líquido terá efeito significativo nas concentrações dos poluentes.

No Brasil, o processo utilizado por cerca de 90% dos curtumes é o curtimento mineral com sais de cromo. Segundo a Norma Brasileira NBR-10004, da ABNT, são classificados como resíduos sólidos de classe I- perigosos, necessitando de tratamento e disposição adequada.

As resoluções do CONAMA n° 20 de 1986 e n°430 de 2011 estabelecem os parâmetros e limites para o lançamento de efluentes industriais em águas doces, estes valores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Limites de alguns parâmetros para o lançamento de efluentes em águas doce de classe 3.

Parâmetros	Limites
pH	5,0 a 9,0
Cor	Até 75 mg Pt/ L
Turbidez	Até 100 NTU
Oxigênio Dissolvido	Não inferior a 4 mg/ L
Cromo (III)	1,0 mg/ L
Cromo (VI)	0,1 mg/ L
DQO lavanderia (*)	200 mg/ L
DQO curtume (*)	350 mg/ L

(*) Resolução da CEMA (n° 70 de 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Analisar o efeito da dopagem nas propriedades fotocatalíticas dos catalisadores $\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x= 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), aplicar o material que apresentar as melhores características no tratamento de efluentes reais por fotocatalise heterogênea e avaliar a redução de toxicidade dos efluentes tratados por teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar os catalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X (EDS), análise textural (BET), espectroscopia fotoacústica (PAS), difração de Raio-X (DRX), ponto de carga zero (pH_{ZPC}).

Avaliar a atividade fotocatalítica e as condições reacionais dos titanatos zirconatos de cálcio por estudos estatísticos - delineamento composto central rotacional (DCCR).

Através das caracterizações e estudos estatísticos indicar o catalisador e as condições que apresentaram melhor eficácia para realizar os estudos em efluentes reais.

Aplicar o melhor catalisador no tratamento de fotodegradação de efluentes reais (têxtil e curtume).

Analisar a redução de cor e remoção de DQO dos efluentes reais.

Comparar a eficiência de degradação em dois reatores, que apresentam geometria e potência das lâmpadas diferentes.

Avaliar a toxicidade dos efluentes reais pré e pós tratamento fotocatalítico por teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CATALISADORES

Os catalisadores avaliados neste estudo foram os titanatos zirconatos de cálcio ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) nas proporções de $x=0$ (CaTiO_3); 0,25 ($\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$); 0,50 ($\text{CaTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$); 0,75 ($\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$) e 1 (CaZrO_3).

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados na UTFPR - câmpus Pato Branco, por colaboradores e enviados para a realização deste estudo.

Os titanatos e zirconatos de cálcio ($\text{CaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$) com $x=0$; 0,25; 0,5; 0,75 e 1, foram sintetizados pelo método de precursores poliméricos. Os reagentes utilizados foram: acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) (97% Aldrich), butóxido de titânio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) (97% Aldrich), n-propóxido de zircônio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ em 1-propanol) (70%, Aldrich), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (99,5% Synth) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (99,5%, Dinâmica).

Neste procedimento, citratos de titânio e zircônio foram formados pela dissolução de $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ na solução aquosa de ácido cítrico a 75 °C e mantido sob agitação constante. Estas soluções foram homogeneizadas e misturadas em proporção molar entre Ti e Zr. A solução de citrato foi agitada e aquecida a 90 °C para obter uma solução límpida e homogênea. Em seguida, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ foi dissolvido em quantidade estequiométrica para a solução citrato de Ti-Zr. Após a solução ser homogeneizada, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ foi adicionado para promover a polimerização do citrato.

A razão molar entre ácido cítrico/etileno glicol foi fixada em 60:40 (% em massa). A solução resultante foi aquecida a 90°C, sob agitação constante para eliminar água e formar a resina polimérica, a qual foi colocada em um forno convencional e aquecida a 350 °C durante 4 horas, a fim de promover a decomposição da matéria orgânica. Por último, os precursores obtidos foram calcinados a 700 °C por 2 horas.

As proporções utilizadas foram baseadas em estudos anteriores do grupo de pesquisa.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores avaliados nas reações fotocatalíticas foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS), Análise textural (BET), Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS), Difração de Raio-X (DRX) e Ponto de carga zero (ZPC).

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010 acoplado com Sistema de EDS. As amostras foram cobertas por um filme de ouro, para aumentar a condutividade, melhorando a resolução das imagens.

4.3.2 Análise textural (BET)

As análises texturais (BET) foram realizadas por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, no equipamento Quanta Chrome Nova 1200. Os resultados obtidos por essa análise são: área específica, volume total, distribuição de tamanho e diâmetro médio dos poros dos materiais.

A área específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) baseado na isoterma de adsorção de N₂ no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35. O volume de poros foi calculado da quantidade de N₂ adsorvida na pressão relativa de 0,99.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS)

As análises de espectroscopia fotoacústica (PAS) foram feitas em equipamento que consiste de uma lâmpada de xênon de 1000 W (Oriel Corporation 68820), um microfone com alta sensibilidade capacitiva (Bruel and Kjaer), um monocromador (Oriel Instruments 77,250), um amplificador *lock-in* (EG & G 5110) e um modulador mecânico do feixe de luz (Stanford Research Systems SR540). A

frequência de modulação em que foi obtido o espectro foi de 21 Hz no comprimento de onda de 200 a 800 nm.

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600, com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em 2θ na faixa de $3\text{-}120^\circ$, a uma fonte de potência nominal de 40 kV x 15 mA. Os picos observados foram comparados com o software PDXL e com o banco de dados *International Centre for Diffraction Data*.

4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{ZPC})

A metodologia usada para determinar o ponto de carga zero foi proposta por Keng e Uehara (1974).

Em um béquer foi adicionado 200 mg do catalisador $\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , em 100 mL de água recentemente fervida. O mesmo procedimento foi realizado utilizando uma solução de KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. As duas soluções foram mantidas sob agitação magnética por 30 minutos e, em seguida, deixadas em repouso por 10 min. As soluções foram filtradas em papel de filtro qualitativo e o pH das duas soluções filtradas foram medidos em um pHmetro, devidamente calibrado.

O ponto de carga zero foi estimado, de acordo com a Equação 5.

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{aq}} \quad (5)$$

em que: pH_{KCl} é o pH da solução filtrada com KCl e pH_{aq} da solução filtrada sem o KCl.

4.4 EFLUENTES

4.4.1 Efluente Sintético

Os estudos iniciais foram realizados utilizando efluente sintético contendo o corante azul de metileno (Anidrol) na concentração de $0,01 \text{ g L}^{-1}$, dissolvido em água destilada, preparado no mesmo dia de uso.

4.4.2 Efluentes Reais

Os efluentes reais utilizados, de lavanderia têxtil e de curtume, foram coletados em empresas situadas nas cidades de Maringá e Apucarana (Paraná). As coletas foram realizadas após a última etapa de tratamento realizado pela indústria (antes do lançamento em corpos d'água). Todos os testes foram realizados com os efluentes reais de apenas uma coleta, e estes efluentes foram mantidos refrigerados em geladeira e homogeneizados antes do uso.

4.4.3 Espectro de Absorção do Efluente Sintético na Região do Visível

Para determinar qual seria o comprimento de onda de máxima absorção do efluente sintético, uma varredura foi realizada na região visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nm) com o efluente sintético (azul de metileno 0,01 g L⁻¹).

4.4.4. Análises Físico-Químicas

Os efluentes foram caracterizados por demanda química de oxigênio (DQO) – método microprocessado, turbidez (método nefelométrico) e pH (método potenciométrico). Os procedimentos foram realizados de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Os espectros de varredura foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis BEL-Photonics modelo UV-M51e e a determinação da DQO foi calculada a partir da curva de calibração, utilizando o padrão biftalato de potássio e a solução oxidante e catalítica, após 2 horas de digestão no bloco digestor (DRY-BLOCK SL-16/25-Solab) a 150°C. As soluções foram lidas, a quente, no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 620 nm. A turbidez foi lida em um turbidímetro MS TECNOPON e o pH foi medido em pHmetro mPA210- MS TECNOPON.

4.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

4.5.1 Reatores

O reator A, utilizado neste estudo (Figura 3) feito de chapas de aço galvanizado, com medidas de 60 cm x 71 cm x 61 cm (A x L x C) e composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada. A agitação das soluções foi feita por uma mesa agitadora com quinze pontos.



Figura 3- Imagem do reator A.

O reator B (Figura 4) composto por um recipiente de aço inox, com entrada de ar (bomba de ar SC-7500- JAD) e fonte de irradiação ultravioleta, constituída de lâmpada de mercúrio, sem bulbo, potência de 125 W, protegida por um tubo de quartzo. O resfriamento do reator foi feito por um banho termostático com circulação de água (MA-184-Marconi) a 25°C.

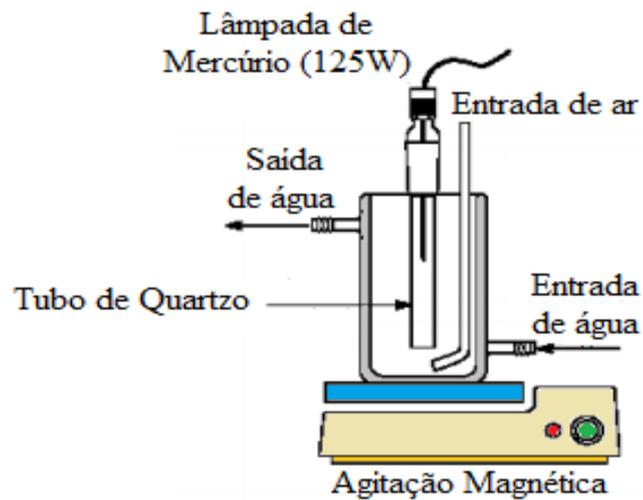


Figura 4- Representação esquemática do reator B (adaptado de SILVA, 2007).

4.5.2 Sequência de Experimentos

A sequência de estudos realizados por fotocatalise foram divididas em quatro partes, sendo elas:

1ª- Avaliação da incidência de radiação ultravioleta do reator A: Foi realizada para verificar se todos os 15 pontos de agitação estavam recebendo quantidades semelhantes de radiação. O estudo foi comprovado por meio de testes estatísticos, a um nível de 95% de confiança, utilizando o efluente sintético.

2ª- Determinação do tempo reacional: Foi realizado para avaliar qual o tempo mínimo necessário de exposição à radiação ultravioleta, para que ocorra a redução de absorbância do efluente sintético.

3ª- Planejamentos fatoriais: Foram realizados com os cinco catalisadores e o efluente sintético para determinar por meio de tratamentos estatísticos, qual apresentaria o melhor resultado para a remoção de cor.

4ª- Tratamento dos efluentes reais com o melhor catalisador (do estudo anterior): Os efluentes de lavanderia e curtume foram tratados por fotólise (ausência de catalisador) e na presença do catalisador pelo reator A e B, a fim de comparar e

avaliar a degradação dos efluentes nos dois tipos de reatores, com irradiação externa e interna.

4.5.3 Incidência de radiação ultravioleta no reator A

As lâmpadas do reator A foram dispostas em distâncias iguais, para verificar se, deste modo, os 15 pontos de agitação apresentariam resultados semelhantes quanto à degradação. Os resultados foram avaliados por meio do teste de Tukey e ANOVA.

Um volume de 50 mL do efluente sintético (Azul de metileno $0,01 \text{ g L}^{-1}$) foi disposto em cada béquer, totalizando 15 béqueres e em seguida foi adicionado 1 g L^{-1} do catalisador dióxido de titânio comercial (P25, Degussa), mantidos no escuro e sob agitação magnética por 15 minutos (tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção) e após, submetidos à radiação ultravioleta durante 1 hora. Após o tratamento, as soluções foram centrifugadas por 15 minutos, a 3000 rotações por minuto e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV-Vis (UV-M51 BEL-Photonics). O pico de maior absorbância foi determinado pela varredura de 400 a 700 nm.

4.5.3.1 Teste Estatístico

A análise de variância (ANOVA) juntamente com o teste de Tukey foi utilizada para verificar a existência da diferença de degradação do efluente sintético entre os resultados obtidos. Os testes estatísticos foram aplicados aos dados em um nível de confiança de 95%.

4.5.3.1.1 Análise de variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais, baseando-se nas variâncias para determinar se as médias são diferentes. Este procedimento compara a variância entre as médias do grupo à variância dentro dos grupos para determinar se os grupos são parte de uma população maior ou populações separadas com características diferentes.

Na análise de variância existem duas hipóteses, a primeira (hipótese nula) afirma que todas as médias das populações (médias dos níveis dos fatores) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente.

$$1^a) H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots \mu_n$$

$$2^a) H_1 = \text{existe pelo menos uma diferença entre as médias}$$

As fórmulas utilizadas para o cálculo da análise de variância estão representadas abaixo, Equações de 6 a 13.

$$SQE = \sum_{j=1}^K \left[\frac{(\sum_{i=1}^n x_{ij})^2}{n} \right] - \frac{(\sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^n x_{ij})^2}{N} \quad (6)$$

$$SQR = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 - \sum_{j=1}^K \left[\frac{(\sum_{i=1}^n x_{ij})^2}{n} \right] \quad (7)$$

$$GLE = K - 1 \quad (8)$$

$$GLR = N - K \quad (9)$$

$$QME = \frac{SQE}{GLE} \quad (10)$$

$$QMR = \frac{SQR}{GLR} \quad (11)$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{QME}{QMR} \quad (12)$$

$$F_{\text{tabelado}} = GLE; GLR \quad (13)$$

Em que:

SQE= Soma dos quadrados entre tratamentos;

SQR= Soma dos quadrados do resíduo;

GLE= Grau de liberdade entre tratamentos;

GLR= Grau de tratamento do resíduo;

QME= Quadrado médio entre tratamentos;

QMR= Quadrado médio do resíduo.

A análise do teste F é feita através da comparação entre os valores do $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . Se o valor de $F_{\text{calculado}}$ for menor do que o F_{tabelado} , não existe diferença entre as médias.

A Figura 5 apresenta uma representação da distribuição F ao nível de 95% de confiança.

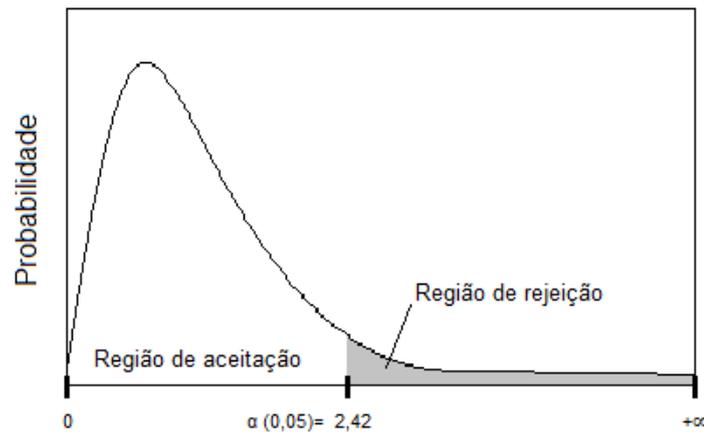


Figura 5- Representação da distribuição F ($\alpha = 0,05$).

Se o valor do $F_{\text{calculado}}$ estiver na região de aceitação da hipótese nula (H_0), ou seja, um valor menor do que o F_{tabelado} , os valores das médias são iguais a um nível de significância de 0,05. Enquanto que, se o valor do $F_{\text{calculado}}$ for maior que o F_{tabelado} (região de rejeição), conclui-se que existe pelo menos uma diferença entre as médias comparadas e o parâmetro avaliado é estatisticamente significativo no nível de confiança analisado.

4.5.3.1.2 Teste de Tukey

O teste de Tukey é baseado na diferença mínima significativa (DMS), obtida pela equação 14.

$$DMS = q \frac{\sqrt{QMR}}{\sqrt{r}} \quad (14)$$

Em que:

DMS= Diferença mínima significativa;

q = Valor da amplitude estudentizada, cujo valor é encontrado em tabelas, em função do número de tratamentos e do número de grau de liberdade do resíduo, ao nível α de probabilidade (no caso, 5%);

QMR = Quadrado médio do resíduo, valor obtido na tabela da ANOVA, onde é calculado pela equação 11;

r = Número de repetições.

Este teste baseia-se na diferença mínima significativa (D.M.S), calculado a partir da Equação 14. Se a D.M.S for menor que a subtração da média (em módulo) de dois pontos, significa que existe diferença entre estes pontos, e se for maior, não existe diferença.

$$|\bar{X}_A - \bar{X}_B| \geq \text{D.M.S} \rightarrow \mu_A \neq \mu_B$$

$$|\bar{X}_A - \bar{X}_B| < \text{D.M.S} \rightarrow \mu_A = \mu_B$$

O valor de q é encontrado na tabela q, do teste de Tukey, no nível de significância de 0,05 em função do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo.

4.5.4 Determinação do tempo de reação

Para determinar o melhor tempo de reação a ser utilizado para a realização dos planejamentos fatoriais, foram estudados os tempos de 15, 30, 45, 60 e 90 minutos no reator A. Neste experimento, as condições utilizadas foram: volume reacional de 25 mL, concentração do catalisador (TiO₂- P25, Degussa) de 1 g L⁻¹ e efluente sintético (azul de metileno 0,01 g L⁻¹).

As soluções foram mantidas sob agitação magnética por 15 minutos, para ocorrer o equilíbrio de adsorção/dessorção (sem radiação UV) e em seguida foram irradiadas, sob agitação durante os tempos especificados. Ao final, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV-Vis, no comprimento de onda de maior absorção, determinado pela varredura da região visível do espectro. A partir das absorbâncias da solução inicial e a final, foram obtidas as porcentagens de redução de absorbância (Equação 15).

$$\% \text{ red. Abs} = \frac{\text{Abs}_{\text{inicial}} - \text{Abs}_{\text{final}}}{\text{Abs}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (15)$$

4.5.5 Planejamentos fatoriais com o efluente sintético

Foi estudada a influência do pH e da concentração do catalisador no processo de fotocatalise para os catalisadores CaTi_(1-x)Zr_xO₃ com x= 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1. As condições para as reações, com o efluente sintético, foram otimizadas utilizando um delineamento composto central rotacional (DCCR) para a avaliação do pH de 2,8 a

11,2 e concentração dos catalisadores de 0,3 a 1,7 g L⁻¹. A resposta avaliada foi a redução de absorvância do efluente sintético. As condições de cada ensaio estão apresentadas na Tabela 2.

Os ensaios foram realizados utilizando o reator A e 25 mL do efluente sintético. A mistura foi mantida por 15 minutos sob agitação magnética na ausência de luz, para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, em seguida a fonte de radiação UV foi ligada e mantida durante 180 minutos. Após o tempo de reação, as misturas foram coletadas e filtradas a vácuo utilizando o filtro Millipore com tamanho de poro de 45µm, para remover o catalisador.

Tabela 2- Condições dos ensaios experimentais estabelecidos pelo delineamento composto central rotacional (DCCR) para otimização dos parâmetros da reação fotocatalítica.

Ensaio	pH	Concentração do catalisador (g L ⁻¹)
1	4,0 (-1)	0,5 (-1)
2	10,0 (+1)	0,5 (-1)
3	4,0 (-1)	1,5 (+1)
4	10,0 (+1)	1,5 (+1)
5	2,8 (-1,41)	1,0 (0)
6	11,2 (+1,41)	1,0 (0)
7	7,0 (0)	0,3 (-1,41)
8	7,0 (0)	1,7 (+1,41)
9	7,0 (0)	1,0 (0)
10	7,0 (0)	1,0 (0)
11	7,0 (0)	1,0 (0)

A concentração de corante foi determinada utilizando espectrofotômetro UV-Vis (UV-M51 BEL-Photonics) no comprimento de onda de máxima absorvância.

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do software Statistica, versão 10, para otimizar os parâmetros estudados e determinar qual catalisador apresentou melhor desempenho para empregar no tratamento dos efluentes reais.

Por meio da análise ANOVA, pode-se presumir se o modelo é significativo e se a análise da superfície de resposta é válida. Se o valor de F_{calc} for maior que o F_{tab} , o modelo é significativo e a superfície de resposta pode ser utilizada para avaliar o comportamento dos parâmetros.

4.5.6 Reações fotocatalíticas com os efluentes reais

As reações com os efluentes reais, de lavanderia e de curtume foram realizados com o catalisador que apresentou os melhores resultados na reação com o efluente sintético, em dois reatores (A e B), para comparar os resultados de redução da absorbância dos efluentes e da DQO entre os reatores, com geometria e potência de irradiação UV diferentes.

No reator A, foram adicionados 15 mL de cada efluente, em béqueres. O pH e concentração do catalisador CaTiO_3 foram utilizados nas condições ótimas. A mistura foi mantida por 15 minutos em agitação magnética no escuro e em seguida a fonte de radiação UV foi ligada e os béqueres foram retirados em intervalos de 30 minutos até o tempo final de 240 minutos. As misturas foram filtradas em membranas com 45 μm a vácuo e foi realizada a determinação de cor, DQO, turbidez e pH final.

No reator B, foram adicionados 250 mL de cada efluente, nas condições ótimas de pH e concentração do catalisador CaTiO_3 e ligada a agitação magnética, a bomba de ar e a circulação de água. Após 15 minutos a fonte de irradiação ultravioleta foi inserida ao reator e ligada. Alíquotas de 15 mL foram retiradas em intervalos de 30 minutos até 240 minutos. As misturas foram filtradas e em seguida analisadas quanto à cor, DQO, turbidez e pH final.

Nos dois reatores foram realizados ensaios de fotólise, sem catalisador com a presença de radiação ultravioleta, nos mesmos intervalos de tempo citados acima.

4.6 TESTE DE FITOTOXICIDADE DOS EFLUENTES COM *LACTUCA SATIVA*

Placas de Petri foram forradas com papel de filtro, onde foi depositada a unidade amostral contendo 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*), com 80,0% de índice de germinação, sendo umedecidas com 7,0 mL de água destilada para o controle negativo, solução de NaCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para o controle positivo e soluções das amostras a serem testadas (efluentes de lavanderia e de curtume com e sem o tratamento fotocatalítico). As placas foram fechadas e colocadas a temperatura ambiente durante 120 h. O ensaio foi conduzido em triplicata.

O percentual de germinação relativa (% GR) foi calculado por meio da Equação 16, na qual $n^{\circ} SGA$ é o número de sementes germinadas na amostra e $n^{\circ} SGC$ representa o número de sementes germinadas no controle negativo.

$$\%GR = \frac{n^{\circ}SGA}{n^{\circ}SGC} \times 100 \quad (16)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite analisar as características morfológicas dos materiais, como: porosidade; distribuição de tamanho e defeitos na superfície.

As micrografias obtidas para os catalisadores estudados estão representadas nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10, em ampliações de 500 e 5000 vezes. É possível observar que, os catalisadores CaTiO_3 (Figura 6) e $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ (Figura 7) apresentaram partículas não uniformes, partindo de tamanhos menores que $10\ \mu\text{m}$ a maiores que $50\ \mu\text{m}$. Já os catalisadores $\text{CaTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ (Figura 8), $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ (Figura 9) e CaZrO_3 (Figura 10) apresentaram características similares, como aglomerados de pequenas partículas, menores que $5\ \mu\text{m}$.

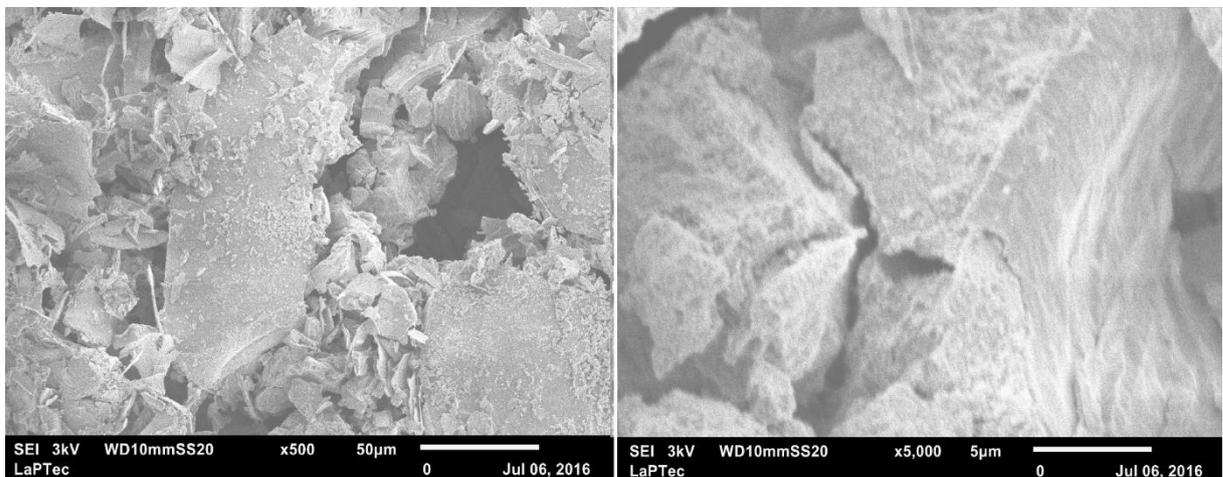


Figura 6- Micrografias do catalisador CaTiO_3 (ampliações de 500 e 5000 vezes).

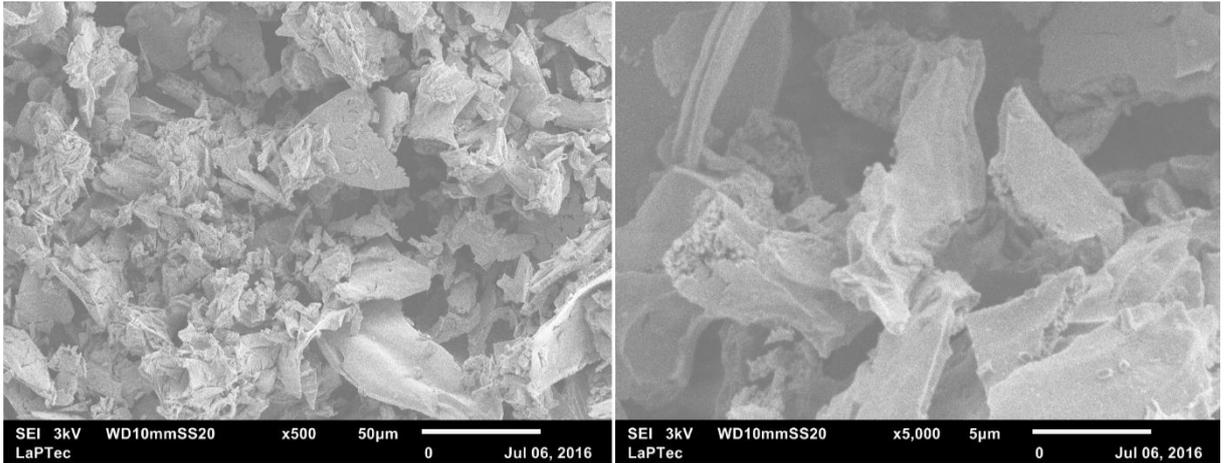


Figura 7- Micrografias do catalisador $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ (ampliações de 500 e 5000 vezes).

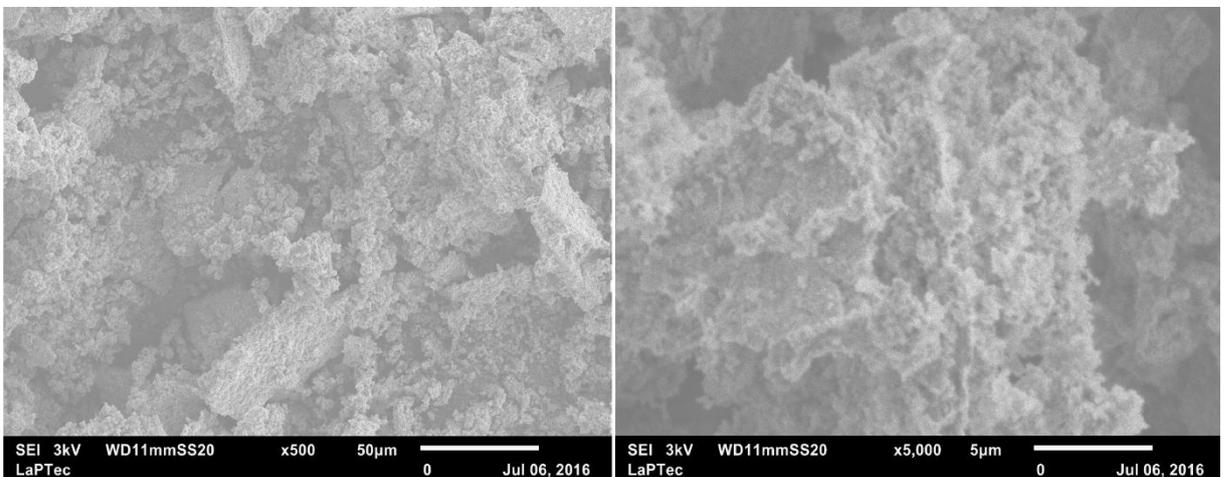


Figura 8- Micrografias do catalisador $\text{CaTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ (ampliações de 500 e 5000 vezes).

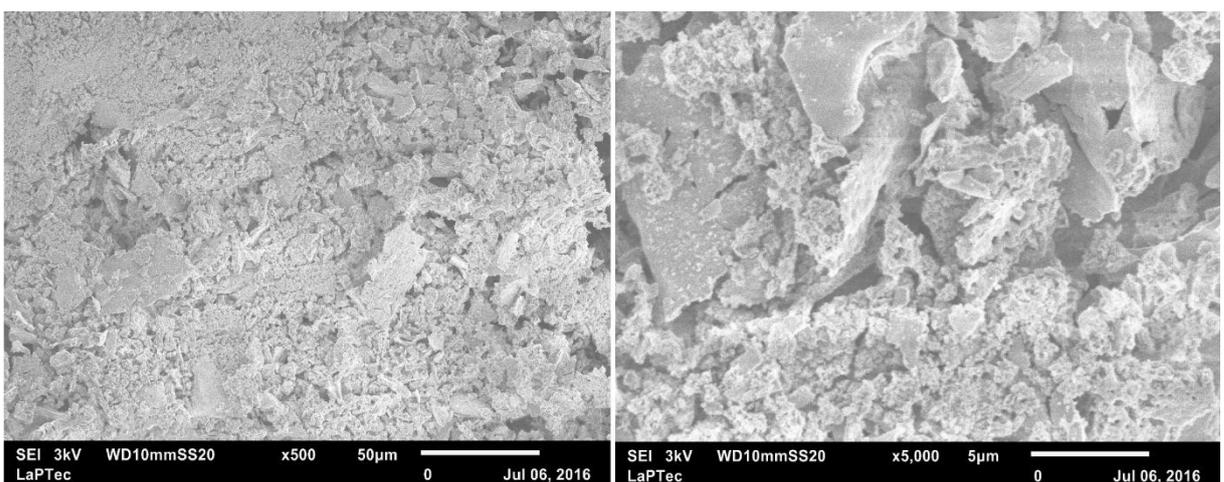


Figura 9- Micrografias do catalisador $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ (ampliações de 500 e 5000 vezes).

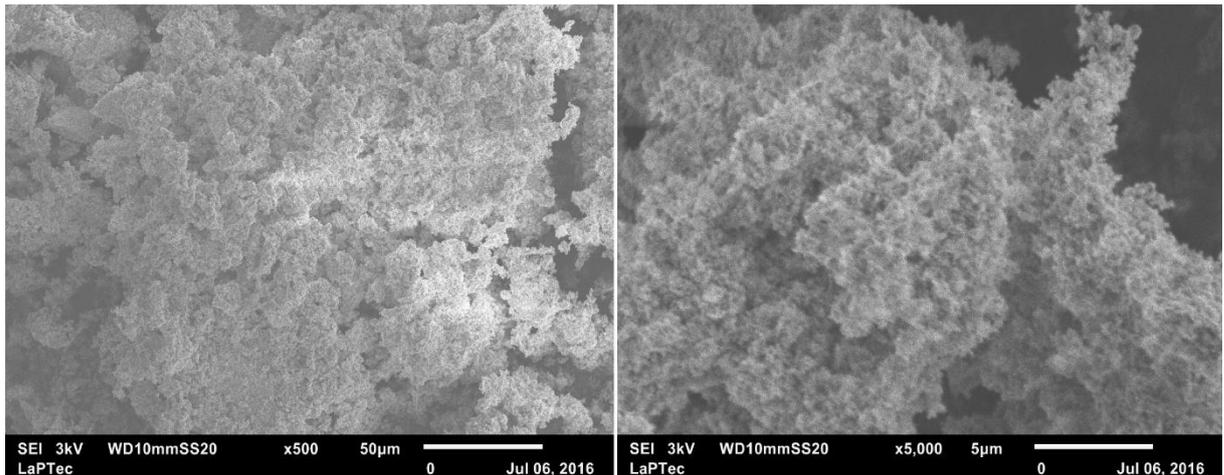


Figura 10- Micrografias do catalisador CaZrO_3 (ampliações de 500 e 5000 vezes).

A partir das micrografias apresentadas, foi possível observar que os tamanhos das partículas diminuíram com o aumento do teor de zircônio. Esta diminuição pode ser atribuída à presença de íons Zr^{4+} intersticiais, em que os íons de Zircônio podem ter inibido o crescimento das partículas, fornecendo limites durante a síntese (HUANG et al., 2016).

A técnica de caracterização por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X) permite fazer uma análise semiquantitativa da composição de uma amostra, detectando-se os raios-X emitidos quando um feixe eletrônico incide sobre a amostra. A energia transferida pelo feixe ioniza o átomo, causando a extração de um elétron. Durante o decaimento do átomo, um elétron de uma camada mais externa preenche a vacância deixada pelo elétron ejetado, liberando o excesso de energia na forma de raios-X. Como a energia liberada é característica de cada elemento químico, pode-se fazer a identificação da amostra (SOLANGE, 2005).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de EDS, em porcentagem molar, de cada elemento presente na estrutura dos catalisadores.

Tabela 3- Porcentagem molar dos elementos nos catalisadores.

CaTi _(1-x) Zr _x O ₃	% Molar dos Elementos				
	C	O	Ca	Ti	Zr
x= 0	15,75	64,50	11,57	8,19	0,00
x= 0,25	20,06	61,20	11,27	6,70	0,78
x= 0,5	16,65	64,09	12,40	5,11	1,75
x= 0,75	30,91	55,17	9,73	2,11	2,07
x= 1	33,67	51,38	11,66	0,00	3,28

É possível observar que a porcentagem molar de titânio aumentou com o aumento de sua proporção na síntese, que foi de 2,11 para 8,19 % do catalisador CaTi_{0,25}Zr_{0,75}O₃ para o CaTiO₃. Assim como para o zircônio que aumentou de 0,78 % no catalisador CaTi_{0,75}Zr_{0,25}O₃ para 3,28 % do CaZrO₃, respectivamente.

Deste modo pode-se comprovar a eficácia da síntese dos catalisadores.

5.1.2 Análise Textural (BET)

O estudo da análise textural apresenta grande importância para avaliar os comportamentos dos materiais. Esta caracterização visa determinar a área específica, o volume e diâmetro do poro e o volume do microporo.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pela análise textural dos cinco catalisadores. Os catalisadores sintetizados mostraram-se mesoporosos, apresentando diâmetros de poros de 3,68 a 4,88 nm.

Tabela 4- Análise textural dos catalisadores.

CaTi _(1-x) Zr _x O ₃	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporo (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
x=0,0	34,6	3,86	0,43	4,48
x=0,25	35,1	4,00	0,06	4,56
x=0,50	39,7	3,65	0,82	3,68
x=0,75	16,5	1,89	0,17	4,58
x=1,0	15,5	1,90	0,12	4,88

O catalisador que apresentou maior área superficial foi o Ca(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O₃ (39,7 m² g⁻¹), seguido pelo Ca(Ti_{0,75}Zr_{0,25})O₃ (35,1 m² g⁻¹) e o CaTiO₃ (34,6 m² g⁻¹). Já os catalisadores Ca(Ti_{0,25}Zr_{0,75})O₃ e o CaZrO₃ foram os que apresentaram menores áreas superficiais com valores de 16,5 e 15,5 m² g⁻¹, respectivamente. Os valores

encontrados estão próximos aos reportados na literatura, como, $33,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CaTiO_3 (MOHAMMADI, 2013), $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ANDRÉ et al., 2014) e $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ARORA, et al., 2014) para o CaZrO_3 .

Esses dados confirmam que, com o aumento da concentração de Zircônio na síntese, a área superficial dos catalisadores diminui, comparando o CaTiO_3 com o CaZrO_3 há uma diminuição de aproximadamente 55% da área superficial. Ainda, com o aumento de Zr ocorre uma diminuição no volume de poros.

As características texturais dos catalisadores fornecem algumas informações preliminares, como, quanto maior a área superficial e o volume de poros, maior a área de contato do catalisador com a solução/efluente a ser tratado. Portanto, espera-se que os catalisadores com a maior proporção de Titânio apresentem resultados superiores aos demais.

5.1.3 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A espectroscopia fotoacústica foi realizada para identificar as energias de *band gap* dos catalisadores. Esta técnica é baseada no efeito fotoacústico causado por uma amostra, quando esta é atingida por um feixe de luz modulada. Com essa técnica é possível descobrir a quantidade de energia que é necessária para ocorrer transferência do elétron da banda de condução para a banda de valência, assim como a região do espectro eletromagnético, na qual se encontra.

A Tabela 5 apresenta os valores de *band gap* encontrados para os catalisadores.

Tabela 5- Energia de *band gap* dos catalisadores.

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)
CaTiO_3	3,44
$\text{Ca}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$	3,49
$\text{Ca}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$	3,49
$\text{Ca}(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75})\text{O}_3$	3,61
CaZrO_3	3,54

Os valores encontrados condizem com os dados publicados na literatura, em que o catalisador CaTiO_3 apresentou valores entre 3,61 e 3,35 eV (PINATTI et al.,

2016, LOZANO-SÁNCHEZ, 2015), enquanto que CaZrO_3 obteve valores entre 4,1 e 3,3 eV, como reportado por Stoch et al. (2012) e Brik et al. (2013), respectivamente.

Na Figura 11 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis pela espectroscopia fotoacústica dos catalisadores, na qual é possível observar que as maiores absorções ocorrem na região do ultravioleta. Desta forma, esta é a radiação necessária para que ocorra a ativação dos semicondutores no processo fotocatalítico.

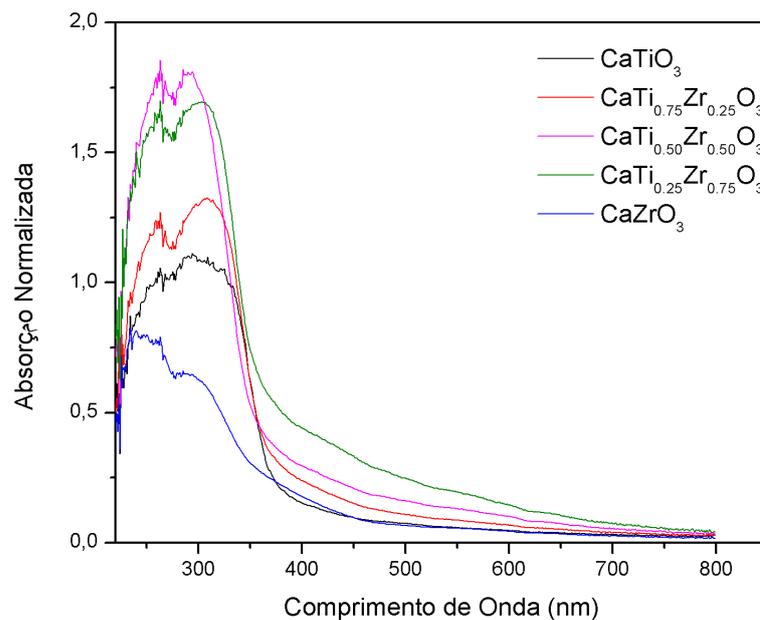


Figura 11- Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores.

Com o aumento da porcentagem de zircônio nos catalisadores, houve um ligeiro acréscimo no valor da energia do *band gap*, de 3,44 para 3,61 eV. Os valores altos de *band gap* ajudam a prevenir as recombinações elétron-lacuna e aumentam a atividade fotocatalítica (HUANG et al., 2016). O CaTiO_3 por apresentar o menor valor de *band gap* requer menor energia do que os demais catalisadores para ser ativado. E quanto maior a energia, maior é o comprimento de onda necessário para ocorrer a ativação.

5.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X permitiram investigar as estruturas cristalinas dos materiais. Esta análise se baseia na incidência de um feixe de raios-X sobre a rede cristalina, formando um ângulo θ com o conjunto de planos cristalinos

da rede, deste modo, ocorre a identificação da estrutura cristalina, pela intensidade do pico.

A Figura 12 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores titanatos zirconatos de cálcio ($\text{Ca}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$)

Os picos observados foram comparados com o banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

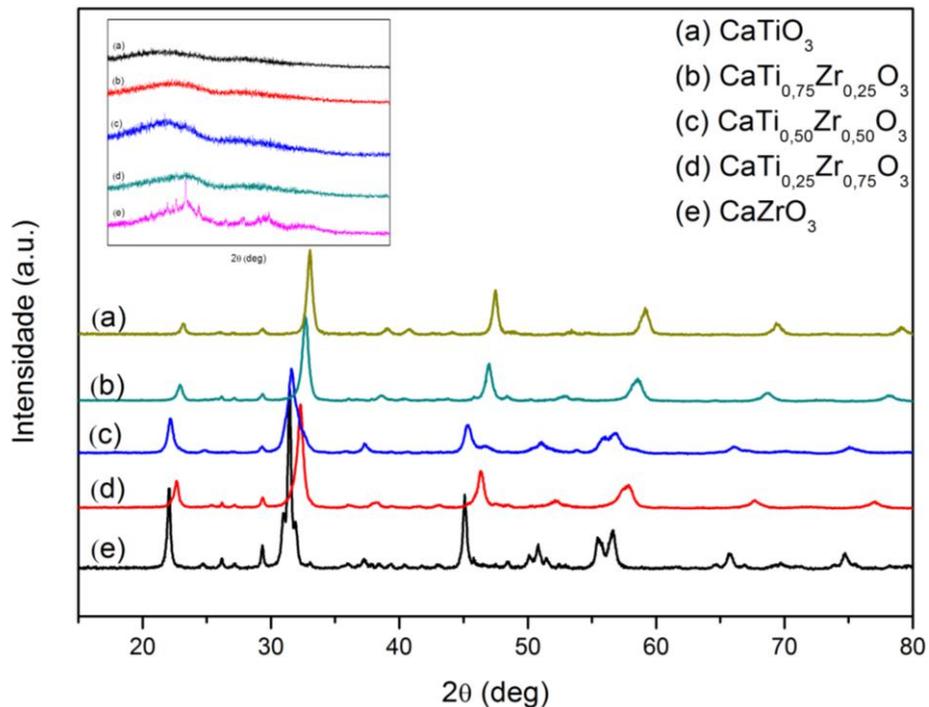


Figura 12- Difratograma dos catalisadores titanatos zirconatos de cálcio ($\text{CaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$).

Os padrões de difração para as amostras tratadas se mostraram bem definidos no espectro, o que sugere que o material apresenta organização em longas distâncias.

Os catalisadores CaTiO_3 , $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ e $\text{CaTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ foram identificados pelo ICDD (número 01-081-0562) como ortorrômnicos, pertencentes ao grupo espacial Pbnm , enquanto os materiais $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ e CaZrO_3 (número do ICDD 01-076-2401) foram identificados na fase ortorrômbrica, pertencendo ao grupo espacial Pcnm , apresentando valores maiores da dimensão do tamanho de célula “b”, enquanto os demais apresentaram a dimensão de célula “c” maiores. Os grupos espaciais estão representados na Figura 13.

É possível observar no difratograma (figura 11) que o aumento da concentração molar de zircônio na estrutura cristalina causa um deslocamento à

esquerda dos picos de difração, comparados aos picos do CaTiO_3 . Este fato pode ser relacionado com a diferença do raio iônico entre o Zr^{4+} (0,72 Å) e o Ti^{4+} (0,60 Å), em que a substituição causa diferenças na rede das estruturas cristalinas, distorções e conseqüentemente, deslocamento dos picos de difração (RANGI et al., 2016; PANDIT et al., 2014).

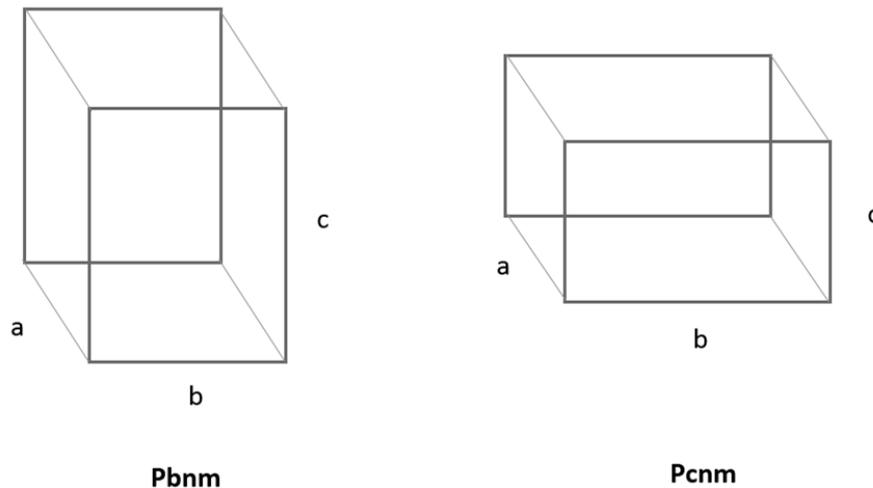


Figura 13- Sistemas dos cristais ortorrômbicos, Pbnm e Pcnm.

5.1.5 Ponto de carga zero (pH_{ZPC})

O ponto de carga zero (pH_{ZPC}) é o ponto em que o pH da superfície do catalisador se encontra neutra (carga zero), esta caracterização foi feita para conhecer como ocorre a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o efluente.

Coringa e Weber (2008) utilizaram o método de determinação do pH_{ZPC} simplificado e comparou com o método de titulação potenciométrica, comprovando a aplicabilidade do método proposto por Keng e Uehara (1974), o qual se mostrou adequado para estimar o ponto de carga zero a partir de experimentos de simples execução.

Deste modo, o ponto de carga zero dos catalisadores foi calculado a partir da Equação 5, os resultados do pH_{ZPC} estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Valores do ponto de carga zero dos catalisadores.

Catalisador	pH_{ZPC}
CaTiO₃	10,07
Ca(Ti_{0,75}Zr_{0,25})O₃	10,07
Ca(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O₃	10,08
Ca(Ti_{0,25}Zr_{0,75})O₃	9,95
CaZrO₃	8,6

Portanto, se a solução estiver com o pH acima do pH_{ZPC}, a superfície do catalisador estará carregada negativamente e a partícula terá capacidade de adsorver cátions. Se o pH do meio reacional estiver abaixo do pH_{ZPC} do catalisador a superfície estará carregada com prótons e a partícula poderá adsorver ânions (FERRARI-LIMA, 2013).

5.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Para determinar qual seria o comprimento de onda de máxima absorção do efluente sintético, uma varredura foi realizada na região visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nm) com solução de azul de metileno com concentração de 0,01 g L⁻¹. O maior pico de absorbância encontrado, como apresenta a Figura 14, foi em 665 nm, este valor condiz com os valores encontrados na literatura por Liberatti et al., 2014 e Yang et al., 2015, que utilizaram o comprimento de onda de 664 nm.

Deste modo, este foi o comprimento de onda adotado para o acompanhamento da redução da absorbância do azul de metileno nos experimentos seguintes.

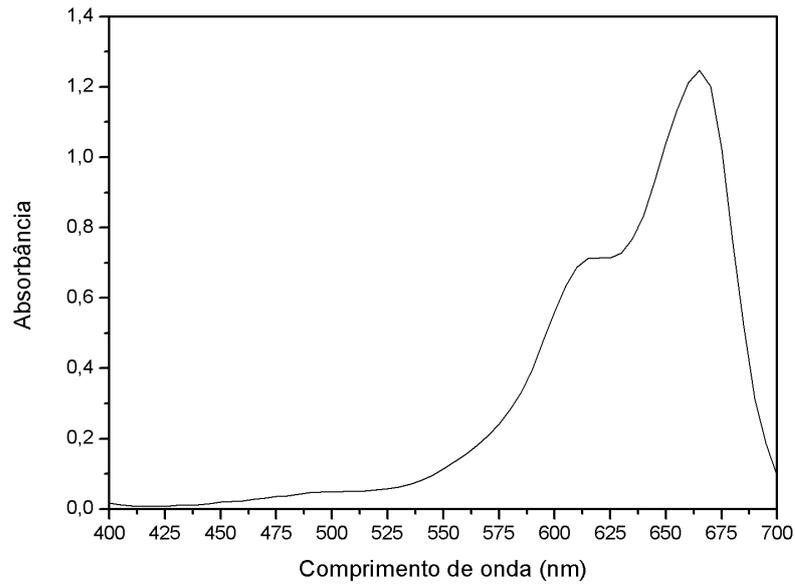


Figura 14-Espectro de absorção do azul de metileno 0,01g L⁻¹.

5.3 INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO REATOR A

Na Figura 15 está representada uma ilustração do reator A com as denominações utilizadas neste estudo.

As lâmpadas foram dispostas em intervalos equivalentes de tamanho para a realização deste experimento, com o objetivo de avaliar os resultados de cada ponto, e verificar se existem diferenças entre eles através da aplicação de testes estatísticos, no nível de 95% de confiança.

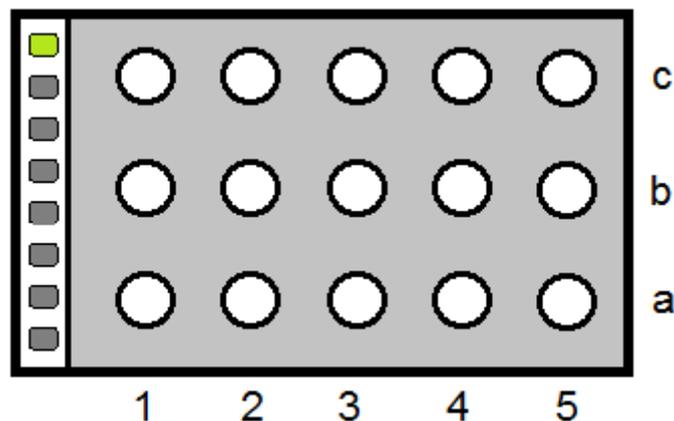


Figura 15- Representação do reator A, com agitador magnético contendo 15 pontos de agitação.

Fonte: Autor

A Tabela A.1 (Apêndice 1) traz os resultados obtidos em porcentagem de remoção do corante após 60 minutos de irradiação. O experimento foi realizado em duplicata e as médias dos pontos foram utilizadas para a aplicação dos testes estatísticos.

5.3.1 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância foi realizada para verificar se existe diferença entre os valores encontrados para cada ponto, a um nível de 95% de confiança.

Para a construção da Tabela 7 (Tabela da ANOVA) foram utilizadas as Equações 6 a 13.

Tabela 7- Análise de variância (ANOVA) com um nível de significância de 0,05.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}
Entre (tratamento)	54,97	14	3,93	0,26
Dentro (resíduo)	229,87	15	15,32	

O valor de F_{tabelado} é encontrado em Tabela F no nível de significância de 0,05 com os valores dos graus de liberdade do tratamento e do resíduo, conforme a Equação 13.

$$F_{\text{tabelado}} (5\%), 14;15 = 2,42$$

Como o valor do $F_{\text{calculado}}$ (0,26) é menor que o valor do F_{tabelado} (2,42) foi possível afirmar que não existe diferença entre as médias no nível de significância estudado (95%).

Para confirmar que não há diferença entre os valores outro teste estatístico foi aplicado, o teste de Tukey.

5.3.2 Teste de Tukey

O teste de Tukey utiliza o valor da Diferença Mínima Significativa (DMS) para comparar com os valores (em módulo) obtidos através da subtração de duas médias.

O valor de q é encontrado em Tabela (em função do número de tratamentos e do número de grau de liberdade do resíduo). E a DMS foi calculada através da Equação 14.

$$q(5\%), 15;15 = 5,65$$
$$DMS = 5,65 \frac{\sqrt{15,32}}{\sqrt{2}} = 15,64$$

Fazendo-se as subtrações das médias em módulo, nenhuma das comparações apresentou valores maiores que a DMS, portanto, não foi encontrada diferença no nível de confiança estudado (95%), o que comprova o resultado obtido pela ANOVA. As comparações das médias estão apresentadas no Apêndice 2.

Como não foram encontradas diferenças significativas na redução de absorvância do efluente sintético nos diferentes pontos do reator, as posições das lâmpadas foram mantidas para os experimentos subsequentes e os quinze pontos de agitação foram utilizados.

5.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

O tempo de reação a ser empregado nos planejamentos fatoriais foi estudado para obter maior porcentagem de redução de absorvância em menor tempo de exposição a radiação ultravioleta.

Os tempos analisados foram: 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 16.

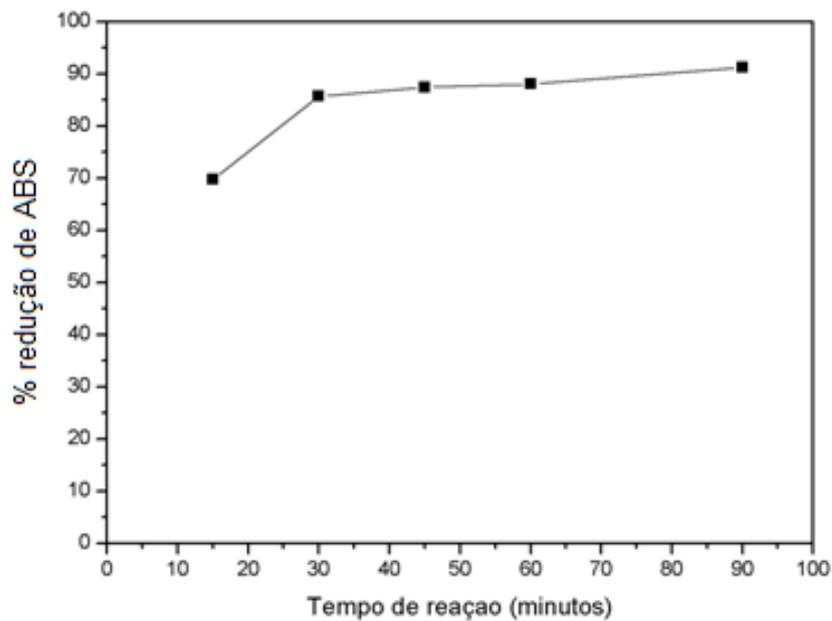


Figura 16-Porcentagem de redução de absorvância do efluente sintético em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando 1 g L^{-1} de TiO_2 como catalisador.

O tempo de reação escolhido para os próximos experimentos com o efluente sintético foi de 30 minutos, visto que a partir deste tempo o aumento na porcentagem de redução da absorvância foi baixo, por exemplo, de 30 para 60 minutos houve um ganho de 3% e de 30 para 90 minutos apenas 5%. Deste modo, o acréscimo no tempo não foi considerado vantajoso após 30 minutos de reação.

5.5 PLANEJAMENTOS FATORIAIS COM O EFLUENTE SINTÉTICO

Para otimizar as condições experimentais da fotodegradação do efluente sintético foi aplicado um planejamento fatorial para cada catalisador $\text{CaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$, com valores de x igual a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1. Foi aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR), em que foram analisados dois fatores: pH e concentração do catalisador (C_{cat}) para avaliar os efeitos da interação entre eles.

Onze experimentos foram realizados no total, sendo oito ensaios nos pontos axiais e triplicata no ponto central. Os resultados obtidos foram analisados pelo método de superfície de resposta utilizando o software Statistica versão 10 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

5.5.1 Resultados do planejamento fatorial para o catalisador CaTiO_3

A Tabela 8 apresenta os efeitos estimados para cada parâmetro analisado. Pode-se observar que, a um nível de 95 % de confiança (p -valor $< 0,05$), apenas o parâmetro pH se mostrou significativo para este processo.

O efeito do pH, tanto linear quanto quadrático, apresentou um valor positivo de interação. O sinal do efeito de um parâmetro significativo nos dá duas opções, se o sinal for positivo, isso quer dizer que com o aumento do parâmetro ocorrerá o aumento da resposta (porcentagem de remoção de cor) e se o sinal do efeito for negativo, com a diminuição do parâmetro o sinal de resposta aumentará.

Portanto, para o catalisador CaTiO_3 o efeito do pH se mostrou significativo, com um valor positivo de interação, assim, quanto maior o pH, maior será a redução de absorvância do efluente sintético.

Tabela 8- Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador CaTiO_3 em relação a porcentagem de redução de absorvância no tempo reacional de 180 minutos.

	Efeito	Erro padrão	t(16)	p-valor
Média	32,14501	3,490246	9,209956	0,000000
(1) pH (L)	11,43636	4,296780	2,661613	0,017060
pH (Q)	22,14251	5,157908	4,292925	0,000559
(2) C_{cat} (L)	6,23939	4,296780	1,452109	0,165799
C_{cat} (Q)	6,42312	5,157908	1,245296	0,230953
pH (L) x C_{cat} (L)	8,17000	6,046105	1,351283	0,195403

* Dados em vermelho representam os parâmetros que se mostraram significativos na análise.

A Tabela 9 apresenta os resultados para o CaTiO_3 , a um nível de 95 % de confiança e p -valor $< 0,05$. O valor de F_{calc} é maior que o de F_{tab} , portanto, o modelo se apresentou significativo e análise é válida.

Tabela 9- Resultados da análise de variância (ANOVA) do CaTiO_3 .

	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F_{calc}	F_{tab}	p-value
Regressão	3672,093	2	1836,046	13,160	3,52	0,001169
Resíduo	2650,687	19	139,5098			
Total	6322,780					

* Dados em vermelho representam os parâmetros que se mostraram significativos na análise.

Para complementar a análise estatística, se observa a superfície de resposta (Figura 17), na qual é possível verificar visualmente como apenas o pH influencia no

processo. Com o aumento do pH, a porcentagem de redução da absorvância aumenta. Já com a variação na concentração do catalisador não há mudanças significativas na resposta.

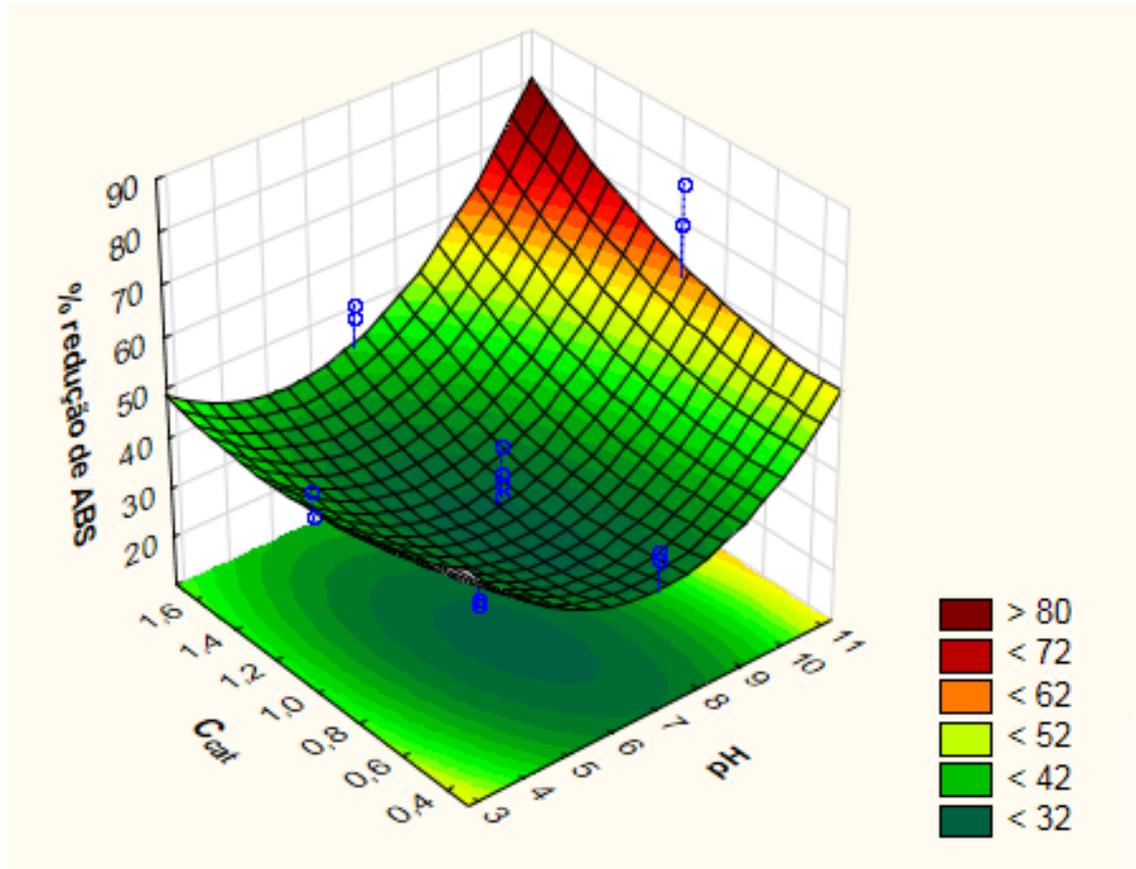


Figura 17- Superfície de resposta obtida com o uso do catalisador CaTiO_3 .

A mesma análise foi realizada para os demais catalisadores, e os resultados se mostraram similares aos do CaTiO_3 , com efeitos positivos para o pH. Todos apresentaram um modelo significativo, através da avaliação da Tabela da ANOVA. Os resultados do planejamento fatorial obtidos para os catalisadores $\text{CaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ ($x=0,25; 0,50; 0,75$ e 1) são apresentados no Apêndice 3.

Desta forma, as condições otimizadas pelo planejamento do tipo DCCR para as reações fotocatalíticas foram pH 11,2 pois o efeito positivo observado indica que com o aumento do pH o sinal de resposta aumenta e a concentração do catalisador foi fixada em 1 g L^{-1} (valor do ponto central), porque com o aumento ou diminuição da concentração deste parâmetro não houve diferença significativa na redução de absorvância do efluente sintético.

Um teste de Tukey foi realizado para comparar os resultados dos cinco catalisadores para se determinar qual seria o melhor catalisador para o prosseguimento do estudo. Os valores utilizados para essa comparação foram os do ensaio 6, que apresentaram os melhores resultados nos cinco planejamentos. O teste estatístico apontou que não há diferença significativa entre os catalisadores CaTiO_3 , $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ e $\text{CaTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$. E ainda, que os quatro catalisadores citados apresentaram resultados de porcentagem de redução de absorvância superiores ao CaZrO_3 .

Neste sentido, na escolha do melhor catalisador para ser empregado nas reações fotocatalíticas com os efluentes reais, foram consideradas outras características, como as propriedades texturais, energia de *band gap*, dados reportados na literatura e quantidade de catalisador disponível para realizar as reações de fotodegradação.

Portanto, o catalisador adotado para o desenvolvimento das próximas etapas do trabalho foi o CaTiO_3 , por apresentar a terceira maior área superficial, volume de poros elevados e menor tamanho de partículas, que proporciona uma maior disponibilidade dos sítios reacionais. Ferrari-Lima et al. (2016) mostraram recentemente que o catalisador CaTiO_3 apresentou resultados superiores aos catalisadores com a adição de zircônio para a remoção de DQO em efluente têxtil.

5.6 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS COM OS EFLUENTES REAIS

Os efluentes reais utilizados neste estudo foram coletados após as etapas de tratamento das indústrias de lavanderia têxtil e de curtume. Estes efluentes foram escolhidos para a realização do processo fotocatalítico para promover a diminuição da toxicidade dos mesmos. Este parâmetro será analisado por meio do teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa* antes e após as reações de fotocatalise.

A caracterização dos efluentes reais foi realizada antes do tratamento fotocatalítico por DQO, turbidez e pH, e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Caracterização inicial dos efluentes.

Parâmetro	Efluentes	
	Lavanderia	Curtume
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	148	323
Turbidez (NTU)	34	151
pH	6,33	7,54

5.6.1 Cinética de degradação do efluente de lavanderia

Um estudo de fotólise foi realizado para o efluente de lavanderia com tempo de reação de 240 minutos sob radiação ultravioleta nos reatores A e B. Em seguida, o efluente têxtil foi tratado por fotocatalise durante o mesmo intervalo de tempo nos dois reatores.

As condições operacionais do experimento foram determinadas de acordo com os resultados obtidos no planejamento fatorial. Devido ao efeito positivo observado para o pH, o mesmo foi fixado em 11,2. Já para a concentração do catalisador foi mantido o valor do ponto central (1 g L⁻¹), pois este fator não foi significativo na remoção do corante.

As Figuras 18.1 e 18.2 apresentam os resultados de porcentagem de redução de absorvância e redução de DQO, respectivamente, em que a Figura 18.1 corresponde ao reator A e a figura 18.2 ao reator B.

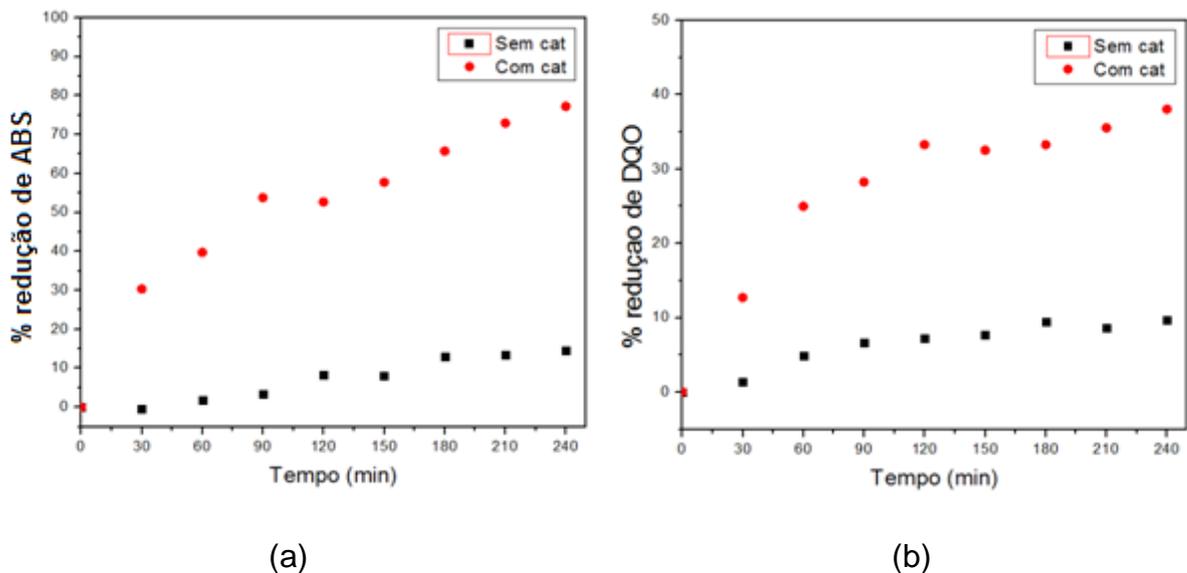


Figura 18.1- (a) Porcentagem de redução de absorvância e (b) redução de DQO do efluente de lavanderia sem e com o catalisador no reator A.

O ensaio de fotólise no reator A apresentou porcentagem de redução de absorvância do efluente de lavanderia no tempo de 240 minutos de 14,44% e remoção de DQO de 9,68%, enquanto com a adição do catalisador (CaTiO_3) houve uma redução de absorvância de 77,26% e redução de DQO de 38,03 % após 240 minutos de reação.

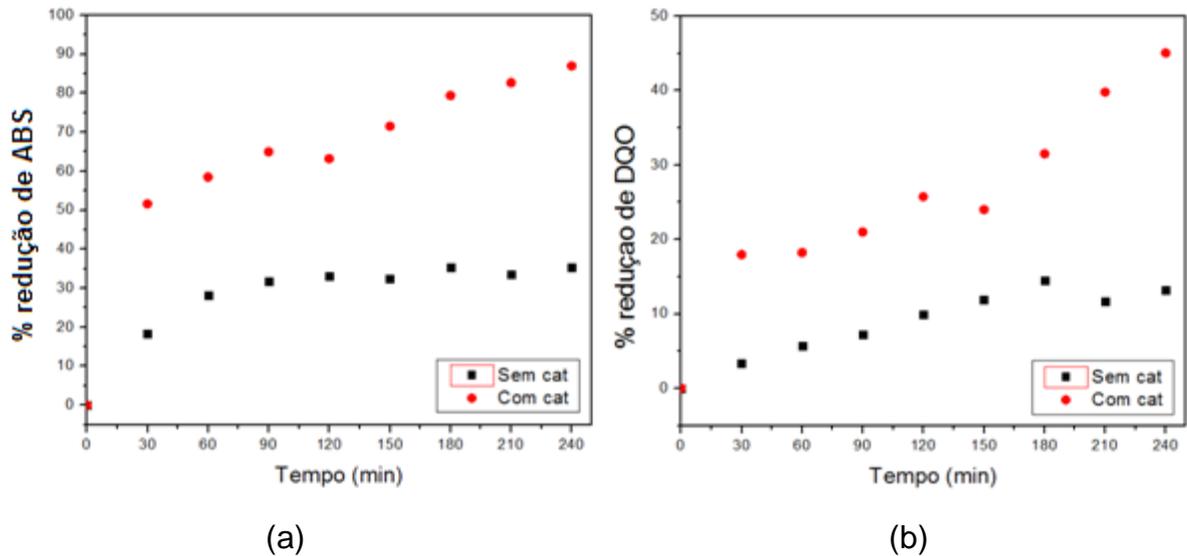


Figura 18.2- (a) Porcentagem de redução de absorvância e (b) redução de DQO do efluente de lavanderia sem e com catalisador no reator B.

O ensaio de fotólise no reator B apresentou porcentagem de redução de absorvância do efluente de lavanderia no tempo de 240 minutos de 35,38% e redução de DQO de 13,19%. Com a adição do catalisador (CaTiO_3), houve uma redução de absorvância de 87,00% e redução de DQO de 45,06% no mesmo intervalo de tempo.

Está representada na Figura 19 a comparação entre os ensaios de fotocatalise realizados nos reatores A e B.

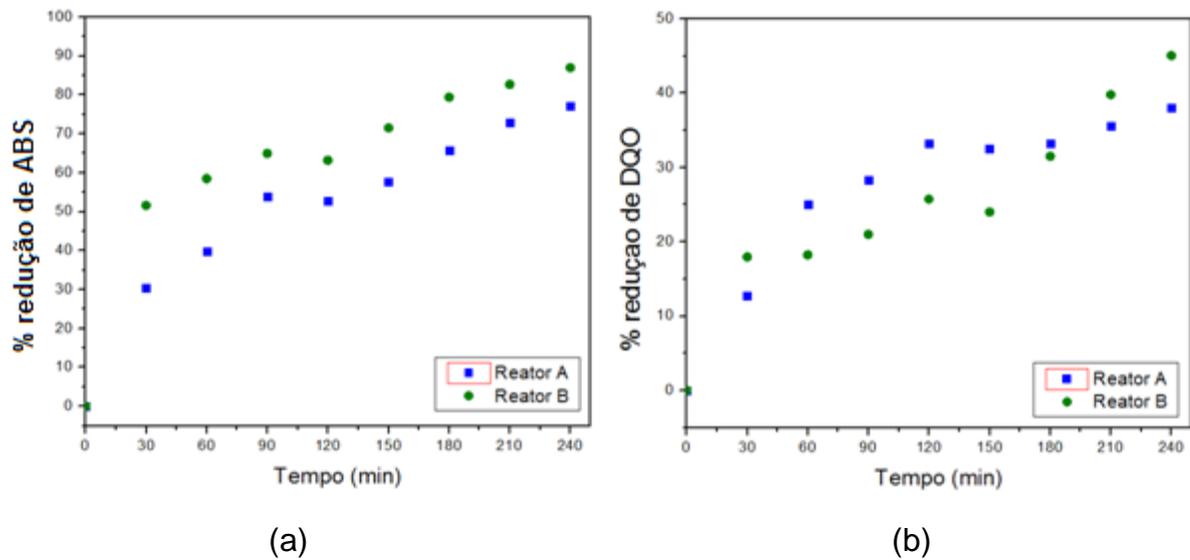


Figura 19- Comparação entre o reator A e B para o estudo de fotocatalise do efluente de lavanderia.
 (a) Porcentagem de redução de absorvância e (b) Porcentagem de redução de DQO.

É possível observar na Figura 19, que o reator B apresentou maior porcentagem de redução de absorvância do efluente de lavanderia, com um aumento de cerca de 10% em relação ao reator A, assim como para a redução de DQO, em que houve um aumento de aproximadamente 7% no tempo de 240 minutos de reação.

A cinética de degradação fotocatalítica com o efluente de lavanderia foi estudada em relação à redução de DQO. Os resultados para os ensaios realizados no reator A e B estão representados na Figura 20.

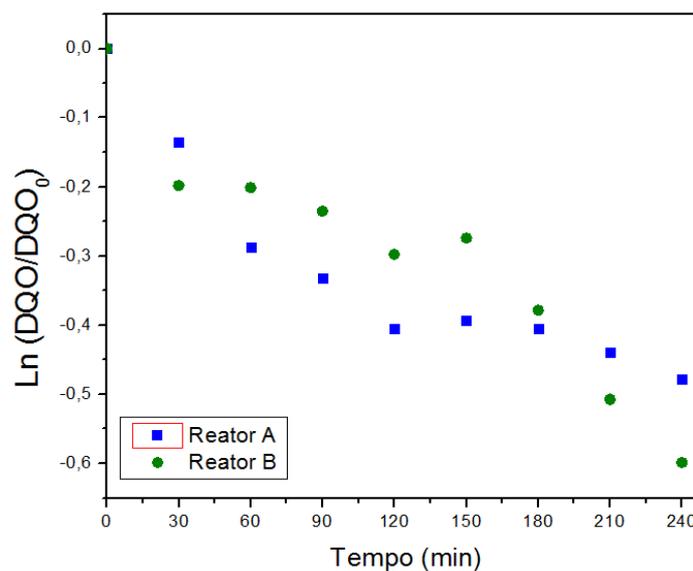


Figura 20- Cinética de fotodegradação do efluente de lavanderia nos reatores A e B.

O estudo da cinética foi ajustado pelo modelo de pseudo primeira ordem, e os valores das constantes obtidas estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11- Constante cinéticas de pseudo primeira ordem para a redução da DQO do efluente de lavanderia nos reatores A e B.

Reator	$k_{ap} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
A	1,73	0,80
B	2,07	0,90

Podemos observar que o reator B apresentou uma maior constante de cinética.

5.6.2 Cinética de degradação do efluente de curtume

Assim como para o efluente de lavanderia, o efluente de curtume foi tratado nos reatores A e B, e foram realizados ensaios de fotólise e fotocatálise. As Figuras 21.1 e 21.2 apresentam os resultados de porcentagem de redução de absorvância (a) e redução de DQO (b), para os reatores A e B, respectivamente.

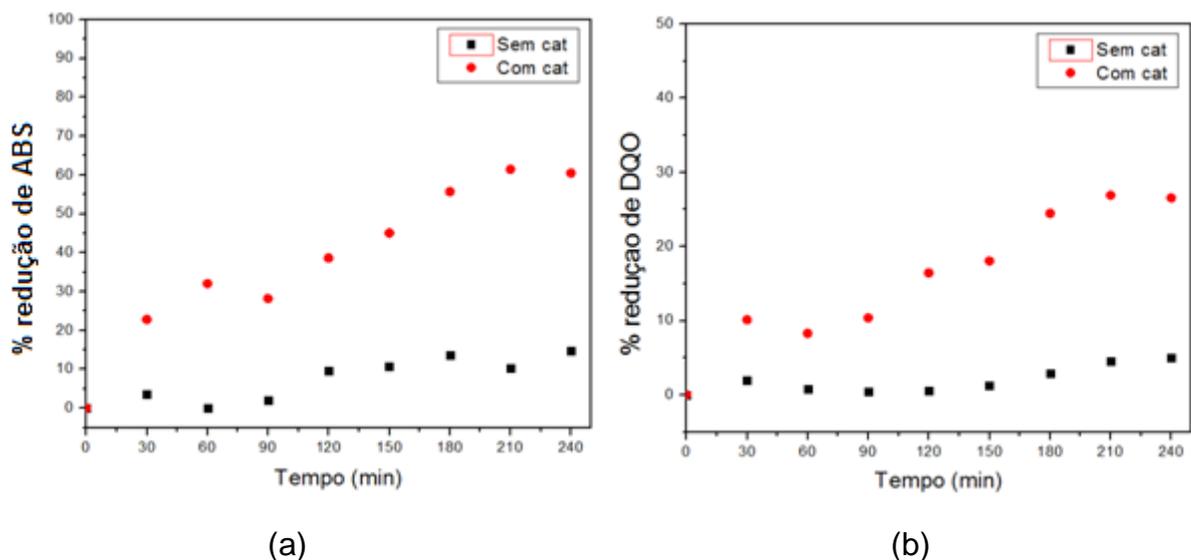


Figura 21.1- (a) Porcentagem de redução de absorvância e (b) redução de DQO do efluente de curtume sem e com catalisador no reator A.

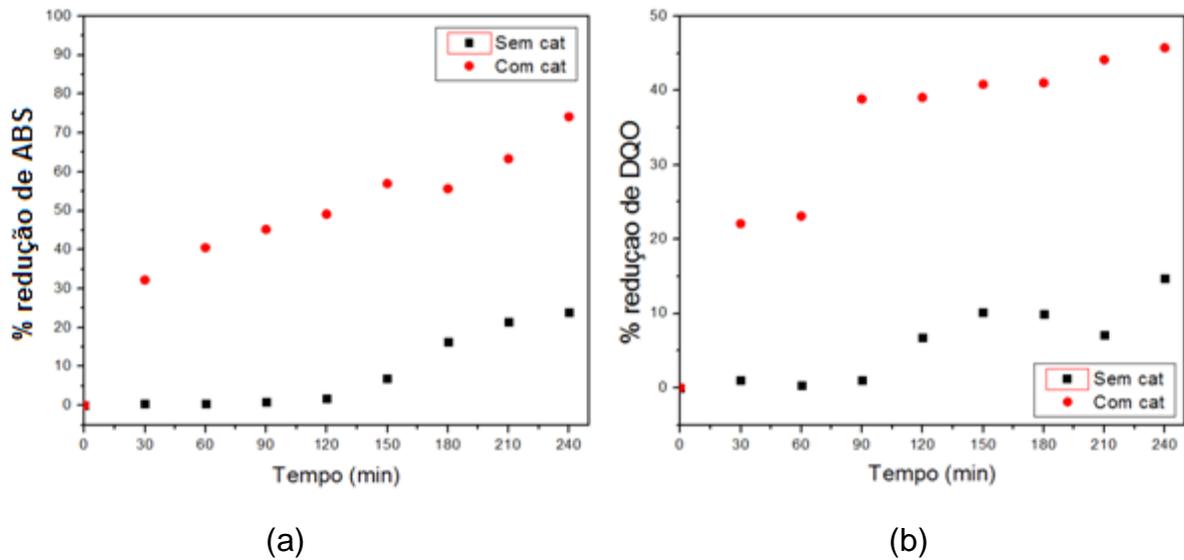


Figura 21.2- (a) Porcentagem de redução de absorvância e (b) redução de DQO do efluente de curtume sem e com catalisador no reator B.

A Tabela 12 apresenta os valores de porcentagem de redução de absorvância e redução de DQO do efluente de curtume para os reatores A e B, nos ensaios sem e com o catalisador CaTiO_3 , com tempo reacional de 240 minutos.

Tabela 12- Resultados obtidos para o tratamento do efluente de curtume na ausência e presença do catalisador.

Parâmetro	Reator A		Reator B	
	Fotólise	Fotocatálise	Fotólise	Fotocatálise
% remoção de cor	14,71	60,49	24,01	74,17
% redução de DQO	5,05	26,54	14,70	45,74

O reator B apresentou resultados superiores ao reator A, assim como no tratamento do efluente têxtil, tanto para os ensaios de fotólise, quanto para os de fotocatalise. A Figura 22 apresenta a comparação entre os ensaios de fotocatalise do reator A e B.

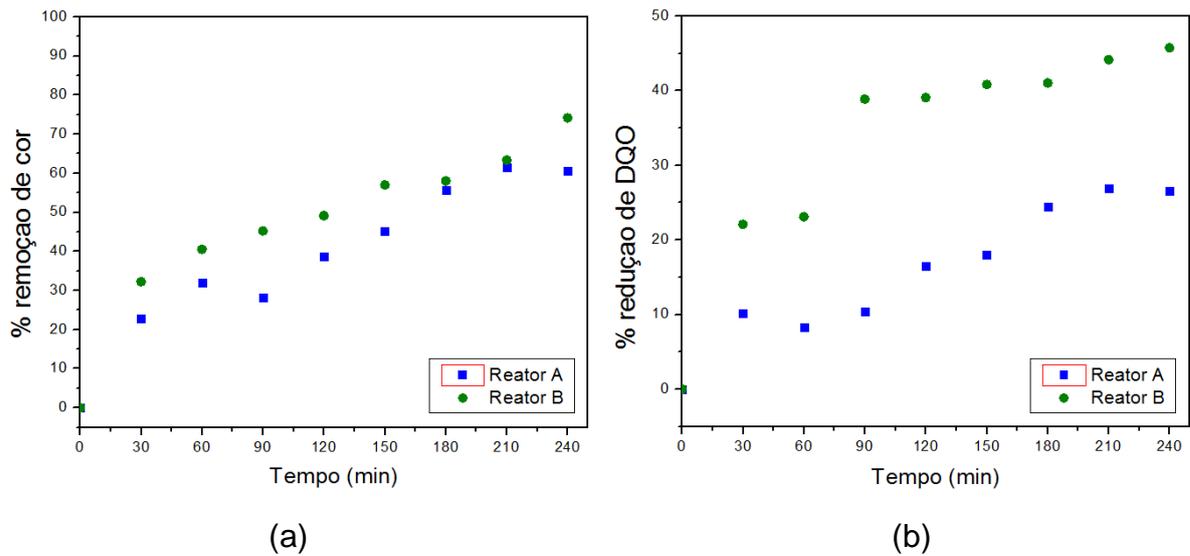


Figura 22- Comparação entre o reator A e B para o estudo de fotocatalise do efluente de curtume. (a) Porcentagem de redução de absorbância e (b) Porcentagem de redução de DQO.

Comparando o reator A e B em relação à porcentagem de redução de absorbância houve um aumento de 14 % e para a redução de DQO, uma diferença de aproximadamente 20% no tempo de 240 minutos.

Os dois efluentes avaliados apresentaram resultados melhores no reator B, do que no reator A. Sendo que, os fatores que podem ter influenciado nesse processo são a geometria do reator e a potência da lâmpada UV. No reator A as misturas ficaram há 50 cm da fonte de luz, enquanto no reator B o efluente fica em contato com o tubo de quartzo que protege a lâmpada de mercúrio. Ainda, a fonte de radiação do reator B (125 W) apresenta mais que o dobro da potência das lâmpadas do reator A (60 W). Os dois fatores, geometria do reator e potência da lâmpada no reator B, favoreceram a incidência de fótons no meio reacional e a absorção de radiação pela superfície do catalisador

A cinética de degradação fotocatalítica com o efluente de curtume foi estudada em relação à redução de DQO. Os resultados para os ensaios realizados no reator A e B estão representados na Figura 23.

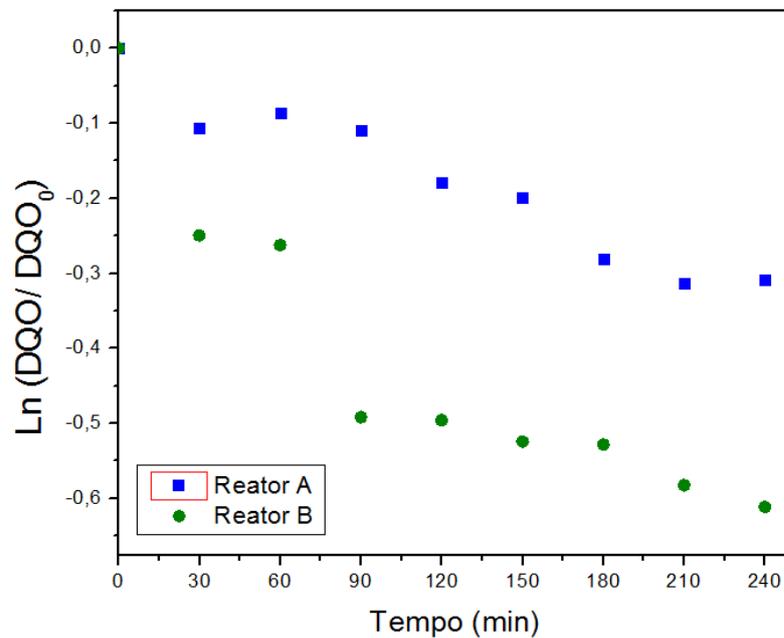


Figura 23- Cinética de fotodegradação do efluente de curtume nos reatores A e B.

O estudo da cinética foi ajustado pelo modelo de pseudo primeira ordem, e os valores das constantes obtidas estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13- Constante cinéticas de pseudo primeira ordem para a redução da DQO do efluente de curtume nos reatores A e B.

Reator	$k_{ap} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
A	1,30	0,93
B	2,23	0,79

Assim como para o efluente têxtil, o reator B apresentou uma constante cinética maior para o efluente de curtume.

Ferrari-Lima et al. (2016) obteve valor do k_{ap} de $0,0717 \text{ min}^{-1}$ para a degradação de azul de metileno utilizando o mesmo catalisador avaliado neste trabalho, o titanato de cálcio (CaTiO_3).

Yang et al. (2013) apresentaram resultado da constante cinética de $3,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a degradação de azul de metileno com CaTiO_3 puro. Assim como, os resultados reportados por Han et al. (2016) com k_{ap} de $1,80 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a degradação de azul de metileno com o titanato de cálcio. Estes resultados são semelhantes aos obtidos neste trabalho para a redução de DQO em efluentes de lavanderia e de curtume.

Não obstante, em relação à redução de DQO do efluente de curtume sintético, Pascoal (2006) obteve constante cinética de $3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ utilizando o TiO_2 como catalisador, valor que também se apresentou próximo aos encontrados neste estudo.

5.7 TESTES DE FITOTOXICIDADE DOS EFLUENTES COM *Lactuca sativa*

Os testes de fitotoxicidade foram realizados com os efluentes de lavanderia e de curtume. A comparação da toxicidade entre os efluentes pré e pós o tratamento fotocatalítico no reator B foi avaliada de acordo com a porcentagem de germinação relativa (% GR), calculada de acordo com a reação 16.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para os efluentes analisados. O tratamento fotocatalítico foi realizado com o CaTiO_3 na concentração de 1 g L^{-1} durante 240 minutos de irradiação UV, no reator B.

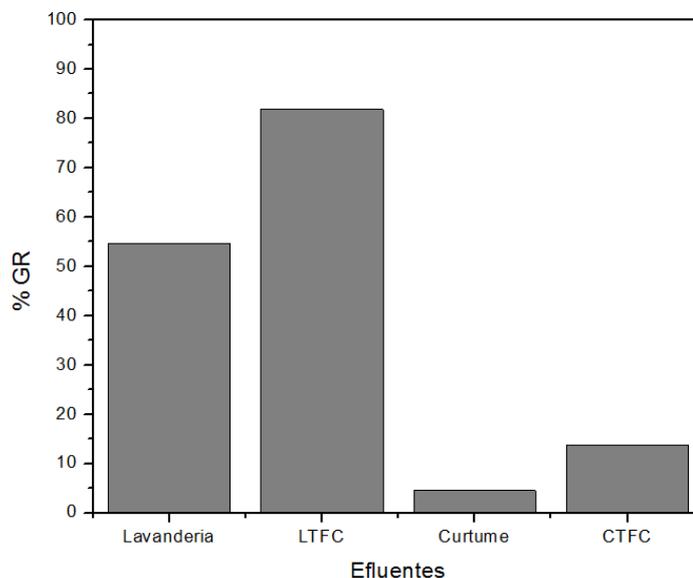


Figura 24- Porcentagem de germinação relativa dos efluentes de lavanderia e de curtume.

Na figura 24 estão apresentados os resultados sobre fitotoxicidade dos efluentes através da germinação de *Lactuca sativa*, em que lavanderia e curtume representam os efluentes tratados pela indústria e LTFC e CTFC os efluentes com tratamento fotocatalítico.

Devido a problemas operacionais o tamanho das raízes não pôde ser medido, deste modo, apenas a porcentagem de germinação foi avaliada neste estudo.

Nos testes de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*) o controle negativo germinou aproximadamente 40%, já o controle positivo não ocorreu a germinação das sementes, devido à alta concentração (1 mol L^{-1}) de NaCl e provável desidratação das sementes.

Os efluentes de lavanderia tratados por fotocatalise apresentaram um aumento de cerca de 27% de germinação relativa em comparação com o efluente sem o tratamento. O efluente de curtume tratado fotocataliticamente também apresentou um acréscimo neste índice (9%) comparado ao efluente tratado pela indústria.

É notável a diferença de germinação entre os efluentes estudados. No efluente de curtume a taxa de germinação foi bem menor do que o efluente de lavanderia, mesmo após o tratamento fotocatalítico, isto pode ser devido aos possíveis poluentes que não foram avaliados neste estudo, por exemplo, a concentração de metais.

Diversos estudos têm sido reportados utilizando a germinação da *Lactuca sativa* como indicador de toxicidade. De Oliveira, 2013 avaliou a toxicidade de efluente Kraft por fotocatalise homogênea e obteve um aumento de 15% no índice de germinação, comparando o efluente tratado com o bruto. Novack et al. (2013) estudou a toxicidade de efluente de indústria de tinta tratado por eletrofloculação, utilizando o efluente tratado para a germinação das sementes de *Lactuca sativa* e não obteve resultados de germinação. Apenas utilizando o efluente diluído (30%) houve germinação. Brito-Pelegrini et al. (2006) realizaram os ensaios de fotocatalise homogênea para avaliar a redução de toxicidade em chorume utilizando as sementes de alface e apresentaram um aumento de 12% na porcentagem de germinação relativa do efluente tratado comparado ao efluente bruto filtrado.

6 CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização por MEV/ EDS e BET mostraram que os catalisadores foram sintetizados com sucesso e são mesoporosos. Com a adição de zircônio nos catalisadores ocorreu uma diminuição do tamanho de partícula, área específica e volume de poros dos óxidos.

A energia de *band gap* dos catalisadores aumentou ligeiramente com o acréscimo na proporção de zircônio, portanto, o CaTiO_3 é o óxido que necessita de menor energia para ser ativado.

As análises de DRX apresentaram picos bem definidos para os catalisadores, que foram identificados ser pertencentes à fase ortorrômbica.

Os óxidos foram avaliados por planejamentos composto central, e dos parâmetros estudados (pH e concentração do catalisador) apenas o pH se mostrou significativo para todos os ensaios, sendo que o aumento do pH causou um efeito positivo.

O catalisador CaTiO_3 foi escolhido para realizar os estudos de fotodegradação dos efluentes reais a partir dos estudos de caracterização e estatístico.

A fotodegradação dos efluentes reais foi realizada nos reatores A e B e a partir das caracterizações físico-química antes e após o tratamento fotocatalítico, foi possível avaliar a redução de absorvância e remoção de DQO dos efluentes (têxtil e curtume).

Os resultados de redução de absorvância e remoção de DQO dos dois efluentes estudados apresentaram valores melhores no reator B com uma diferença de aproximadamente 10% para o efluente têxtil e de 17% para o de curtume e os valores das constantes cinéticas foram maiores no reator B, se comparado ao reator A. Estes resultados estão relacionados com a geometria e a potência dos reatores, pois no reator B a solução está em contato direto com a fonte de luz (irradiação interna), e apresenta o dobro da potência das lâmpadas do reator A, que são do tipo irradiação externa, em que a fonte de luz está a certa distância do frasco reacional, podendo ocorrer um maior grau de dissipação da luz.

E ainda, a toxicidade dos efluentes estudados foi reduzida após a realização do tratamento fotocatalítico heterogêneo, confirmado pelos testes de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3D Ciência- Visual life sciences. Perovskite. Disponível em: <3dciencia.wordpress.com/2013/01/25/perovskite>. Acessado em 01/02/2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C, 2005.

ANDRÉ, R.S., ZANETTI, S.M., VARELA, J.A., LONGO, E. Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO₃ powders: Potencial application as humidity sensors. **Ceramics Internacional**. V. 40, n. 10, p. 16627-16634, 2014.

ARAÚJO, F.V.F., YOKOHAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**. V. 29, n. 1, p. 11-14, 2005.

ARORA, A.K., PURISK, S.R.M., MANDAL, T., CHRISTOPHER, J., PURI, S.K., GUPTA, A.A. An Effective Heterogeneous Catalyst from Waste Material for the Biodiesel Production. **Journal of Surface Science and Technology**. V. 30, n. 1-2, p. 45-58, 2014.

BELL, A.G. On the Production and Reproduction of Sound by Light. **American Journal of Science**. 3 ed. V. 20, p. 305-324, 1880.

BRIK, M.G., MA, C.G., KRASNENKO, V. First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic CaZrO₃ (001) surfaces. **Surface Science**. V. 608, p. 146-153, 2013.

BRITO-PELEGRINI, N.N., PATERNIANI, J.E.S., BROTA, G.A., SANTOS, E.M., SILVA, N.B., PELEGRINI, R.T. Ensaios biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**. V. 6, p. 219-228, 2006.

CERVANTES, T., SANTANA, H., ZAIA, D. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**. V. 32, n.9, p. 2423-2428, 2009.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, Brasil.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, Brasil.

CORINGA, E. A. O., WEBER, O. L. S. Ponto de efeito salino nulo de latossolo da microbacia Chico Nunes, mato grosso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. V. 32, p. 441-448, 2008.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**. V. 97, p. 2373-2419, 1997.

FERRARI-LIMA, A.M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados**. 170f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2013.

FERRARI-LIMA, A.M., UEDA, A.C., BERGAMO, E.A., MARQUES, R.G., FERRI, E.A.V., PINTO, C.S., PEREIRA, C.A.A., YASSUE-CORDEIRO, P.H., SOUZA, R.P. Perovskite type titanate zirconate as photocatalyst for textile wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research** (Process Engineering for Pollution Control and Waste Minimization), 2016.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 187f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

GÁLVEZ, J.B., RODRÍGUEZ, S.M., PERAL, J., SÁNCHEZ, B., CARDONA, A.I. Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Editora Miguel A. Blesa. Cap. 11, p. 243-66, 2001.

GAIKWAD, S.S., BORHADE, A., GAIKWAD, V.B. A green chemistry approach for synthesis of CaTiO₃ Photocatalyst: its effects on degradation of methylene blue, phytotoxicity and microbial study. **Der Pharma Chemica**. V. 4, p. 184-193, 2012.

GOGATE, P., PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**. V. 8, p. 501–551, 2004.

GONÇALVES, R.F. **Desinfecção por radiação ultravioleta**. Desinfecção de efluentes sanitários. Projeto PROSAB. Rima. ABES. 438 p. Rio de Janeiro, 2003.

GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis**. Taylor & Francis, 3 ed. p. 1-37, 2001.

GUINIER, A. **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**. W.H. Freeman and Company, p. 121-142, 1963.

HAMEED, A., GOMBAC, V., MONTINI, T., GRAZIANI, M., FORNASIERO, P. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NiO–Bi₂O₃ Nanocomposites. **Chemical Physics Letters**. V. 472, p. 212–216, 2009.

HAN, C., LIU, J., YANG, W., WU, Q., YANG, H., XUE, X. Enhancement of photocatalytic activity of CaTiO₃ through HNO₃ acidification. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. DOI 10.1016/j.jphotochem.2016.02.012, 2016.

HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, V. 53, n.1, p. 115-29, 1999.

HU, M., WENK, H-R., SINITSYNA, D. Microstructures in natural perovskites. **American Mineralogist**. V. 77, p. 359-373, 1992.

HUANG, X-J., YAN, X., WU, H-Y., FANG, Y., MIN, Y-H., LI, W-S., WANG, S-Y., WU, Z-J. Preparation of Zr-doped CaTiO₃ with enhanced charge separation efficiency and photocatalytic activity. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. V. 26, p. 464-471, 2016.

HUO, Y.S., YANG, H., XIAN, T., JIANG, J.L., WEI, Z.Q., LI, R.S., FENG, W.J. A polyacrylamide gel route to different-size CaTiO₃ nanoparticles and their photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 71, p.254-259, 2014.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Resolução CEMA nº 70- **Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes Industriais**. Anexo 7, 2009.

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

LEE, S., ZHANG, Z., WANG, X., PFEFFERLE, L.D., HALLER, G.L. Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge. **Catalysis Today**. V. 164, p. 68-73, 2011.

LIBERATTI, V.R., AFONSO, R., LUCILHA, A.C., SILVA, P.R.C., DALL'ANTONIA, L.H. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. N. 1. P. 55-62, 2014.

LIN, J., YU, J.C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO_2 -rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 116, p. 63-67, 1998.

LOZANO-SÁNCHEZ, L.M., OBREGÓN, S., DÍAZ-TORRES, L.A., LEE, S.W., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Visible and near-infrared light-driven photocatalytic activity of erbium-doped CaTiO_3 system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 410, p. 19-25, 2015.

LOZANO-SÁNCHEZ, L.M., LEE, S.W., SEKINO, T. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO_3 . **Crystal Engineering Communications**. V. 15, p. 2359-2362, 2013.

MEIRA, M.V.C. **Análise Espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 97f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MOHAMMADI, M.R., FRAY, D.J. Synthesis of highly pure nanocrystalline and mesoporous CaTiO_3 by a particulate sol-gel route at low temperature. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 68, n. 2, p. 324-333, 2013.

NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A. Da, VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, V. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

NOVACK, A.M., MATTIELO, E.R., TETERICZ, A.M., MANENTI, D.R., ESPINOZA-QUIÑONES, F., MÓDENES, A.N. Estudo da toxicidade em efluentes de indústrias de tintas tratado por eletrofloculação. **III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência**- Toledo, 2013.

OLIVEIRA de, G.L.S. **Avaliação da toxicidade de efluente kraft após tratamento por processos oxidativos avançados**. (Trabalho de Conclusão de Curso)- Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

OTSUKA-YAO-MATSUO, S., OMATA, T., UENO, S., KITA, MASAO. Photobleaching of Methylene Blue Aqueous Solution Sensitized by Composite Powders of Titanium Oxide with SrTiO₃, BaTiO₃ and CaTiO₃. **Materials Transactions**. V. 44, p. 2124-2129, 2003.

PANDIT, R., SHARMA, K.K., KAUR, P., KOTNALA, R.K., SHAH, J., KUMAR, R. Effect of Al³⁺ substitution on structural, cation distribution, electrical and magnetic properties of CoFe₂O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. V. 75, p. 558-569, 2014.

PASCOAL, S.A. **Fotocatálise Heterogênea no Polimento de Efluentes Sintéticos de Curtume: alternativa para minimizar impactos ambientais**. 107f. (Dissertação)- Programa Regional de Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente- Campina Grande, 2006.

PASCOAL, S.A., de LIMA, C.A.P., de SOUSA, J.T., de LIMA, G.G.C., VIEIRA, F.F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**. V.30, n.5, p. 1082-1087, 2007.

PINATTI, I.M., MAZZO, T.M., GONÇALVES, R.F., VARELA, J.A., LONGO, E., ROSA, I.L.V. CaTiO₃ and Ca_{1-3x}Sm_xTiO₃: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology. **Ceramics Internacional**. V. 42, p. 1352-1360, 2016.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova**. V. 26, p. 738-744, 2003.

RANGI, M., SANGHI, S., JANGRA, S., KASWAN, K., AGARWAL, A. Effect of Mn doping on crystal structure, dielectric and magnetic ordering of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ multiferroic. **Ceramics Internacional**. V. 42, p. 5403-5411, 2016.

RAUF, M.A., MEETANI, M.A., HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the doped with selective transition metals. **Desalination**. V. 276, p. 13-27, 2011.

SALAZAR, R.F.S. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea (TiO_2 /UVsolar) para o pré-tratamento de afluente lácteo. **AUGMDOMUS**. V.1, p. 27-44, 2010.

SCHIMIDT, T.M.P., SOARES, F.R., SLUSARSKI-SANTANA, V., BRITES-NÓBREGA, F.F., FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Photocatalytic degradation of textile effluent using ZnO/NaX and ZnO/AC under solar radiation. **Green Design, Materials and Manufacturing Process**. p. 563- 566, 2013.

SILVA, L.P. **Modificação e imobilização de TiO_2 visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 115f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Química– Instituto de Química, USP, 2007.

SILVA, F.V. **Aplicação de Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto**. 124f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SHI, J., GUO, L. ABO_3 - based photocatalysis for water splitting. **Progress in Natural Science: Materials Internacional**. V. 22, n. 6, p. 592-615, 2012.

SOLANGE, F.N. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$** . 153 f. Tese (Doutorado). Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

SOMASUNDARAN, P., AGAR, G.E. The Zero Point of Charge of Calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 24, p. 433-440, 1967.

SOUZA, S.J.O., LOBO, T.M., SABINO, A.L.O., OLIVEIRA, S.B., COSTA, O.S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, V.4, n.7, p.59-67, 2010.

STOCH, P., SZCZERBA, J., LIS, J., MADEJ, D., PEŁDZICH, Z. Crystal structure and *ab initio* calculations of CaZrO_3 . **Journal of the European Ceramic Society**. V. 32, p. 665-670, 2012.

SURI, R.P.S., LIU, J., HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., PERRAM, D.L., MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**. V.65, n.5, p.665-73, 1993.

TEIXEIRA, C.R.A.B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático V. 3, Campinas- UNICAMP, 2004.

TEÓFILO, R.F., FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, V. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TORRES, H.G. Indústrias sujas e intensivas em recursos naturais: importância crescente no cenário industrial brasileiro. **População, meio ambiente e desenvolvimento: verdades e contradições**. 2 ed. Campinas- UNICAMP, 1996.

XIONG, L., SUN, W., YANG, Y., CHEN, C., NI, J. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 356, p. 211-216, 2011.

YANG, H., HAN, C., XUE, X. Photocatalytic activity of Fe-doped CaTiO_3 under UV-visible light. **Journal of Environmental Sciences**. V. 26, p. 1489-1495, 2013.

YANG, X., CHEN, W., HUANG, J., ZHOU, Y., ZHU, Y., LI, C. Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ - catalyzed photo-Fenton system. **Scientific Reports**. N. 5, 10632, 2015.

YE, M., WANG, M., ZHENG, D., ZHANG, N., LIN, C., LIN, Z. Garden-like perovskite superstructures with enhanced photocatalytic activity. **Nanoscale**. V. 6, p. 3576-3584, 2014.

ZHANG, R., LUO, N., YANG, W., LIU, N., CHEN, B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with using perovskite-type oxides as the novel catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 371, 86-93, 2013.

ZHUANG, J., TIAN, Q., LIN, S., YANG, W., CHEN, L., LIU, P. Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO_3 and their photo-activity for As(III) removal. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 156, p. 108-115, 2014.

Apêndice 1- Dados obtidos para a redução de absorvância em 665 nm do efluente sintético com TiO₂ (P25).

Tabela A.1- Dados de porcentagem de remoção dos 15 pontos.

Pontos	% remoção 1	% remoção 2	Soma	Média
1a	85,77	87,19	172,95	86,48
1b	87,04	88,04	175,07	87,54
1c	86,61	86,63	173,24	86,62
2a	86,09	89,02	175,11	87,55
2b	87,66	87,94	175,60	87,80
2c	84,03	85,08	169,11	84,55
3a	82,06	89,17	171,23	85,61
3b	88,67	87,54	176,21	88,11
3c	85,17	86,66	171,83	85,91
4a	84,27	83,45	167,72	83,86
4b	84,27	87,01	171,29	85,64
4c	84,21	83,69	167,90	83,95
5a	81,47	92,47	173,95	86,97
5b	81,82	91,59	173,41	86,70
5c	78,08	91,04	169,12	84,56

Apêndice 2- Comparações das médias (Teste de Tukey).

TabelaA.2- Comparação das médias dos pontos para o teste de Tukey.

Comparação dos pontos	Resultado em módulo
1a-1b	1,0599
1a-1c	0,1409
1a-2a	1,0770
1a-2b	1,3210
1a-2c	1,9232
1a-3a	0,8622
1a-3b	1,6285
1a-3c	0,5625
1a-4a	2,6159
1a-4b	0,8336
1a-4c	2,5276
1a-5a	0,4959
1a-5b	0,2268
1a-5c	1,9146
1b-1c	0,9190
1b-2a	0,0172
1b-2b	0,2612
1b-2c	2,9830
1b-3a	1,9221
1b-3b	0,5687
1b-3c	1,6224
1b-4a	3,6758
1b-4b	1,8934
1b-4c	3,5874
1b-5a	0,5640
1b-5b	0,8330
1b-5c	2,9744
1c-2a	0,9361
1c-2b	1,1802
1c-2c	2,0640
1c-3a	1,0031
1c-3b	1,4876
1c-3c	0,7034
1c-4a	2,7568
1c-4b	0,9744
1c-4c	2,6684
1c-5a	0,3550
1c-5b	0,0859
1c-5c	2,0554
2a-2b	0,2440
2a-2c	3,0002
2a-3a	1,9392

2a-3b	0,5515
2a-3c	1,6395
2a-4a	3,6929
2a-4b	1,9106
2a-4c	3,6046
2a-5a	0,5811
2a-5b	0,8502
2a-5c	2,9916
2b-2c	3,2442
2b-3a	2,1832
2b-3b	0,3075
2b-3c	1,8835
2b-4a	3,9370
2b-4b	2,1546
2b-4c	3,8486
2b-5a	0,8251
2b-5b	1,0942
2b-5c	3,2356
2c-3a	1,0610
2c-3b	3,5517
2c-3c	1,3607
2c-4a	0,6928
2c-4b	1,0896
2c-4c	0,6044
2c-5a	2,4191
2c-5b	2,1500
2c-5c	0,0086
3a-3b	2,4907
3a-3c	0,2997
3a-4a	1,7537
3a-4b	0,0286
3a-4c	1,6654
3a-5a	1,3581
3a-5b	1,0890
3a-5c	1,0524
3b-3c	2,1910
3b-4a	4,2444
3b-4b	2,4621
3b-4c	4,1561
3b-5a	1,1326
3b-5b	1,4017
3b-5c	3,5431
3c-4a	2,0534
3c-4b	0,2711
3c-4c	1,9651
3c-5a	1,0584

3c-5b	0,7893
3c-5c	1,3521
4a-4b	1,7824
4a-4c	0,0884
4a-5a	3,1118
4a-5b	2,8428
4a-5c	0,7014
4b-4c	1,6940
4b-5a	1,3294
4b-5b	1,0604
4b-5c	1,0810
4c-5a	3,0235
4c-5b	2,7544
4c-5c	0,6130
5a-5b	0,2691
5a-5c	2,4105
5b-5c	2,1414

Apêndice 3- Tabelas e figuras dos resultados de planejamentos fatoriais

Tabela A.3- Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ em relação à porcentagem de redução de absorvância no tempo reacional de 180 minutos.

	Efeito	Erro padrão	t(16)	p- valor
Média	12,55908	1,656909	7,57982	0,000001
(1) pH (L)	31,55884	2,039791	15,47160	0,000000
pH (Q)	29,79652	2,448591	12,16885	0,000000
(2) C_{cat} (L)	3,36515	2,039791	1,64975	0,118484
C_{cat} (Q)	0,58989	2,448591	0,24091	0,812686
pH (L) x C_{cat} (L)	4,95250	2,870241	1,72547	0,103701

Tabela A.4- Resultados da análise de variância (ANOVA) do $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$.

	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F_{calc}	F_{tab}	p-valor
Regressão	3988,847	2	1994,423	12,8945	3,52	0,000290
Resíduo	2938,772	19	154,672			
Total	6927,619					

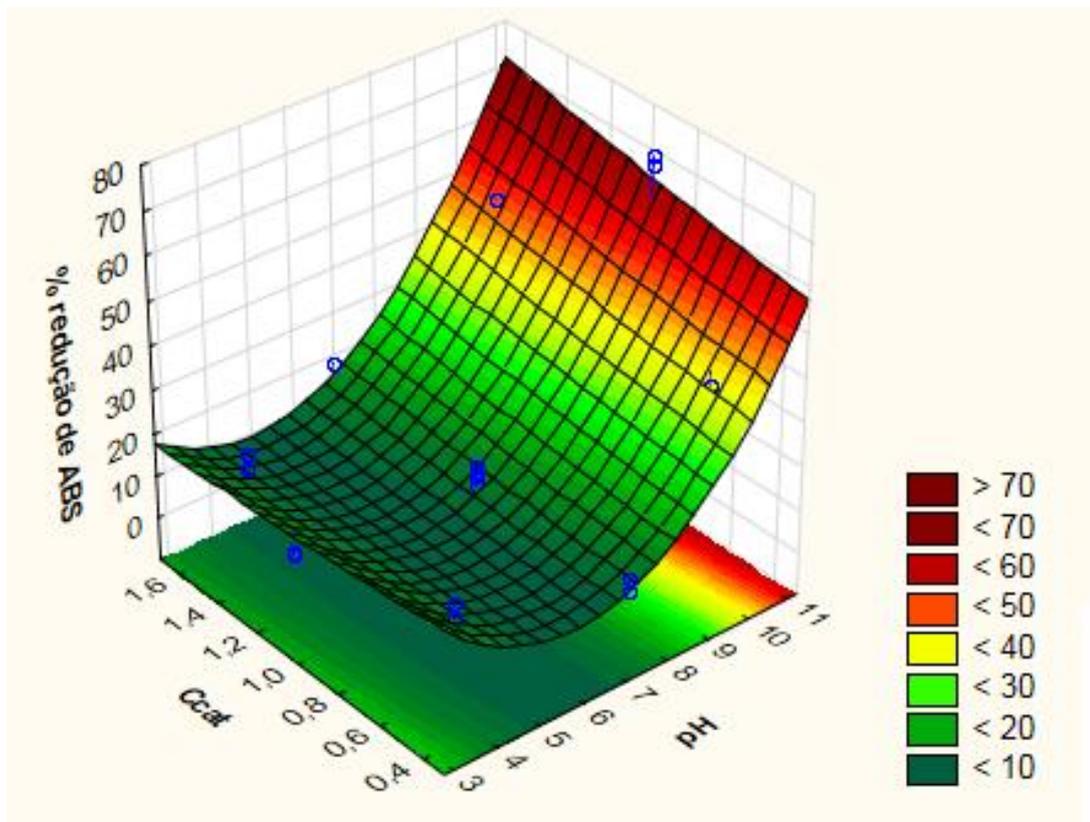


Figura A.1- Superfície de resposta do catalisador $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$.

Tabela A.5- Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador $\text{CaTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ em relação à porcentagem de redução de absorvância no tempo reacional de 180 minutos.

	Efeito	Erro padrão	t(16)	p-valor
Média	12,26770	3,349947	3,662058	0,002104
(1) pH (L)	28,26970	4,124060	6,854821	0,000004
pH (Q)	29,18469	4,950573	5,895214	0,000023
(2) C_{cat} (L)	-1,14949	4,124060	-0,278729	0,784023
C_{cat} (Q)	-0,87654	4,950573	-0,177057	0,861685
pH (L) x C_{cat} (L)	3,05000	5,803067	0,525584	0,606385

Tabela A.6- Resultados da análise de variância (ANOVA) do $\text{CaTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$.

	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F_{calc}	F_{tab}	p-valor
Regressão	3169,969	2	1584,984	8,16308	3,52	0,002762
Resíduo	3689,133	19	194,165			
Total	6859,101					

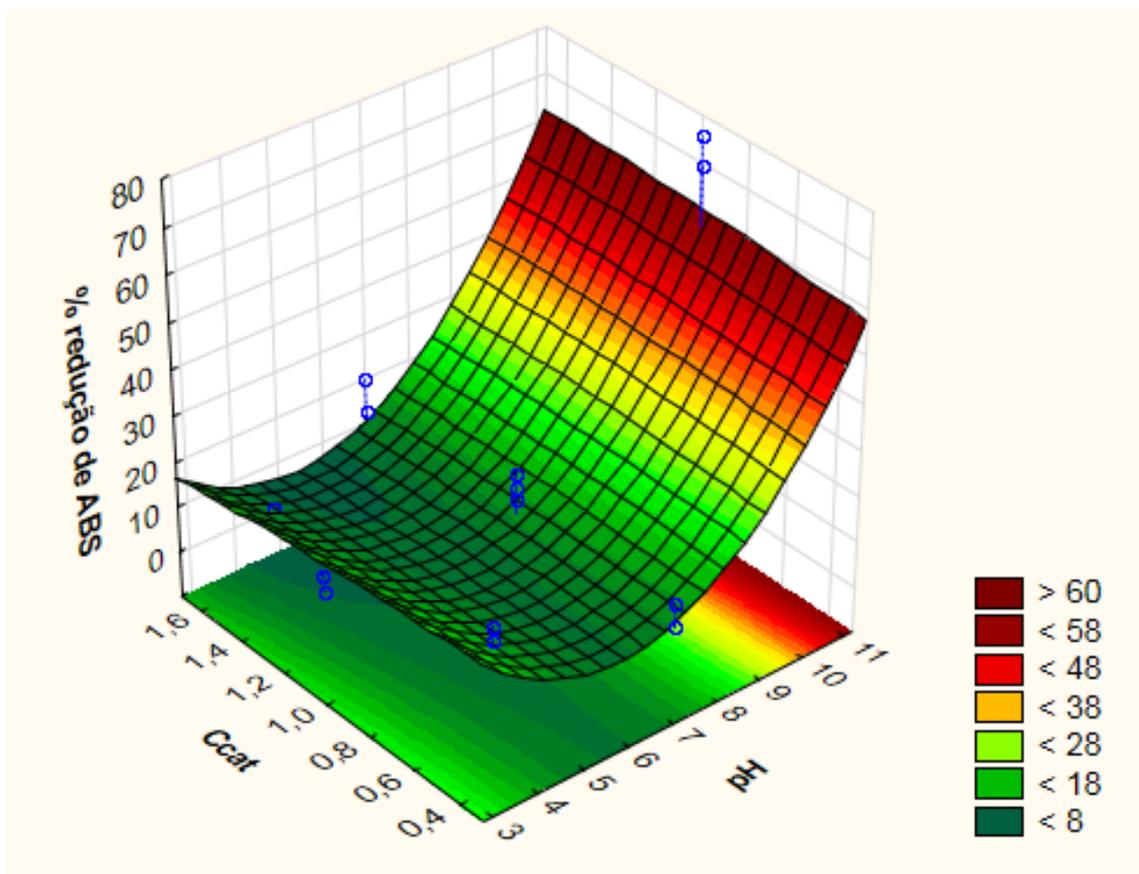


Figura A.2- Superfície de resposta do catalisador $\text{CaTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$.

Tabela A.7- Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ em relação à porcentagem de redução de absorvância no tempo reacional de 180 minutos.

	Efeito	Erro padrão	t(16)	p-valor
Média	30,70072	1,842600	16,66163	0,000000
(1) pH (L)	27,46793	2,268393	12,10898	0,000000
pH (Q)	18,99464	2,723006	6,97561	0,000003
(2) C_{cat} (L)	2,99192	2,268393	1,31896	0,205749
C_{cat} (Q)	10,48189	2,723006	3,84938	0,001417
pH (L) x C_{cat} (L)	-0,40500	3,191911	-0,12688	0,900614

Tabela A.8- Resultados da análise de variância (ANOVA) do $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$.

	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F_{calc}	F_{tab}	p-valor
Regressão	3023,217	2	1511,609	20,5898	3,52	0,000018
Resíduo	1394,887	19	73,415			
Total	4418,105					

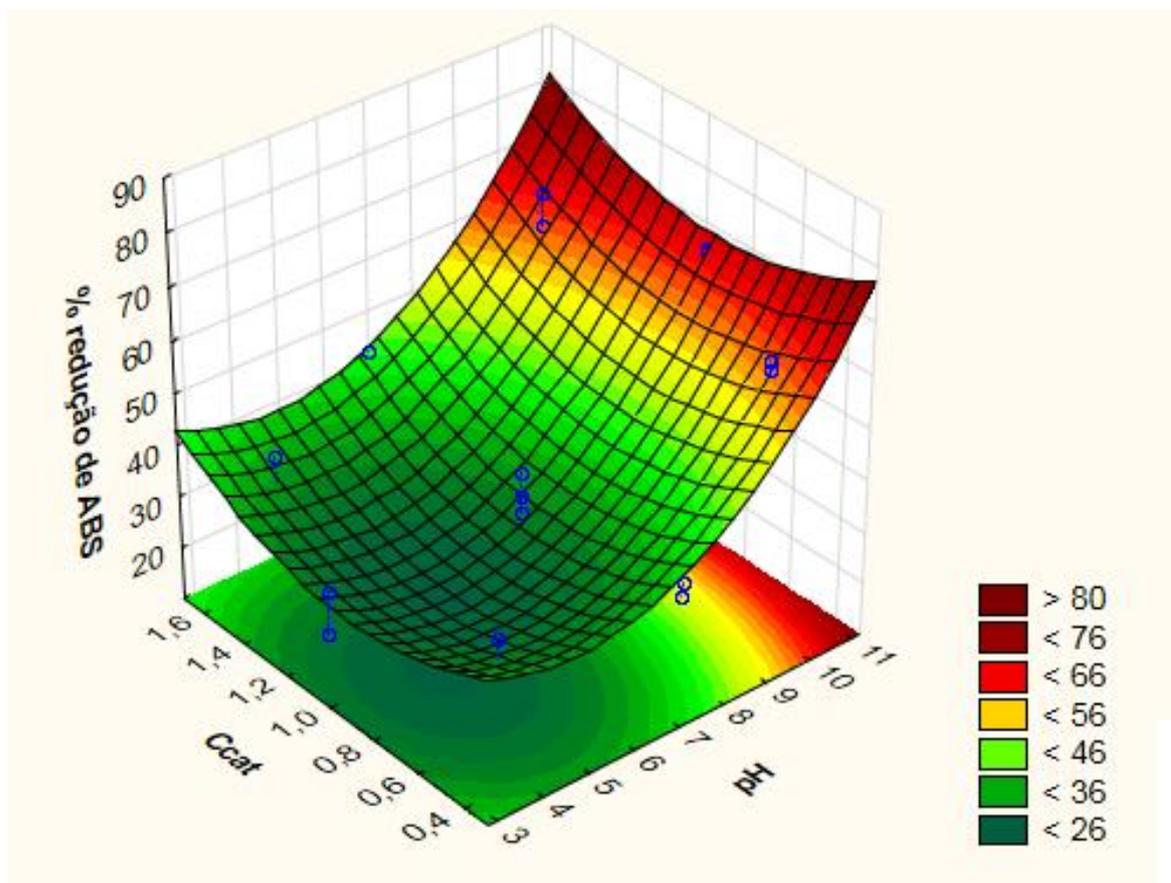


Figura A.3- Superfície de resposta do catalisador $\text{CaTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$.

Tabela A.9- Efeitos estimados dos parâmetros para o catalisador CaZrO_3 em relação à porcentagem de redução de absorvância no tempo reacional de 180 minutos.

	Efeito	Erro padrão	t(16)	p-valor
Média	14,73335	2,304537	6,393193	0,000009
(1) pH (L)	22,74141	2,837074	8,015798	0,000001
pH (Q)	17,98841	3,405659	5,281916	0,000074
(2) C_{cat} (L)	-2,14141	2,837074	-0,754797	0,461337
C_{cat} (Q)	0,98841	3,405659	0,290225	0,775372
pH (L) x C_{cat} (L)	-0,19250	3,992118	-0,048220	0,962138

Tabela A.10- Resultados da análise de variância (ANOVA) do CaZrO_3 .

	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos Quadrados	F _{calc}	F _{tab}	p-valor
Regressão	2066,160	2	1033,080	13,5336	3,52	0,000222
Resíduo	1450,353	19	76,334			
Total	3516,513					

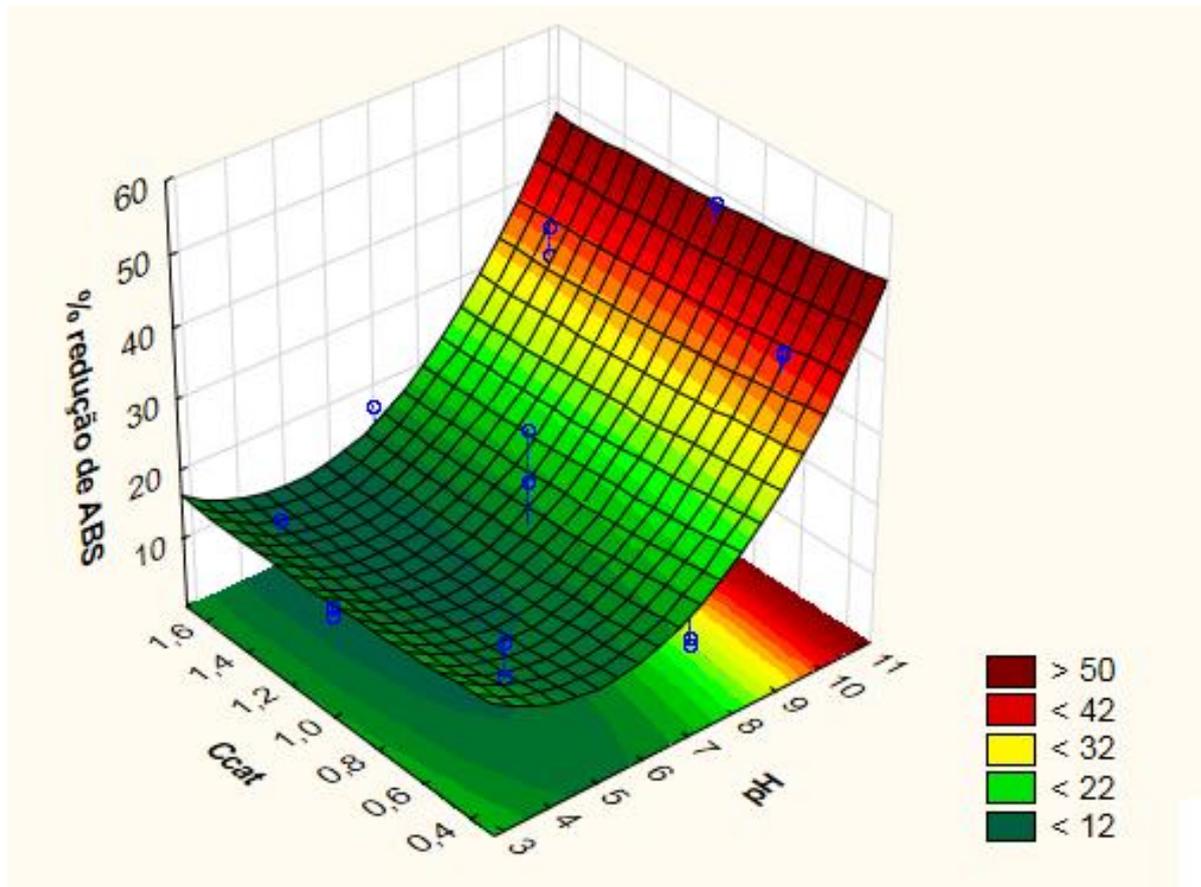


Figura A.4- Superfície de resposta do catalisador CaZrO_3 .