

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

**JULIANA LIKA MAKUDA  
MARIA VITÓRIA SILVA NICOLINI**

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR MEIO DE  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2019**

**JULIANA LIKA MAKUDA**  
**MARIA VITÓRIA SILVA NICOLINI**

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR MEIO DE  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR**

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

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giane Gonçalves  
Lenzi

**PONTA GROSSA**

**2019**



---

### TERMO DE APROVAÇÃO

Descoloração do azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea utilizando radiação solar  
por  
Juliana Lika Makuda  
e  
Maria Vitória Silva Nicolini

Monografia apresentada no dia 14 de junho de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Mestrando Eduardo Abreu  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. César Arthur Martins Chornobai  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Giane Lenzi Gonçalves  
(UTFPR)  
Orientadora

---

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

O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso

## RESUMO

A geração de efluentes industriais é uma problemática constante na sociedade tendo em vista o impacto ambiental que os mesmos podem causar. Nesse contexto, a indústria têxtil ganha destaque em razão de utilizar grande quantidade de água em seu processo, portanto sendo grande geradora de efluente, que possui como característica conter concentrações de corantes utilizados nas etapas de tingimento. Atualmente os tratamentos realizados são basicamente físico-químicos seguidos de biológicos. Vê-se a necessidade da implementação de um tratamento barato e eficiente para esse ramo, nesse cenário os processos oxidativos avançados (POAs) em especial a fotocatalise se encaixam bem. É realizada por meio do uso de um fotocatalisador, que pode estar em suspensão ou imobilizado, sendo ativado por radiação. Portanto, esse trabalho tem como objetivo a descoloração de azul de metileno, um corante utilizado amplamente na indústria têxtil, por meio de fotocatalise heterogênea solar, utilizando pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como catalisador, otimizando parâmetros como pH, concentração do catalisador e temperatura de calcinação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Os ensaios foram realizados em um reator batelada com agitação mecânica e bombeamento de ar. Os parâmetros foram determinados pelo planejamento experimental e as alíquotas foram retiradas em intervalos de tempos regulares a fim de observar a descoloração. Os resultados indicam que a calcinação do catalisador afeta a estrutura e o *band gap* do mesmo, além disso é perceptível que o pH de 5,5 é o ponto ótimo para a descoloração, ao contrário do aumento da concentração do catalisador, o qual não tem influencia positiva na reação. Assim, é possível afirmar que a fotocatalise utilizando pentóxido de nióbio em suspensão sendo ativado por radiação solar é eficiente na degradação de azul de metileno.

Palavras chaves: Fotocatalise heterogênea, pentóxio de nióbio, azul de metileno

## ABSTRACT

The production of industrial effluents is a frequent problem in society taking into account the environmental impact they can cause. In this context, the textile industry stands out due to the fact that it requires large amounts of water in their chemical discharges, therefore generating proportionally high quantities of wastewater, their drainage has the characteristic of containing high concentrations of dyestuff used in the stages of dyeing. Today the management performed by the industry are basically physico-chemical followed by biological treatment. There is a need to implement cheap and efficient treatment for this industry field, in this scenario the AOPs and especially the photocatalysis may qualify as an adequate approach. The catalysed photolysis is performed through the use of a photocatalyst, which can be suspended or immobilized while being activated by radiation. Therefore, this work has the objective of experimenting on the discoloration of methylene blue, a dye used extensively in the textile industry, through heterogeneous solar photocatalysis using niobium pentoxide as catalyst, optimizing parameters such as pH, catalyst concentration and calcination temperature of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The tests were carried out in a batch reactor with air pumping and mechanical agitation, the parameters were determined by the experimental design and the aliquots were removed at regular intervals in order to observe its discoloration. The results indicate that the calcination of the catalyser affects its structure and the band gap, in addition to that, it is also noticeable that the pH of 5.5 is the optimum point for the discoloration, contrary to the increase in catalyst concentration, which has no positive influence on the reaction. Thus, it is possible to affirm that the photocatalysis using niobium pentoxide in suspension while being activated by solar radiation is efficient for the degradation of methylene blue.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, niobium penoxide, methylene blue

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Arranjo Experimental.....	22
Tabela 2 - Curva de calibração .....	24
Tabela 3 - Descoloração do Azul de Metileno .....	35

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular do AM.....	14
Figura 2 - Esquema ilustrativo de fotocatalise heterogênea .....	17
Figura 3 – Comparação de níveis energéticos entre condutor, semicondutor e não condutor.....	18
Figura 4 - Reator com o potenciador de radiação A) Esquema do Sistema Fotocatalítico; B) Implementação e operação do Sistema Fotocatalítico.....	23
Figura 5 - DRX dos catalisadores não calcinados e calcinado a 500°C.....	26
Figura 6 - Resultado da espectroscopia fotoacústica para o catalisador calcinado a 500°C.....	27
Figura 7 - Superfície de contorno .....	36
Figura 8 - Gráfico de pareto .....	36

## LISTA DE GRÁFICO

Gráfico 1 - Curva de calibração.....	25
Gráfico 2 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente para concentração de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	28
Gráfico 3 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente para concentração de $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	29
Gráfico 4 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5$ Calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , Concentração $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ A) $\text{pH}=1,3$ B) $\text{pH}=5,5$ e C) $\text{pH}=9,7$ ].....	30
Gráfico 5 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5$ Concentração $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ , $\text{pH}=5,5$ e temperaturas de Calcinação A) $391 \text{ }^\circ\text{C}$ B) $929 \text{ }^\circ\text{C}$ e C) $660 \text{ }^\circ\text{C}$ ].....	32
Gráfico 6 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5$ a $660 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH}=5,5$ , A) $0,58$ B) $1,00$ e C) $1,42 \text{ g.L}^{-1}$ ] .....	34



## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AM	Azul de metileno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HCL	cido Clorídrico
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
NaOH	Hidróxido de Sódio
POA	Processo oxidativo avançado
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 GERAL .....	12
2.2 ESPECÍFICOS.....	12
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
3.1 CORANTES TÊXTEIS .....	13
3.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO .....	15
3.2.1 Fotocatálise Heterogêna.....	16
3.3 FOTOCATALISADORES.....	18
3.4 CINÉTICA DAS REAÇÕES .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	21
4.1.1 Difração de raios X (XRD) .....	21
4.1.2 Espectroscopia fotoacústica .....	21
4.2 REAGENTES .....	22
4.3 TESTES FOTOCATALITICOS.....	22
4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	24
<b>5. RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	<b>25</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>
<b>ANEXO A - RESULTADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que o desenvolvimento tecnológico combinado com o crescimento populacional e a migração da zona rural para a urbana trouxe desvantagens aos ecossistemas em geral (JARDIM; et al., 2009). Isso levou a um aumento da preocupação sobre a qualidade da água, uma vez que essa é utilizada no abastecimento urbano (SANTANA, 2013), devido a isso a legislação tem se tornado mais rígida (JARDIM, NOGUEIRA; 1997).

A região de indústrias centraliza a maior produção de resíduos que podem causar danos ambientais (JARDIM, NOGUEIRA; 1997), dentre essas é possível destacar a indústria têxtil, uma vez que é grande geradora de efluentes que necessitam de atenção especial devido a alta carga de corantes (KUNZ *et al.*, 02). Kunz (2002) afirma que os corantes além de alterarem a coloração do corpo receptor, alteram os processos biológicos como fotossíntese, podendo ser mutagênicos e cancerígenos.

Em virtude dos efluentes têxteis serem complexos há a necessidade do desenvolvimento de tratamentos adequados para os mesmos, levando em consideração tempo, eficiência, custo, entre outros fatores (KAMIDA et al.; 2005). Tais tratamentos possuem subdivisões como: primário, secundário, terciário e avançado. Frequentemente os tratamentos aplicados pelas indústrias de beneficiamento têxtil são apenas os primários e secundários, que são compreendidos em físico químicos (coagulação, flotação) e biológicos (lodo ativado) (BELTRAME, 2000), neste contexto é possível a utilização de processos oxidativos avançados (POAs).

Segundo Salgado, B.C.B et al; (2009), os POAs são indicados uma vez que eliminam os componentes tóxicos realizando a mineralização dos mesmos, sendo de alta eficiência quando se tratam de corantes aquosos. Dentre esses se encontra a fotocatalise, caracterizada por ser capaz de catalisar reações a partir de sítios redutores e oxidantes provenientes de elétrons excitados por radiação (Azevedo, 2011).

Propõe-se descolorir azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea solar utilizando pentóxido de nióbio como catalisador, a fim de otimizar variáveis como pH, concentração do catalisador e temperatura de calcinação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

- Verificar a descoloração de azul de metileno por fotocatalise heterogênea solar, utilizando o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como catalisador.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento térmico no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em diferentes temperaturas;
- Caracterizar o catalisador calcinado e não calcinado;
- Realizar ensaios em diferentes condições operacionais avaliando a influência da variação do pH, concentração do catalisador no meio e temperatura de calcinação do catalisador;
- Analisar os dados por meio do planejamento de experimentos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CORANTES TÊXTEIS

No que diz respeito ao ramo industrial brasileiro, a indústria têxtil é um dos segmentos mais tradicionais (AZEVEDO, 1997), teve início no Brasil colônia, mas se desenvolveu e consolidou no final do século XIX, atualmente é essencial para a economia do país, por ser um forte empregador e possuir um alto volume de produção e exportação (FUJITA; JORENTE, 2015).

O beneficiamento têxtil é dado por diversas etapas. A princípio sendo divididas em fiação, tecelagem e acabamento (FREITAS, 2002). Porém é sabido que caso não sejam tomados os cuidados corretos a respeito das mesmas, elas podem ser causadoras de degradação ambiental (SANTOS, 1997).

Segundo Clausen e Takashima (2007) a indústria têxtil tem destaque nesse quesito visto que ao utilizar grandes quantidades de água no seu processo produtivo, apresenta um alto volume de efluente, que possui uma coloração acentuada, uma vez que cerca de 20% dos corantes utilizados na etapa de tingimento acabam sendo perdidos para o meio ambiente, tendo em vista que ao final da tintura, há uma fase de lavagem para retirar os corantes não fixados às fibras (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

O tingimento de tecidos é um processo milenar e fundamental para o êxito comercial do setor, no qual as etapas de montagem, fixação e tratamento são consideradas vitais. Devido ao fato da grande exigência do consumidor frente a essa etapa há um alto índice de síntese de corantes para a escala industrial (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Corantes são substâncias orgânicas amplamente utilizadas na indústria têxtil (KUNZ *et al*, 2002), sua molécula é composta pelo grupo cromóforo, que fornece a cor e o grupo funcional, que é incumbido de fazer a ligação com as fibras do tecido (SOARES, 1998).

As fibras do tecido podem ser do tipo natural (que são baseadas em celulose e proteínas) e do tipo sintéticas (sendo viscose, acetato de celulose, poliamida,

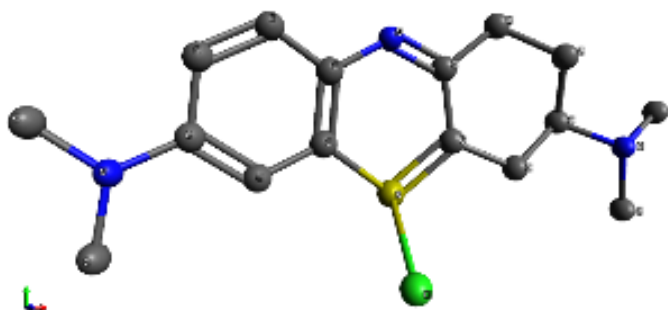
poliéster, acrílico). Baseado nisso, é possível classificar os corantes pelo modo ao qual se ligam as mesmas (GUARANTINI; ZANONI, 2000). Eles são comumente divididos em corantes básicos, ácidos, diretos, mordentes, de enxofre, de cuba, azócius, dispersos e reativos (SOARES, 1998).

Tem-se que os corantes reativos são os mais utilizados mundialmente, devido ao fato de apresentarem grupamentos - N = N -, que, como estão ligados a sistemas aromáticos, promovem maior estabilidade (KUNZ et al. 2002).

Dentre estes se encontra o azul de metileno (AM) (HONORATO et al, 2015), caracterizado por ser catiônico (SAATKAMP, 2016), apresenta grande estabilidade, pois se liga de forma iônica a grupos de cargas opostas (CARDOSO, 2010).

O mesmo possui fórmula molecular de  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (Figura 1) e massa molar de  $319,8 \text{ g.mol}^{-1}$ . Segundo Vadivelan e Kumar (2005), o AM é amplamente utilizado para tingir lãs, papéis, cabelos, algodão, jeans, entre outros. Tais autores também afirmam que apesar de não ser tóxico pode ser prejudicial à saúde, causando danos como náuseas, vômitos, batimentos cardíacos aumentados, entre outros.

Da mesma forma, o azul de metileno pode afetar o meio ambiente se descartado de modo inadequado em lagos e rios, uma vez que ao diminuir a passagem de luz, impede a ação fotossintética, assim alterando a biota aquática, e ocasionando toxicidade crônica e aguda de ecossistemas (HONORATO et al, 2015).



**Figura 1 - Estrutura molecular do AM**

**Átomos cinzas: Carbono**

**Átomos azuis: Nitrogênio**

**Átomo amarelo: enxofre**

**Átomo verde: Cloro**

**Fonte: Autoria própria**

Atualmente a legislação brasileira referente a lançamento de efluentes em corpos hídricos é regido pela CONAMA 357/05 que “Dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”, por essa legislação o efluente não deve alterar as características do corpo receptor. No que diz respeito a coloração, a legislação deixa claro que o ideal para os corpos hídricos é de virtualmente ausente, até no máximo 75 mg PT-CoL (BRASIL, 2005). Em comparação, a legislação do Reino Unido relaciona o valor de  $\text{abs.cm}^{-1}$  aceitável com o comprimento de onda da cor dos efluentes industriais, para um valor de 650 nm (aproximadamente o comprimento de onda do AM (FREITAG, 2013) a  $\text{abs.cm}^{-1}$  admissível é de  $0,028 \text{ abs.cm}^{-1}$  (LUCIDO, 2010).

Levando em consideração os fatores de influencias negativas de corantes em corpos hídricos, bem como a legislação, fica incontestável a necessidade de tratamentos para efluentes industriais têxteis (JORGE, TAVARES, SANTOS; 2015).

Os tratamentos empregados nos efluentes da indústria têxtil são preferencialmente precipitação, coagulação seguida de um tratamento biológico, habitualmente sendo lodo ativado, o que é um processo eficiente, porém, devido ao fato de que a alta absorção de corantes inibe o reaproveitamento do lodo, novas tecnologias vêm sendo estudadas para essa mesma função (KUNZ, 2002). Dentre essas é possível citar osmose, flotação de íons, troca iônica, evaporação, biodegração e processo oxidativo avançado (BABU e GUPTA, 2007; KUNZ; 2002, JARDIM e NOGUEIRA, 1997; LEAL et al, 2012)

### 3.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados em reações que utilizam o radical livre  $\text{OH}^{\cdot}$  como agente oxidante, que podem ser divididas em (foto) catálise homogênea ou heterogênea (PANDOLI, *et al.* 2015), podem ser utilizados para o tratamento de efluentes, além de possuírem alto potencial padrão de redução, muito superior aos demais agentes oxidantes convencionais, degradando uma grande variedade de substâncias orgânicas (ISEKE, 2015), podendo promover

a degradação total dos compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e íons inorgânicos, mostrando-se uma técnica de tratamento promissora (DALPONTE, 2015).

Segundo Andreozzi (1999), as principais vantagens do radical hidroxila no uso de tratamento de efluentes, é que eles são extremamente reativos, atacam grande parte das moléculas orgânicas, possuem baixa seletividade e podem ser produzidos de diversas maneiras, dependendo das especificações de cada método. Além de que sua eficiência pode ser aumentada com o uso de catalisadores (semicondutores) e radiação visível ou ultravioleta (UV).

Barbosa (2014, p. 18 apud GADARBO, 2005; TEIXEIRA; JARDIM, 2004) reforça que em comparação às tecnologias tradicionais, os POAs podem alcançar a completa mineralização dos poluentes e de seus subprodutos; são muito utilizados no tratamento de efluentes para a destruição de compostos resistentes e/ou sua transformação em produtos (bio)degradáveis; pode ser utilizado junto com processos de pré e pós tratamentos; possui elevada cinética de reação; e geralmente melhoram a qualidade organolépticas da água.

### 3.2.1 Fotocatálise Heterogêna

A fotocatálise é baseada na produção de pares de elétrons a partir do fornecimento de radiação capaz de excitar elétrons e criar sítios oxidantes e redutores que podem catalisar reações químicas nos tratamentos de efluentes industriais e espécies contaminantes (AZEVEDO, 2011), sendo reforçado ainda por Moya.

De maneira geral, o processo de geração do radical hidroxila no processo da fotocatálise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador. O semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual do band gap (quantidade mínima de energia requerida para excitar elétrons do semicondutor). Elétrons do semicondutor são promovidos da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Moya (2015, p. 29 apud OPPELÄNDER, 2003)



Na Figura 2 está sendo demonstrados a formação dos sítios oxidantes e redutores.

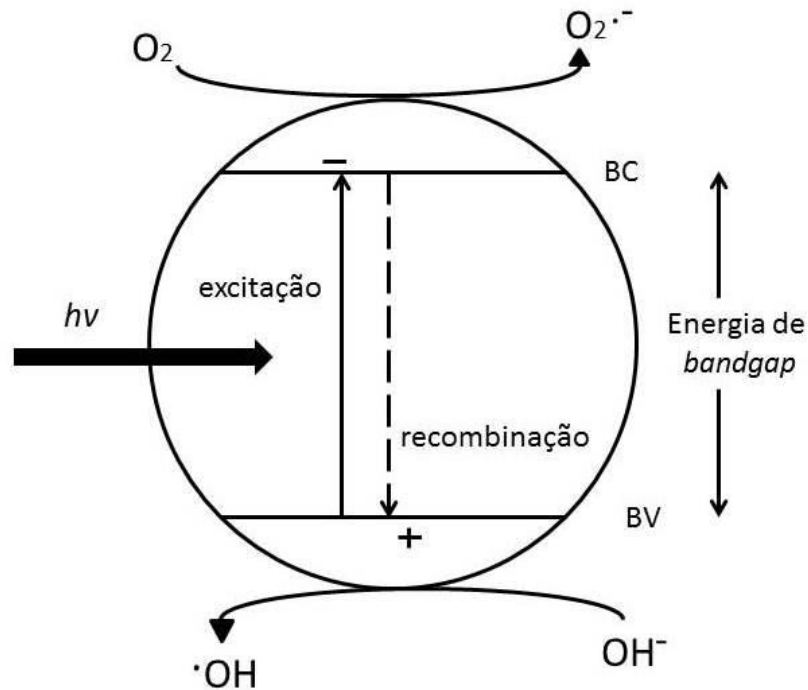


Figura 2 - Esquema ilustrativo de fotocatalise heterogênea  
Adaptado de: Pandolli, 2015

As etapas do processo de fotocatalise podem ser divididas em cinco: difusão dos reagentes para a superfície da partícula do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície; reação na superfície; dessorção dos produtos; e difusão dos produtos na superfície (AZEVEDO, 2011 apud PIRKANNIEMI, 2002).

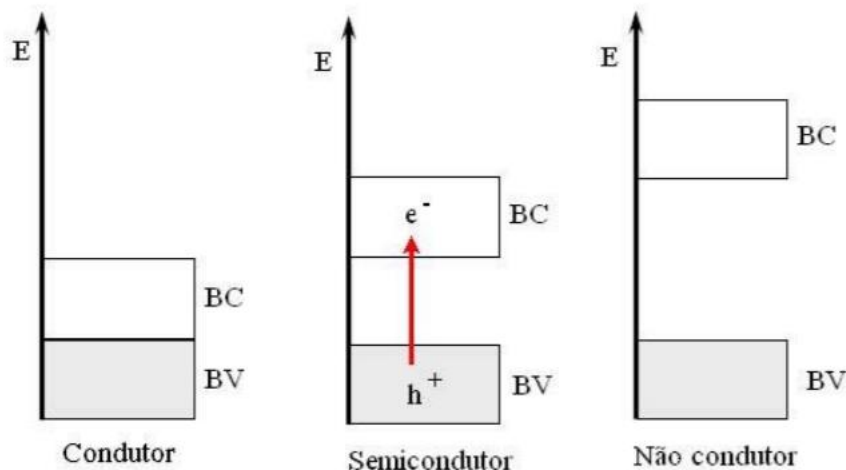
Além disso, Moya (2015) diz que os principais aspectos que influenciam nesse processo são a concentração de compostos inorgânicos, que podem diminuir a velocidade de fotodegradação; concentração do fotocatalisador, que é diretamente proporcional à taxa de reação; concentração inicial do poluente orgânico, devido à competição pelos sítios do catalisador; energia radiante incidente e comprimento de onda, devido ao espectro de absorção do semicondutor. Além de pH, que afeta nas etapas de adsorção e dessorção (ISEKE, 2015); e temperatura devido à degradação térmica (EDUARDO, 2009).

### 3.3 FOTOCATALISADORES

Segundo Fogler (2009) os catalisadores são substâncias que possuem a propriedade de alterar a velocidade de uma reação e não são consumidos no processo.

A aceleração de uma fotorreação por meio de um catalisador é denominada fotocatalise (FERREIRA, 2005), de maneira geral o fotocatalisador é um catalisador em que a ação é desencadeada pela ativação fotônica (HERRMANN, 1999).

Os catalisadores podem ser classificados levando em consideração a condutividade elétrica, sendo divididos em três grupos. Os condutores, que têm os níveis energéticos contínuos e não possuem separação entre a banda de valência e a banda de condução; os semicondutores cujo nível energético entre as bandas é descontínuo, mas em condições adequadas os elétrons podem passar da banda de valência para a banda de condução e assim manifestar condutividade elétrica e, por fim, há o não condutor onde os elétrons não são capazes de mudar da banda de valência para a banda de condução, uma vez que a descontinuidade do nível energético entre as bandas é muito grande (TEIXEIRA; JARDIM 2004).



**Figura 3 – Comparação de níveis energéticos entre condutor, semicondutor e não condutor**  
Fonte: Teixeira e Jardim, 2004

No que diz respeito à fotocatalise os semicondutores são os catalisadores escolhidos, uma vez que são duráveis e tem uma ampla gama de aplicação ambiental (HOFMANN *et al.*,1995). Um desses elementos aplicados em fotocatalise é o semicondutor pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) (BRAG, 2007).

O nióbio (Nb) é o elemento 41 da tabela periódica, portanto é um metal de transição, foi descoberto em 1801 (BOLZON, 2007), é pouco abundante na crosta terrestre, sendo geralmente encontrado junto com o tântalo. Os maiores produtores deste elemento encontram-se no Brasil, mais especificamente nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás (DNPM, 2017). O Nb é aplicado desde a siderurgia até setores tecnológicos (DNPM, 2012), como na fabricação de filamentos, capacitores, utilização em materiais intermetálicos, entre outros (BOLZON, 2007).

O pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) é o óxido mais estável do nióbio, por ser um semicondutor é empregado com frequência em processos catalíticos ácidos (BRAGA, 2007).

O  $Nb_2O_5$  possui um band gap de 3,1 a 4,0 eV. Como características físicas é sólido branco, não é solúvel em água e possui estabilidade se exposto ao ar, além de dispor de uma alta absorção energética quando exposto a luz ultravioleta. (LOPES *et al.*2015).

Uma vez que as atividades catalíticas são funções de variáveis como área de superfície, morfologia, estrutura cristalina, tamanho de partículas (GALLO, 2018) o pentóxido de nióbio é uma substância promissora nesta área considerando que ele dispõe de propriedades como alta atividade catalítica (BOLZON, 2007).

As estruturas cristalinas do pentóxido de nióbio surgem quando o mesmo é submetido a tratamento térmico, tratando-se de um elemento polimorfo (BRAGA, 2007).

### 3.4 CINÉTICA DAS REAÇÕES

Teixeira e Jardim (2004) afirmam que a cinética de degradação fotocatalítica da maioria dos compostos orgânicos segue à cinética de primeira ordem. E segundo Isecke (2015) a cinética de cada reação depende da facilidade em que o composto

será oxidado e o quanto será adsorvido na superfície do catalisador; deve se atentar quanto à concentração do reagente, pois esse absorve a radiação UV e pode cobrir a superfície do catalisador, impedindo a radiação de chegar à superfície catalítica. Ainda de acordo com o mesmo autor, a cinética desse processo oxidativo pode ser avaliada pelo método diferencial.

Segundo Souza *et al.* (2011) a descoloração fotocatalítica de corantes em solução aquosa é dada pelo modelo abaixo (Equação 1), na qual C é a concentração depois de um tempo t, C<sub>0</sub> é a concentração inicial do catalisador e k é a constante cinética de primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$$

*Equação 1*

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Difração de raios X (XRD)

O equipamento utilizado nesta técnica de caracterização foi um difratômetro D8 Advance (Bruker), com  $\theta$  inicial de 5 e  $\theta$  final de 80, degrau de 0,018 e 0,59s por etapa. Os padrões obtidos foram então comparados com os cartões de dados de difração do Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

#### 4.1.2 Espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica, também conhecida como *band gap*, é uma análise que permite determinar a energia mínima necessária para excitação do elétron no fotocatalisador. Para a análise foi utilizada a condição de 20 Hz de frequência de modulação e registrados entre 220 e 270 nm, sendo os espectros normalizados com amostra de carvão. A energia de band gap foi então calculada por meio da equação 3.

$$\lambda = \frac{h_c}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad \text{Equação 3}$$

## 4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram água ultra pura, com resistividade 18 M $\Omega$ .cm, purificada pelo purificador (Master All 2000, Gehaka), soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos em concentração 0,1 molar, pentóxido de nióbio como catalisador calcinado a diferentes temperaturas e azul de metileno.

## 4.3 TESTES FOTOCATALITICOS

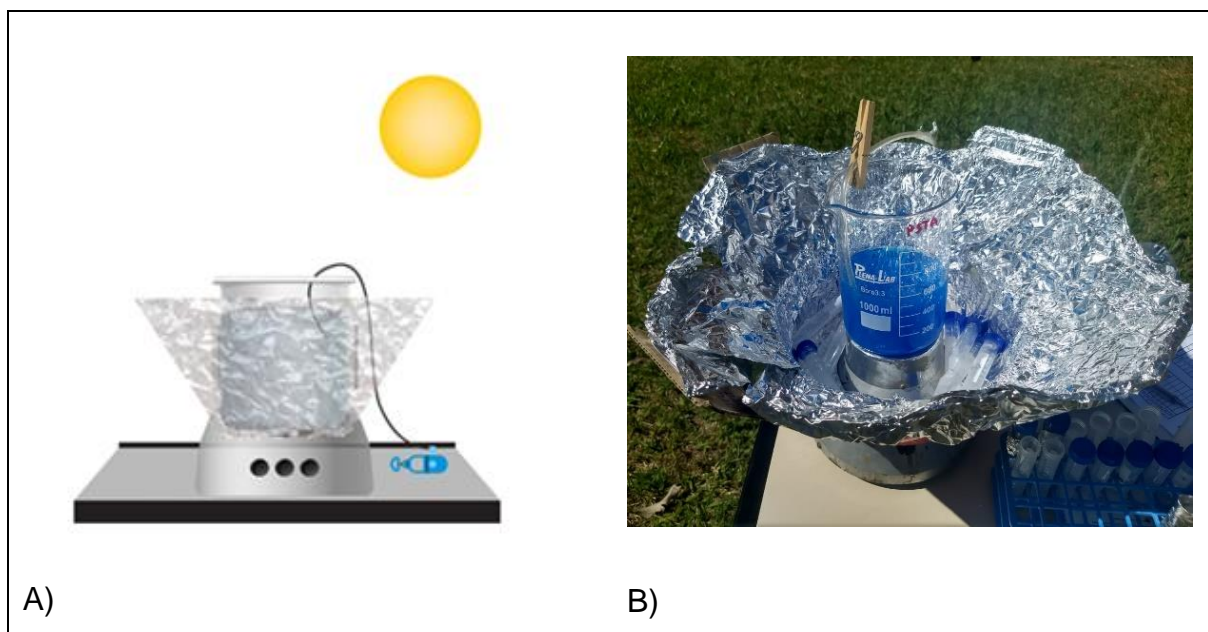
Preparou-se 500 mL da solução estoque de azul de metileno a 500 mg.L<sup>-1</sup> que serviu de base para o preparo das demais soluções. Para cada experimento a solução estoque foi diluída para 10 mg.L<sup>-1</sup> e o pH foi ajustado de acordo com o arranjo experimental com as soluções de NaOH ou HCl.

Tabela 1 - Arranjo Experimental

Experimento	pH	Variável Codificada	Temperatura de calcinação (°C)	Variável Codificada	Concentração do catalisador (g.L <sup>-1</sup> )	Variável Codificada
1	3	-1	500	-1	0,75	-1
2	3	-1	500	-1	1,25	+1
3	3	-1	820	+1	0,75	-1
4	3	-1	820	+1	1,25	+1
5	8	+1	500	-1	0,75	-1
6	8	+1	500	-1	1,25	+1
7	8	+1	820	+1	0,75	+1
8	8	+1	820	+1	1,25	+1
9	1,3	- $\alpha$	660	0	1,00	0
10	9,7	+ $\alpha$	660	0	1,00	0
11	5,5	0	391	- $\alpha$	1,00	0
12	5,5	0	929	+ $\alpha$	1,00	0
13	5,5	0	660	0	0,58	- $\alpha$
14	5,5	0	660	0	1,42	+ $\alpha$
15	5,5	0	660	0	1,00	0
16	5,5	0	660	0	1,00	0

Fonte: Autoria própria (2019)

A solução foi despejada em um béquer de 500 mL, posicionado no centro de um potenciador de radiação juntamente com o agitador magnético e retirou-se o ponto inicial com o auxílio de uma pipeta (aproximadamente 5 mL). Em seguida adicionou-se o catalisador e iniciou-se o bombeamento de ar e a agitação em sistema batelada, como na Figura 4:



**Figura 4 - Reator com o potenciador de radiação A) Esquema do Sistema Fotocatalítico; B) Implementação e operação do Sistema Fotocatalítico.**  
Fonte: (A) Almeida et al. (2019) (B) Autoria própria (2018)

Foram retiradas amostras nos seguintes tempos após o início da reação: 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120 e 150 minutos. E simultaneamente mediu-se a radiação com o radiômetro em três pontos distintos próximos ao béquer e calculou-se a média da radiação, a radiação foi uma variável não controlada que foi medida devido ao fato que os experimentos não foram todos realizados no mesmo dia e horário, sendo assim utilizou a radiação como parâmetro de equivalência.

Todas as amostras retiradas foram centrifugadas por 4 minutos na velocidade de 4000 rpm. Em seguida, foram retiradas alíquotas das amostras e utilizou-se o Uv-vis para obter-se a absorvância no comprimento de onda de 664 nm.

#### 4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO

O comprimento de onda de maior absorção do azul de metileno no Uv-vis é 664 nm em solução aquosa. Utilizando-se do método fotométrico determinou-se a absorvância para as seguintes concentrações, de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2 - Curva de calibração

<b>Concentração do corante (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Absorbância</b>
1	0,178
3	0,604
5	1,019
7	1,411
10	1,995
12	2,348

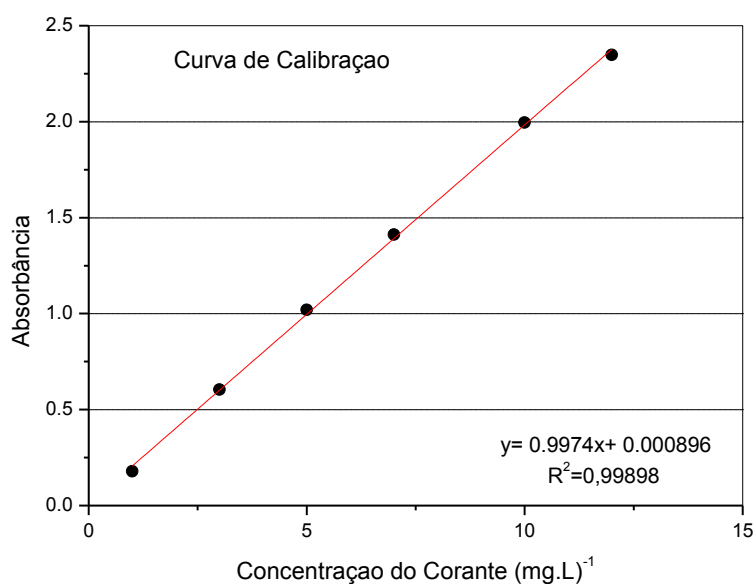
Fonte: Autoria própria (2019)



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Construiu-se o Gráfico 1, mostrando a concentração do corante versus a absorbância.

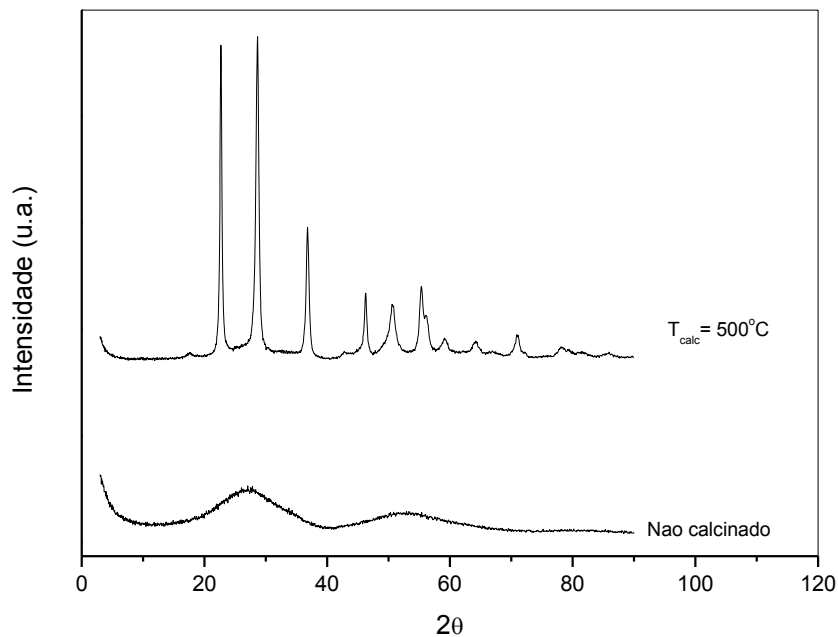


**Gráfico 1 - Curva de calibração**  
Fonte: Autoria própria (2019)

Pelo coeficiente de determinação do gráfico ( $R^2 = 0,99898$ ) observou-se que existe uma boa qualidade no ajuste linear do gráfico (absorbância e concentração do corante). Desta forma, por meio da equação da reta é possível determinar a concentração do corante ao longo da descoloração.

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO

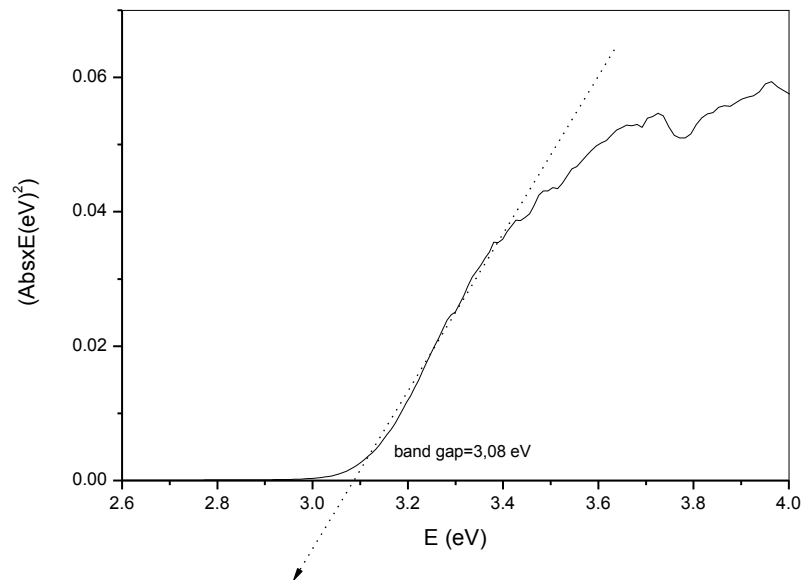
A Figura 5, indica os difratogramas obtidos com a difração de raios-X realizada nos catalisadores  $Nb_2O_5$  sem calcinar e calcinado a  $500^\circ C$ .



**Figura 5 - DRX dos catalisadores não calcinados e calcinado a 500°C**  
**Fonte: A autoria própria**

Observou-se que o catalisador não calcinado tem uma estrutura amorfa (não cristalina). Para o catalisador calcinado a 500°C a mudança de estrutura (cristalina) é verificada a 500°C. De acordo com Fidelis et al. (2019), que estudou catalisadores a base de nióbio ( $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ ) indicou que catalisadores calcinados a 400°C tem uma estrutura não cristalina (amorfa), sendo que após esta temperatura foram encontradas estruturas cristalinas.

O resultado da espectroscopia fotoacústica para o catalisador calcinado a 773K, indicou um *band gap* de 3,08 eV, como pode ser observado na Figura 6.



**Figura 6 - Resultado da espectroscopia fotoacústica para o catalisador calcinado a 500°C**  
**Fonte: Autoria própria**

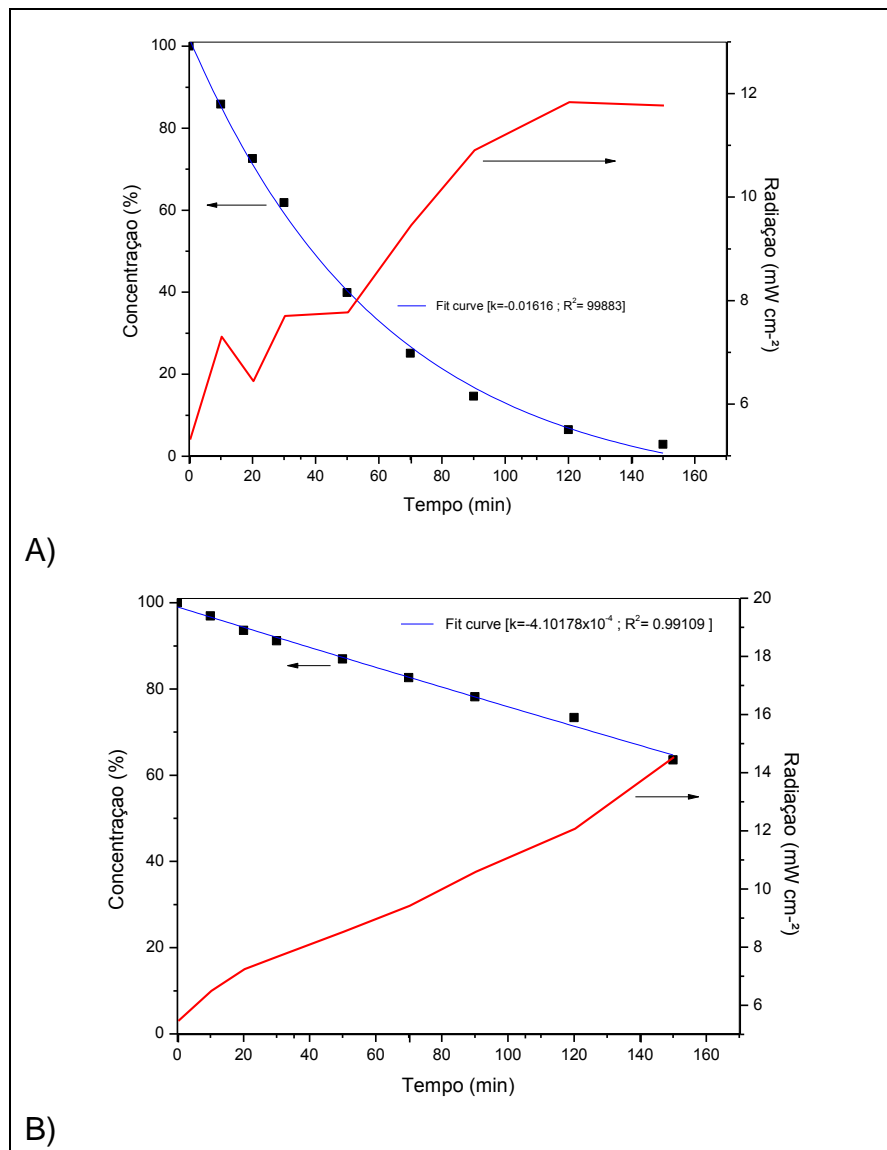
O band gap encontrado na literatura para o  $Nb_2O_5$  não calcinado é entre 3,1 e 4,0 eV (LOPES, 2015). As variações de tempo e temperatura e a natureza dos precursores asseguram uma alta complexidade estrutural a este óxido. Existe uma tendência de que quanto maior a temperatura de calcinação, menor o *band gap*. Desta forma, podemos dizer que a calcinação tem a tendência de melhorar a atividade catalítica. Isto se deve ao fato que, quanto menor o *band gap*, menor a energia necessária para o elétron ir da banda de valência para a banda de condução.

### 5.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS – RADIAÇÃO SOLAR

#### 5.3.1 Influência do pH

O gráfico 2 indica os resultados obtidos na descoloração do azul de metileno, utilizando o catalisador calcinado a 500°C e uma concentração de  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ . Desta

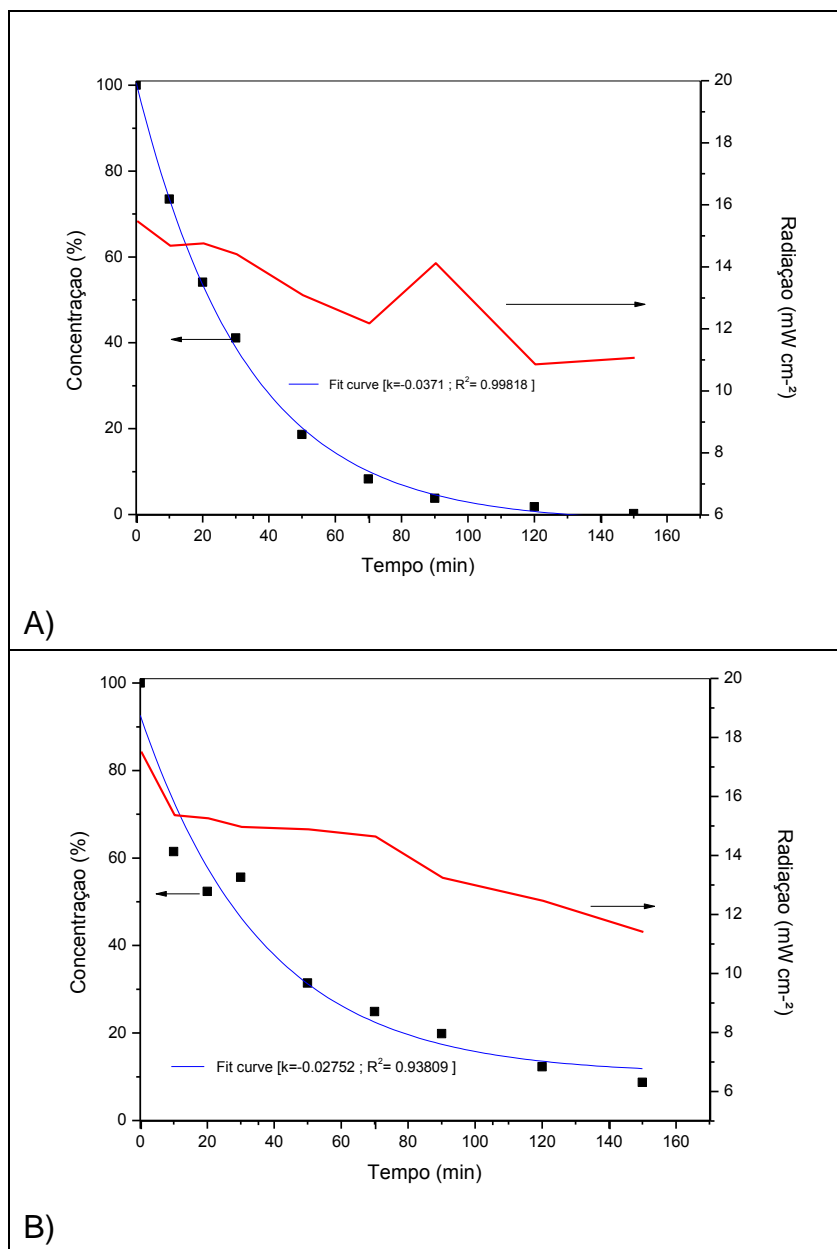
forma a mudança ocorreu no pH ácido e básico (3 e 8) e a variação da radiação solar durante o ensaio, que é uma variável não controlada. Observou-se que, mesmo com uma radiação incidente em maior nível no final da reação (14,54 mW cm<sup>-2</sup>), o pH 8 não favoreceu uma descoloração total do azul de metileno. Por outro lado, observou-se esse resultado em pH 3, sendo também a cinética da reação favorecida.



**Gráfico 2 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente para concentração de 0,75 g.L<sup>-1</sup> de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**  
**Fonte: Autoria própria (2019)**

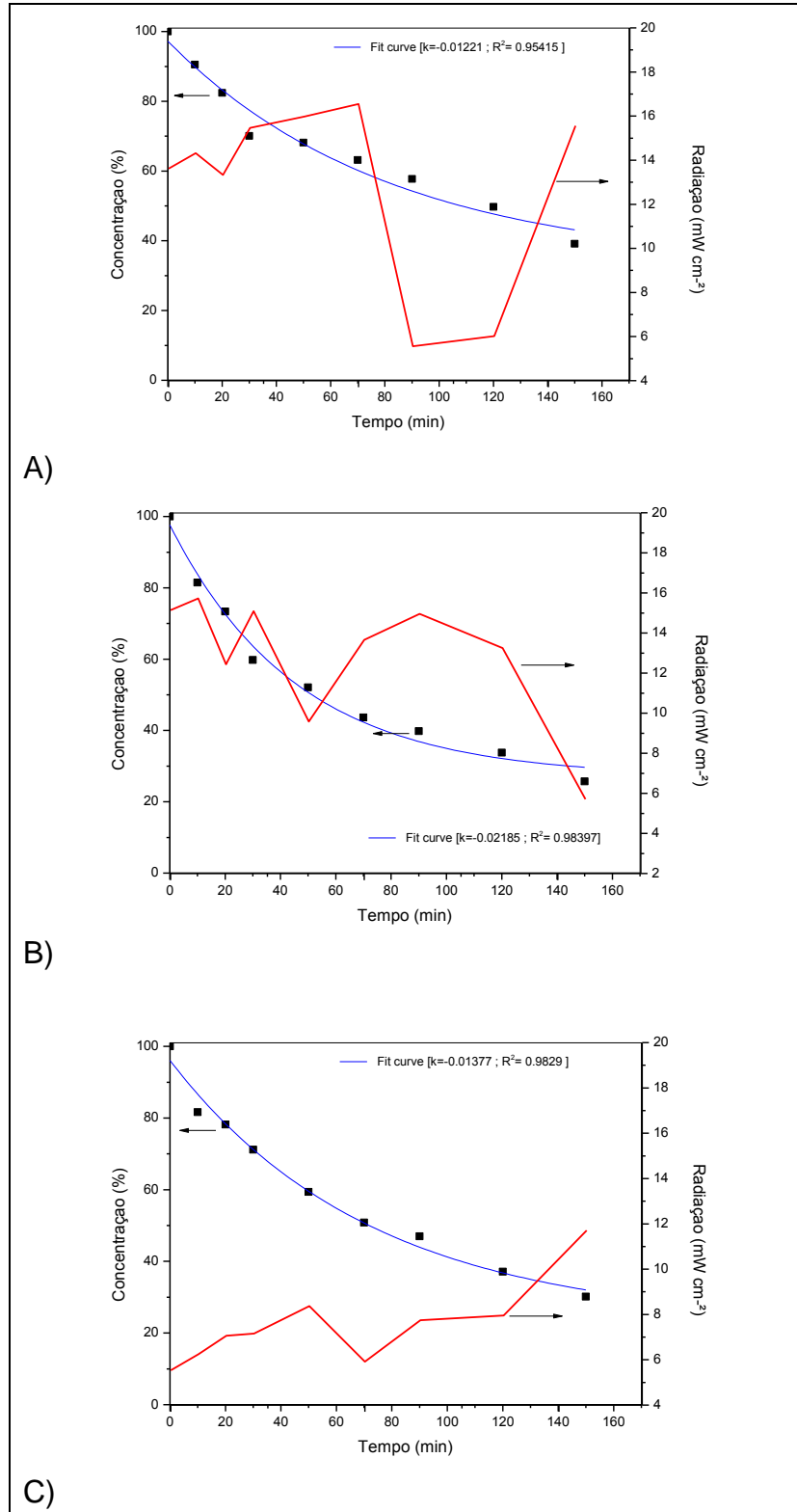
Resultados do Gráfico 3, também para o pH 3 e 8, com um aumento da concentração de catalisador (1,0 g.l<sup>-1</sup>), indicaram um processo foi mais eficiente em

pH 8 em comparação com a concentração de catalisador  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ . Observou-se um aumento na velocidade da reação e o percentual de descoloração. Em pH 3 ocorreu a descoloração total do azul de metileno e um aumento de velocidade na reação em comparação com a concentração de catalisador  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ .



**Gráfico 3 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente para concentração de  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**   
**Fonte: Autoria própria (2019)**

Analisando resultados obtidos para os valores de pH 1,3; 5,5 e 9,7 observou-se que para o menor pH (1,3) o processo não foi favorecido, sendo obtida uma descoloração aproximada de 62%. Para os valores de pH 5,5 e 9,7 observou-se uma descoloração por volta de 75 e 70%, respectivamente, como mostra o Gráfico 4.

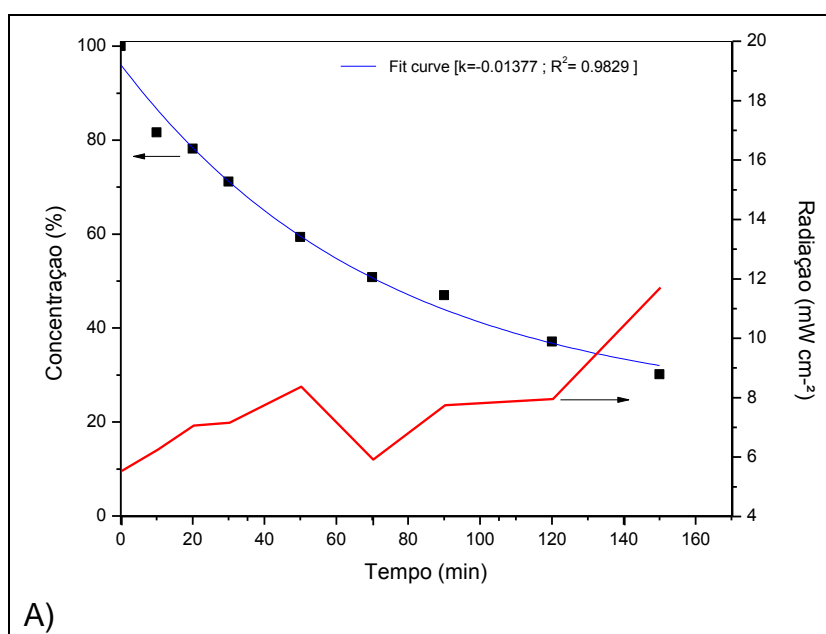


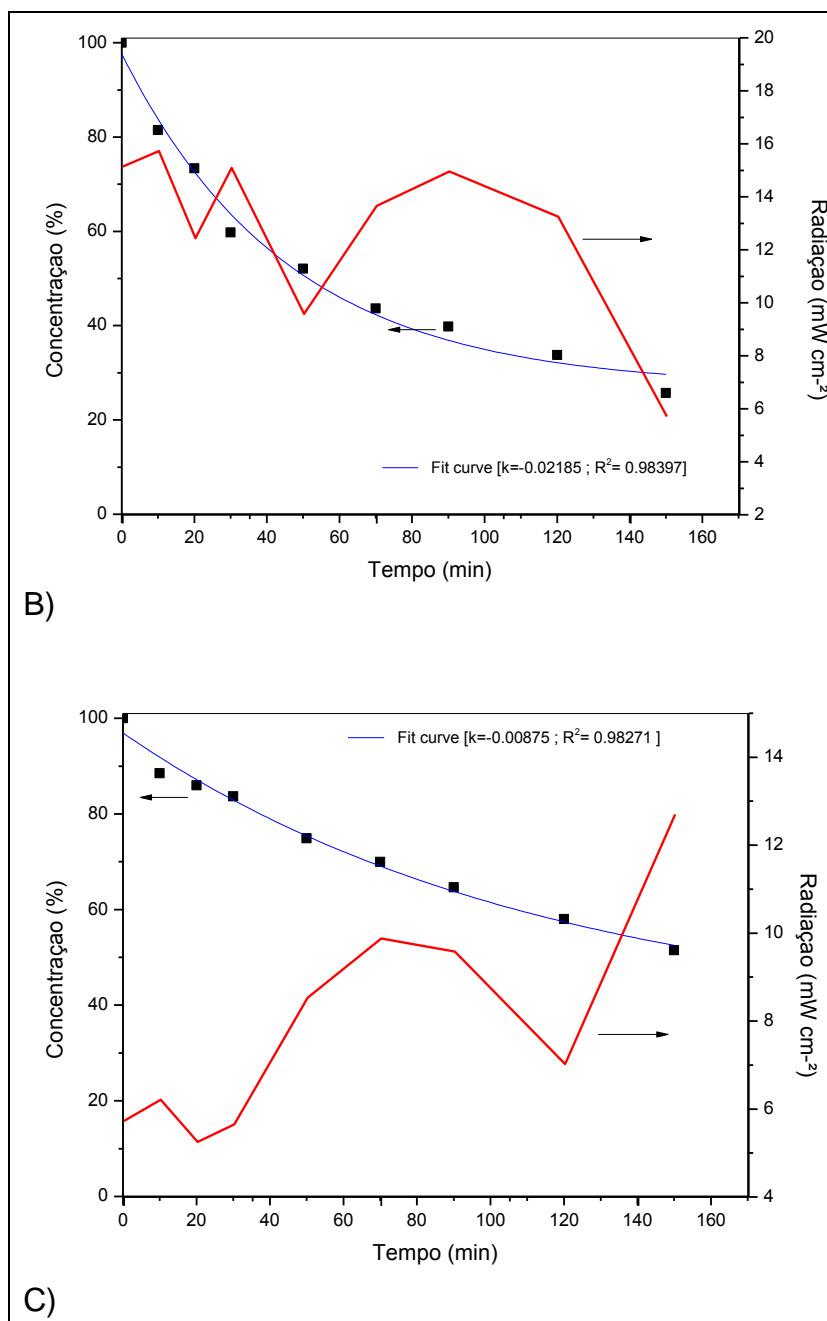
**Gráfico 4 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Calcinado a 500 °C, Concentração 1,00 g.L<sup>-1</sup> A) pH=1,3 B) pH=5,5 e C) pH= 9,7]  
Fonte: Autoria própria (2019)**

Pode-se dizer que o pH em uma faixa de 3 a 5,5 pode favorecer a descoloração do azul de metileno. Guillard et al. (2003), realizaram experiências em três valores de pH: 3, 6 e 9, em diferentes corantes. Para todos os corantes, exceto para o corante *Orange G*, o aumento do pH favorece sua descoloração. Um estudo de sua adsorção indicou um comportamento entre adsorção e descoloração, sugerindo que o pH na fotocatalise se deve à quantidade de corante adsorvido na superfície do catalisador (TiO<sub>2</sub>).

### 5.3.2 Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador

Os catalisadores foram calcinados em diferentes temperaturas, com intuito de verificar se a estrutura do catalisador pode influenciar diretamente na descoloração do azul de metileno. Como mencionado anteriormente, o catalisador calcinado abaixo de 400°C tem uma estrutura não cristalina, o que pode afetar o processo. O gráfico 5A, 5B, 5C, para as temperaturas de calcinação do catalisador 391°C, 660°C e 929°C, respectivamente.





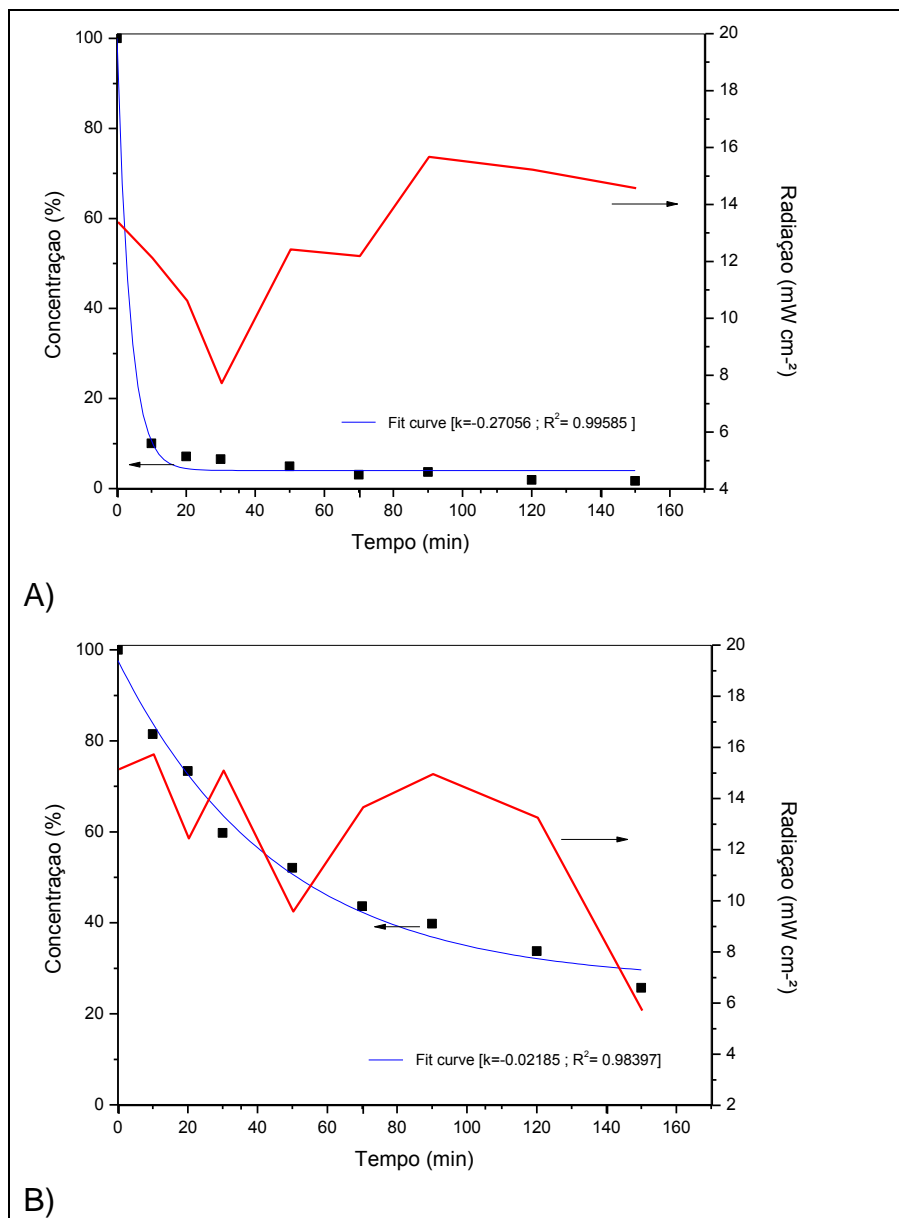
**Gráfico 5 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Concentração 1,00 g.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 e temperaturas de Calcinação A) 391 °C B) 660 °C e C) 929 °C]  
Fonte: Autoria própria (2019)**

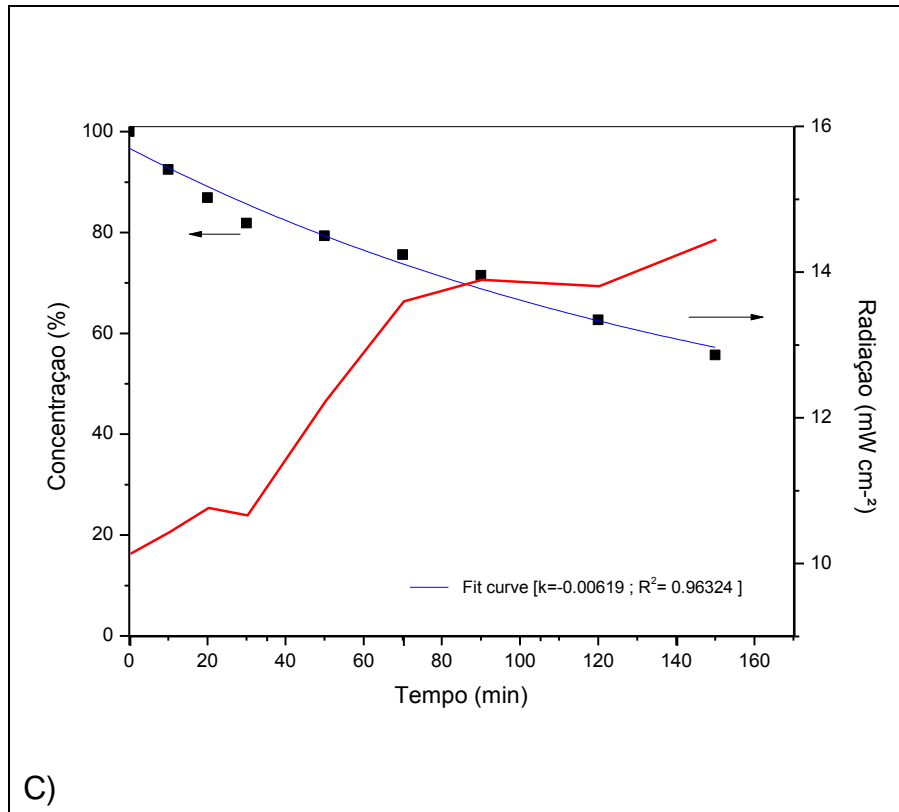
Os resultados indicaram que o catalisador calcinado a 660°C obteve o melhor resultado, uma descoloração de aproximadamente 75%. Sendo que o catalisador calcinado a 391°C apresentou uma descoloração de 70%. Contudo, para o catalisador calcinado a 929°, os resultados foram de uma descoloração em torno de 50%.



### 5.3.3 Influência da Concentração de Catalisador

Uma faixa de 0,58 - 1,42 g.L<sup>-1</sup> da concentração de catalisador na solução aquosa de azul de metileno foi usada para verificar a influência da massa do catalisador na descoloração do corante com temperatura de calcinação de 660°C e pH de 5,5. O gráfico 6 com as concentrações de catalisador de A) 0,58 g.L<sup>-1</sup>, B) 1,00 g.L<sup>-1</sup> e C) 1,42 g.L<sup>-1</sup> apresenta esses resultados.





C)

Gráfico 6 - Descoloração do azul de metileno e Radiação solar Incidente [Catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 660 °C pH=5,5 , com Concentrações A) 0,58 g.L<sup>-1</sup> B) 1,00 g.L<sup>-1</sup> e C) 1,42 g.L<sup>-1</sup>]. Fonte: A autoria própria (2019)

Observa-se, como tendência que quanto maior a quantidade de catalisador, menor a descoloração de azul de metileno em função do tempo. Sendo que ocorreu a descoloração na seguinte ordem: 0,58 g.L<sup>-1</sup>(100%) > 1,00 g.L<sup>-1</sup> (75%) > 1,42 g.L<sup>-1</sup> (45%). Soares et al. (2018) indicou em seu estudo que a maior concentração de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) não resultou em uma maior eficiência, devido ao efeito da turbidez sobre a solução, que interfere com a penetração de radiação na solução, apresentando uma diminuição no processo de descoloração fotocatalítica. Possivelmente, o aumento da concentração pode ter bloqueado a radiação solar no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, assim como no TiO<sub>2</sub>.

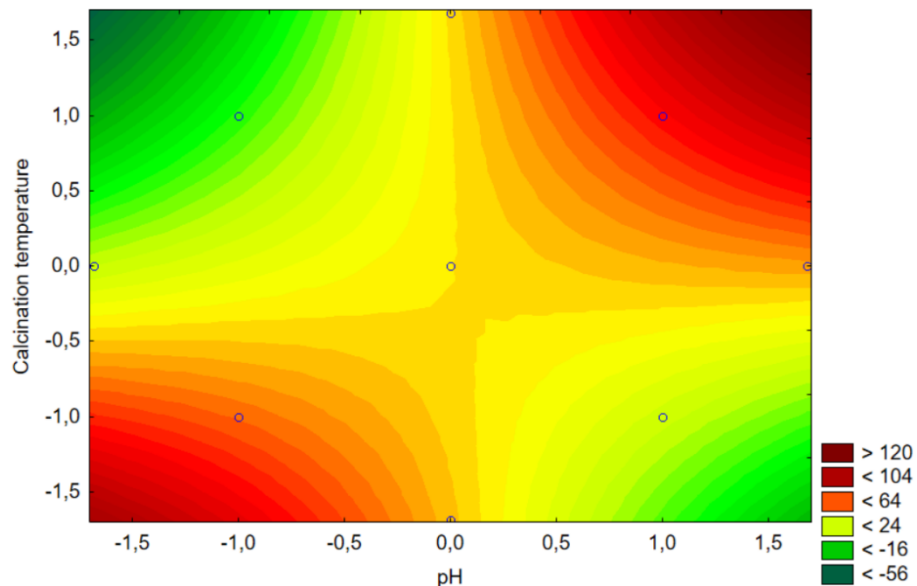
#### 5.3.4 Planejamento Experimental e Otimização

Os efeitos dos parâmetros pH, temperatura de calcinação e concentração de catalisador na descoloração do azul de metileno, foram investigadas. A resposta definida para o planejamento foi no percentual de concentração do azul de metileno em 50 minutos de reação. Este tempo de reação foi estabelecido devido nem toda a coloração ter sido removida, em 150 minutos muitos resultados seriam nulos, o que dificultaria uma conclusão. No Anexo 1 foram inseridos todos resultados obtidos nos ensaios experimentais.

Tabela 3 - Descoloração do Azul de Metileno

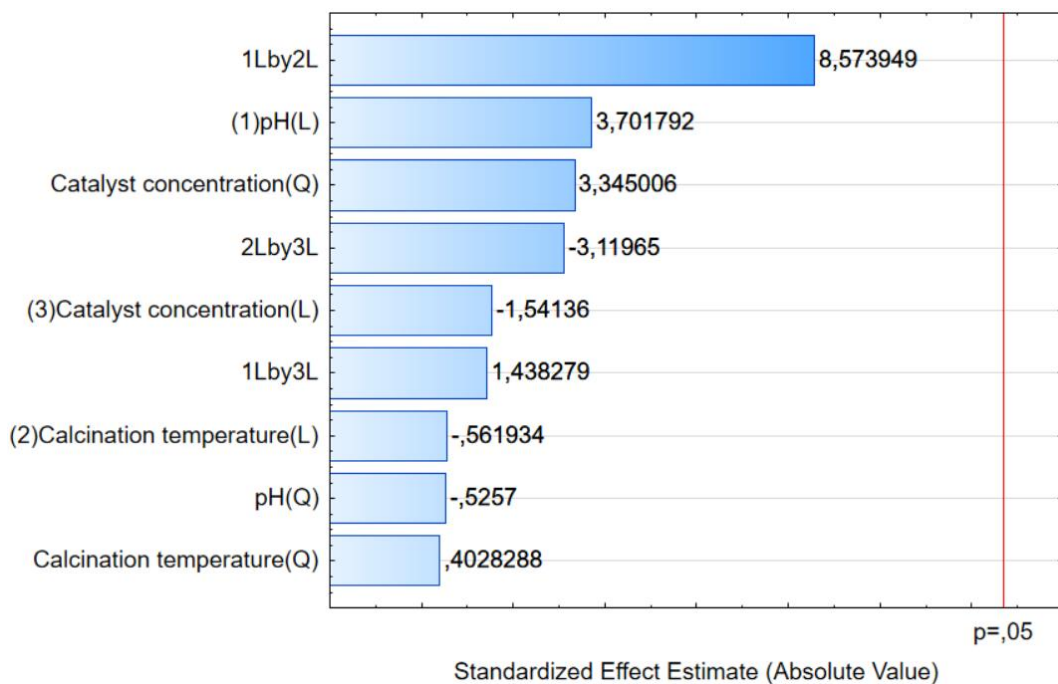
<b>Experimento</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	<b>Concentração do catalisador (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>C/Co (%) (50 min de reação)</b>
1	3	500	0,75	39,937
2	3	500	1,25	18,644
3	3	820	0,75	81,220
4	3	820	1,25	84,554
5	8	500	0,75	86,989
6	8	500	1,25	31,430
7	8	820	0,75	1,806
8	8	820	1,25	2,238
9	1,3	660	1,00	81,890
10	9,7	660	1,00	68,157
11	5,5	391	1,00	59,364
12	5,5	929	1,00	74,916
13	5,5	660	0,58	4,959
14	5,5	660	1,42	79,361
15	5,5	660	1,00	52,065
16	5,5	660	1,00	64,986

Fonte: Autoria própria (2019)



**Figura 7 - Superfície de contorno**  
**Fonte: Autoria própria (2019)**

Observou-se na superfície de contorno que quanto menor o pH, mais eficiente a descoloração do azul de metileno. Essa mesma tendência foi observada para a temperatura de calcinação do catalisador.



**Figura 8 - Gráfico de pareto**  
**Fonte: Autoria própria (2019)**

Os resultados obtidos no gráfico de pareto (Fig. 8) indicam que as variáveis estudadas não são significativas na descoloração do corante do azul de metileno, assim como a interação entre os dois fatores.

## 6 CONCLUSÃO

Podemos concluir que ocorre uma modificação na estrutura do semicondutor (nióbio) após o tratamento térmico (calcinação). Sendo que a estrutura para o catalisador se apresenta amorfa e após a calcinação cristalina. Além disso, com a mudança estrutural, ocorre também uma mudança no *band gap* dos catalisadores, que afeta diretamente na reação catalítica. Verificou-se isso, nas diferenças dos resultados para as mesmas condições, com catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

Referente à influência do pH, aumento não ocasiona uma melhora na descoloração do azul de metileno. Existe um ponto ótimo, nos resultados experimentais o pH 1,3 e o pH 9,7 não obtiveram resultados tão bons quanto o pH 5,5.

Possivelmente devido à adsorção do corante na superfície catalítica a concentração do corante, seguiu uma tendência, quanto maior a quantidade de catalisador no meio menor a descoloração, isto devido a turbidez.

O planejamento de experimentos indicou que quanto maior a temperatura de calcinação do catalisador, melhor o desempenho na descoloração do azul de metileno. Ao contrário do pH, que quanto menor, maior a descoloração.

Ressalta-se que a radiação solar mesmo com variações durante o processo, e sendo uma variável não controlável, foi eficiente na descoloração do azul de metileno.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. L. de S. e. **TRATAMENTO DE MEIOS COLORIDOS: ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO SOBRE CARVÃO ATIVADO E ARGILA VIRGEM**. 2016. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

ALMEIDA, L.N.B.; et al. Caffeine degradation using ZnO and Ag/ZnO under UV and solar radiation, *Desalination and Water Treatment*, **1-10**, 2019

ANDREOZZI, R.; et al. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*. v. 53, p. 51-59, 1999.

AZEVEDO, M. G. C. O. **Estudo da potencialidade de aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de 17 $\alpha$  - etinilestradiol em água**. 2011. Dissertação de Mestrado – Pró-Reitoria de Pós Graduação e Pesquisa, Universidade Estadual de Paraíba. Campina Grande, 2011.

BABU, B. V.; GUPTA, S.. Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies. *Adsorption*, [s.l.], v. 14, n. 1, p.85-92, 4 out. 2007. Springer Science and Business Media LLC.

BARBOSA, D. L. **Aplicação de catalisadores à base de nióbio na fotocatalise visando a degradação de corantes de indústria têxtil**. 2014. Monografia – Engenharia Química, Centro Universitário de Patos de Minas. Patos de Minas, 2014.

BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BISPO JUNIOR, N.J. de O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO<sub>2</sub> imobilizado**. Dissertação de Mestrado de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 88p, 2005.

BOLZON, Lucas Bomfim. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina**. 2007.

BRAGA, Valdeilson Souza. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Pentóxido de Nióbio e Óxido de Cobre (II) Aplicados em Reações de Esterificação e Transesterificação**. 2007. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química - Laboratório de Catálise, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

**BRASIL**. Decreto nº357, de 17 de março de 2005. Regulamenta o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 8, p.1896-1899, 2007. FapUNIFESP (SciELO).

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com tio<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato**. 2015. 94 f. Dissertação (Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Anuário Brasileiro de Minerais**. Brasília. 2017.

EDUARDO, E. J. **Estudo de degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol**. 2009. Dissertação – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.



FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise Heterogênea com  $TiO_2$  Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2009. 853 p. + CD-ROM ISBN 8521613156. cap. 10. 521p.

FREITAG, Juliana Alves. **ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NA RAMA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta crantz*)**. 2013. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

GABARDO FILHO, Helio. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. 2005. 184p Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267147>.

GALLO, Inara Fernanda Lage. **Preparação e Caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, fev. 2000. FapUNIFESP (SciELO).

GUILARD, Chantal; LACHHEB, Hinda; HOUAS, Ammar; KSIBI, Mohamed; ELIMAME, Elaloui; HERRMANN, Jean-Marie. **Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by  $TiO_2$  comparison of the efficiency of powder and supported  $TiO_2$** . Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v.153, n1, p 27-36. Year 2003.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 53, n. 1, p.115-129, 15 out. 1999. Elsevier BV.

HONORATO, A. C; *et al.* Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.705-710, jul. 2015. FapUNIFESP (SciELO).

HOUAS, *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.145-157, 4 maio 2001. Elsevier BV.

ISEKE, B. G. **Degradação de Etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV**. 2015. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação Stricto Sensu em Engenharia do Meio Ambiente, Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2015.

I. R. JORGE, F. P. TAVARES, K. G. SANTOS. **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR**. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP). São Carlos. 2015.

JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; ANDRADE, Juliano de Almeida; QUEIROZ, Sonia Claudia do Nascimento de. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.996-1012, abr. 09.

KAMIDA, Hélio Mitoshi *et al.* Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 4, p.629-632, ago. 2005. FapUNIFESP (SciELO).

KUNZ, A.; *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002. FapUNIFESP (SciELO).

LEAL, Paulo Vitor Brandão *et al.* Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal Of Biotechnology And Biodiversity**. Gurupi, p. 166-171. nov. 2012

LOPES, O. F.; *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>5</sub>O<sub>2</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova**, São Paulo, v.38, n.1, p.106-117, out. 2015.

LUCIDO, Gil Leonardo Aliprandi. **Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de Cor em Efluentes Têxteis**. 2010. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Faculdade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010

Michel Z. F.; *et al.* **Catalysts** 2019, 9, 343; doi:10.3390/catal9040343

MOYA, M. T. M. **Estudo dos catalisadores TiO<sub>2</sub> P25 e TiO<sub>2</sub> Kronos ativados por luz solar para degradação de atrazina por meio de fotocatalise heterogênea**. 2015. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998. FapUNIFESP (SciELO).

PANDOLI, O.; *et al.* Prototipagem de Microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Química Nova**. Rio de Janeiro (RJ), v. 38, n. 6, p. 859-863, mar. 2015.

SALGADO, Bruno César Barroso *et al.* **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**. *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2009, vol.14, n.1, pp.1-8.

SANTANA, Joyce da Silva. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós - Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em:  
<[http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13822/1/2013\\_JoyceSilvaSantana.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13822/1/2013_JoyceSilvaSantana.pdf)>. Acesso em: 28 maio 2018.

SANTOS, S. Impacto ambiental causado pela indústria têxtil. **UFSC-Engenharia de Produção e Sistemas-PPGEP-Centro Tecnológico-Trindade-Florianópolis, SC**, 1997.

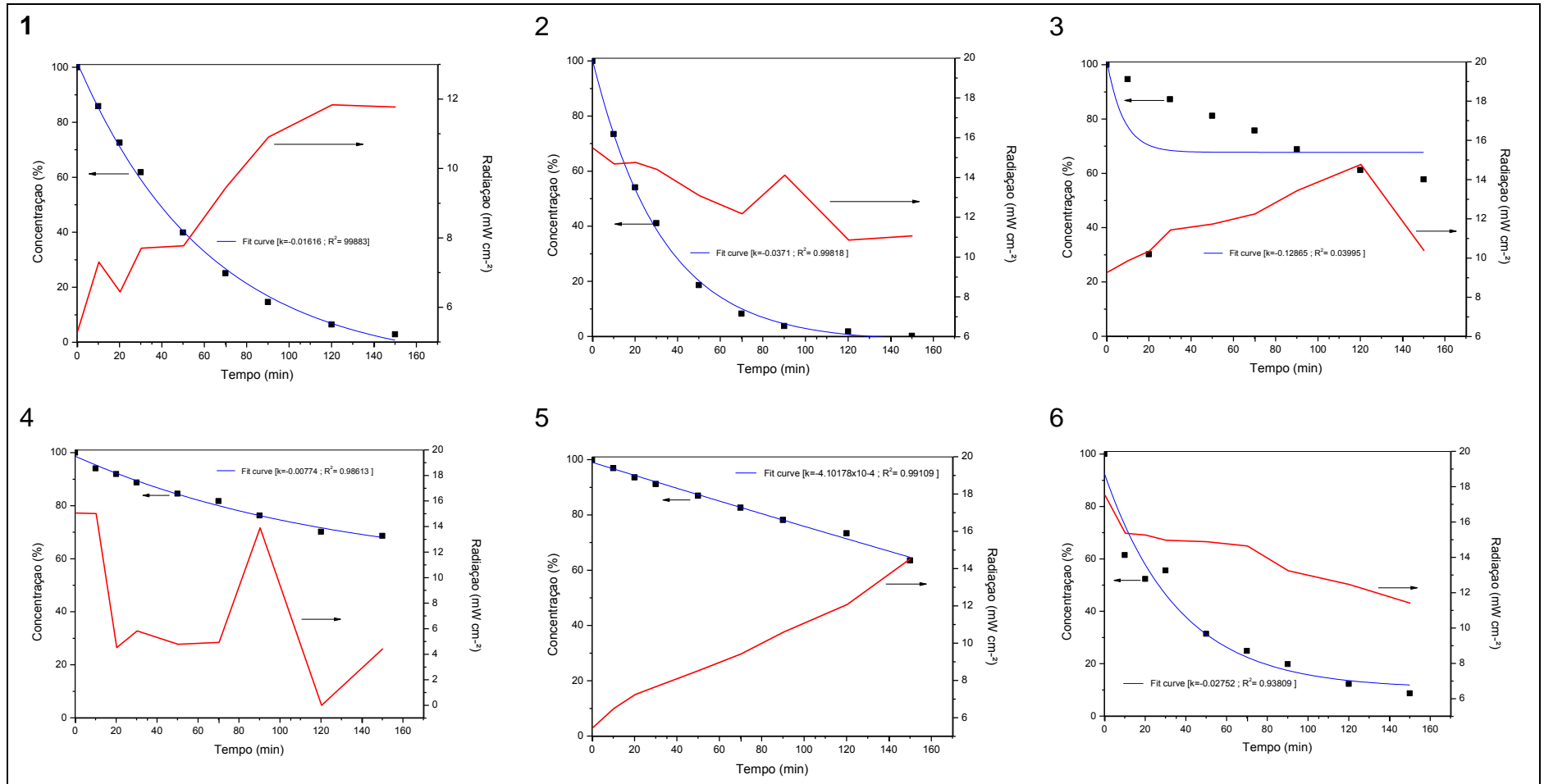
SOARES, J. L. **REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO MINERAL ATIVADO COM ALTO TEOR DE CINZAS**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998

SOUZA, M.c.p. et al. PHOTOCATALYTIC DISCOLORATION OF REACTIVE BLUE 5 G DYE IN THE PRESENCE OF MIXED OXIDES AND WITH THE ADDITION OF IRON AND SILVER. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**. São Paulo, p. 00-00. maio 2018.

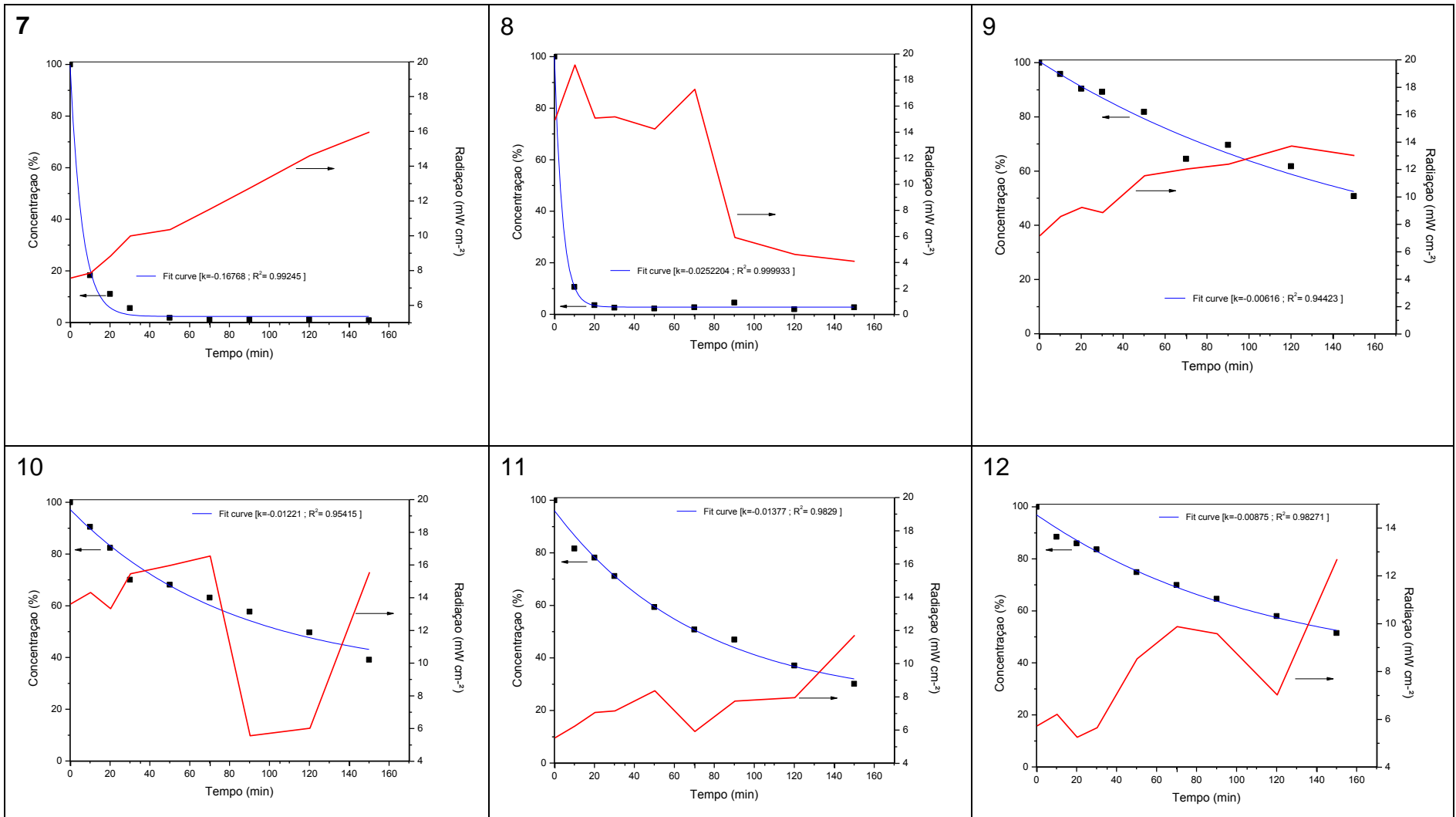
TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados: Conceito teóricos**. Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2018.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 286, n. 1, p.90-100, jun. 2005. Elsevier BV.

## ANEXO A - Resultados obtidos dos ensaios experimentais

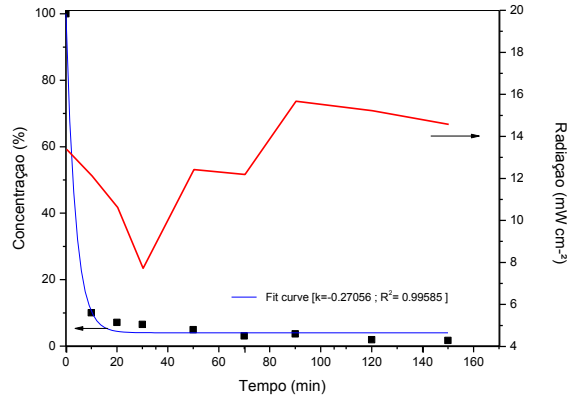


\*Condições operacionais conforme Tabela 1

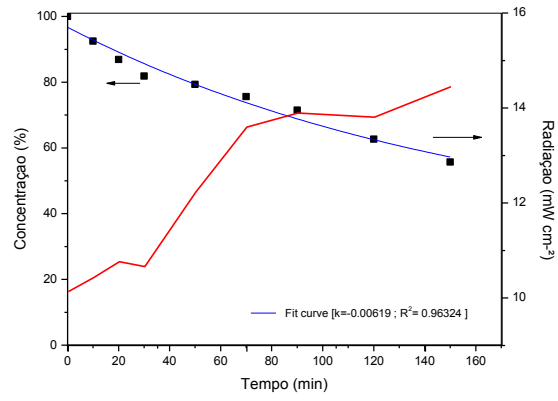


\* Condições operacionais conforme Tabela 1

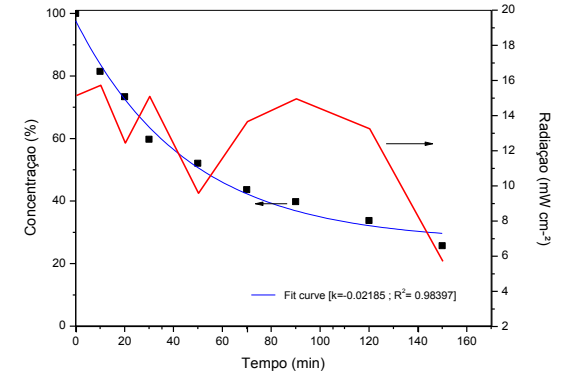
13



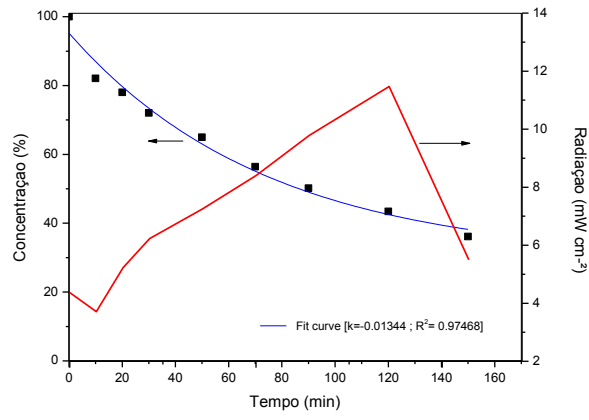
14



15



16



\* Condições operacionais conforme Tabela 1