

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$) PELO
MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA
E SEU USO COMO FOTOCATALISADOR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fabiane Marconato Stringhini

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$) PELO
MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA E SEU
USO COMO FOTOCATALISADOR**

Fabiane Marconato Stringhini

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito principal para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Santa Maria, RS, Brasil

2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Stringhini, Fabiane Marconato
Síntese de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) pelo método de complexação metal-quitosana e seu uso como fotocatalisador / Fabiane Marconato Stringhini.-2013.
67 p.; 30cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2013

1. Aluminato de Zinco 2. Fotocatálise 3. Quitosana I.
Foletto, Edson Luiz II. Título.

© 2013

Todos os direitos autorais reservados a Fabiane Marconato Stringhini. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: fabistringh@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$) PELO MÉTODO DE
COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA E SEU USO COMO
FOTOCATALISADOR**

elaborada por
Fabiane Marconato Stringhini

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

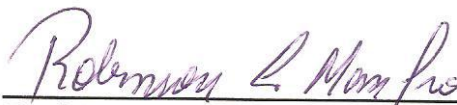
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof. Adriano Cancelier, Dr. (UFSM)



Prof. Roberson Luciano Manfro, Dr. (UFRJ)

Santa Maria, 13 de dezembro de 2013.

Agradecimentos

A Deus, por me iluminar nas escolhas dos melhores caminhos, me dar força para não desistir e proteção para me amparar.

Aos meus pais, Amauri e Viviane, e meu irmão Rômulo, pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo para que eu prosseguisse na realização dos meus sonhos, e pela compreensão nos momentos difíceis e de ausência.

Ao meu namorado, Guilherme, pelo apoio e por entender minha ausência em alguns momentos.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Foletto pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança e paciência nas correções do trabalho e em responder todos os e-mails. Às alunas de iniciação científica Daniela Sallet, Jana M. Simões e Caroline Weber pela ajuda.

À Profa. Giselle De Boit Nuernberg, da UDESC, por nos ceder a amostra de quitosana.

Ao Prof. Neftalí Lenin Villarreal Carreño, da UFPel, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

À Química Mariana Moro Bassaco do DEQ/UFSM, pelo apoio na realização das análises de área superficial (BET).

Ao Prof. Osvaldo Chiavone-Filho, da UFRN, que nos proporcionou a realização da análise térmica diferencial (ATD).

Aos Químicos Guilherme Moraes e Felipe Boz, do DQ/UFSM, pela realização das análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR).

Aos colegas do PPGEPro, pela amizade e por tornarem o desafio do mestrado mais agradável.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À CIENTEC, pela liberação e apoio para que pudesse concluir este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Santa Maria, seus professores e funcionários.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$) PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA E SEU USO COMO FOTOCATALISADOR

AUTORA: FABIANE MARCONATO STRINGHINI

ORIENTADOR: EDSON LUIZ FOLETTTO

Data e Local da Defesa: Santa Maria 13, de dezembro de 2013.

Neste trabalho foi realizada a síntese do óxido espinélio aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) pelo método de complexação metal-quitosana em diferentes temperaturas de calcinação, a fim de estudar a influência das mesmas sobre as propriedades físicas do material. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica diferencial (ATD). Este material foi usado como catalisador e sua atividade foi investigada na reação de fotodegradação de um corante orgânico têxtil (Vermelho Procion H-E7B) sob irradiação ultravioleta. Para tal estudo, foram utilizadas soluções aquosas do corante em diferentes concentrações iniciais e diferentes quantidades de catalisador. Nos testes fotocatalíticos foram analisados parâmetros como influência da temperatura de calcinação do catalisador, influência da concentração inicial de corante e efeito da concentração de catalisador. As constantes de velocidade das reações fotocatalíticas foram determinadas. Os resultados da síntese demonstram a obtenção de partículas mesoporosas e com alta área superficial. Os testes fotocatalíticos indicaram que o material preparado neste trabalho apresenta satisfatória atividade fotocatalítica para a degradação do poluente orgânico. A concentração inicial do corante bem como a massa do catalisador influenciaram significativamente no processo fotocatalítico.

Palavras-chave: Aluminato de Zinco. Fotocatálise. Quitosana.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of the oxide zinc aluminate spinel (ZnAl_2O_4) was realized by the metal-chitosan complexation method in different calcinations temperatures with the purpose of studying their influence in the physical properties of the material. The powders obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption-desorption by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DTA). This material was used as catalyst and its activity was investigated in the photodegradation reaction of an organic textile dye under ultraviolet irradiation. In order to do this research, aqueous solutions of the dye were used in different initial concentrations and different amounts of catalyst. In the photocatalytic tests, parameters like the influence of the dye's calcinations temperature, the influence of the dye's initial concentration and the effect of the catalyst concentration. The rates constants of photocatalytic reactions were determined. The summary of the results demonstrated the obtainment of mesoporous particles with high surface area. The photocatalytic tests indicated that the material prepared in this work shows satisfactory photocatalytic activity for the degradation of the organic pollutant. The initial concentration of the dye as well as the catalyst mass had significant influence in the photocatalytic process.

Key-words: Zinc aluminate. Photocatalysis. Chitosan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de um espinélio (NLEBEDIM, et al., 2010).....	17
Figura 2 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante (KUNZ et al., 2002).	22
Figura 3 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.	30
Figura 4 – Fórmula estrutural do corante Vermelho Procion H-E7B [$C_{52}H_{34}S_8O_{26}N_{14}C_{12}$ – 1584,38 g mol ⁻¹] (ALMEIDA et al., 2009).....	33
Figura 5 – Espectro UV/Vis do corante Vermelho Procion H-E7B, $\lambda_{m\acute{a}x} = 543$ nm (MACHADO, 2007).	33
Figura 6 – Fluxograma da rota de síntese.	34
Figura 7 – Curva de calibração para o corante Vermelho Procion H-E7B, para diferentes concentrações de soluções.	37
Figura 8 – Representação esquemática dos equipamentos usados nos ensaios de fotocatalise (PAZ, 2012).	38
Figura 9 – Difração de raios-X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação e a Carta JCPDS No. 05-0669.	41
Figura 10 – Espectro FTIR para a quitosana (a), as esferas (complexo Zn-Al-quitosana) secas a temperatura ambiente por 18 h (b), e as esferas calcinadas a 500 (c), 600 (d), 700 (e), 800 (f) e 900 °C (g).	43
Figura 11 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (a), e distribuição do tamanho de poro (b) das amostras obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.	44
Figura 12 – Foto das esferas de aluminato de zinco obtidas, após secagem à temperatura ambiente por 18 h.	47
Figura 13 – Imagens de MEV (a) da superfície externa da esfera seca à temperatura ambiente por 18 h, (b) da superfície externa da esfera calcinada à 500 °C, (c) superfície interna da esfera calcinada à 500 °C, e (d) superfície interna das esferas calcinadas à 900 °C.	48
Figura 14 – Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das amostras de ZnAl ₂ O ₄ calcinadas à 500, 700 e 900 °C.	49
Figura 15 – Influência da temperatura de calcinação das amostras sintetizadas de ZnAl ₂ O ₄ para degradação do corante Vermelho Procion H-E7B a uma concentração de 130 mg L ⁻¹	50
Figura 16 – Influência da concentração inicial de corante na fotodegradação catalítica do mesmo e influência da adsorção no processo de degradação, para uma concentração de 1 g L ⁻¹ de catalisador.	51
Figura 17 – Cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para as diferentes concentrações iniciais de corante e 1 g L ⁻¹ de catalisador.	53
Figura 18 – Influência da concentração do catalisador ZnAl ₂ O ₄ sobre a taxa de degradação do corante Vermelho Procion H-E7B.	54
Figura 19 – Cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para as diferentes concentrações de catalisador. (C ₀ = 130 mg L ⁻¹).....	55
Figura 20 – Fotodegradação catalítica do Vermelho Procion H-E7B em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: C ₀ = 130 mg L ⁻¹ ; C _{catalisador} = 1 g L ⁻¹ ; pH ~ 7,00; T = 25 °C.	56
Figura 21 – Comparativo da cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para os catalisadores ZnAl ₂ O ₄ (500 °C) e TiO ₂ (P-25 Degussa). (C ₀ = 130 mg L ⁻¹).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Área superficial, tamanho médio do cristalito e parâmetros dos poros das partículas de ZnAl_2O_4 sintetizadas por diferentes temperaturas.....	45
Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades físicas das partículas de ZnAl_2O_4 preparadas por diferentes métodos.....	46

LISTA DE ABREVISTURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
UV	Ultravioleta
POA	Processo oxidativo avançado
BV	Bandas de valência
BC	Bandas de condução
ATD	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Posição do pico de difração
D'	Tamanho de cristalito
K'	Constante de Sherrer
λ	Comprimento de onda
λ_{\max}	Comprimento de onda máximo
β	Largura do pico a meia altura
P/P_0	Pressão relativa
C_0	Concentração inicial da solução de corante
C	Concentração de corante no tempo t
A_0	Absorbância inicial
A	Absorbância após tempo t de reação
t	Tempo
k	Constante de reação
r	Taxa de fotodegradação

SUMÁRIO

1.1 Introdução	13
1.2 Estrutura da dissertação	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo Geral	15
1.3.2. Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO 2	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Aluminato de zinco	16
2.2 Síntese do material usando quitosana	18
2.3 A indústria têxtil	19
2.3.1 Efluentes têxteis	20
2.3.2 Corantes	21
2.3.3 Descarte em efluentes e riscos à saúde e meio ambiente	24
2.3.4 Técnicas para remoção da cor	26
2.4 Processos oxidativos avançados	27
2.4.1 Fotocatálise heterogênea	29
CAPÍTULO 3	32
MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Materiais	32
3.1.1 Síntese do $ZnAl_2O_4$	32
3.1.2 Corante	32
3.2 Metodologia	33
3.2.1 Preparo das soluções de corante	33
3.2.2 Síntese do $ZnAl_2O_4$	34
3.2.3 Caracterização do $ZnAl_2O_4$	35
3.2.4 Metodologia dos ensaios de adsorção	36
3.2.5 Metodologia dos ensaios fotocatalíticos com irradiação artificial	37
CAPÍTULO 4	40
RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Caracterizações	40
4.1.1 Difração de raios-X (XRD)	40
4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	42
4.1.3 Análises texturais	43
4.1.4 Imagem fotográfica das esferas precursoras de metal-quitosana	47
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	47
4.1.6 Análise Térmica Diferencial (DTA)	48
4.2 Considerações sobre fotocatalise	49
4.2.1 Estudo da influência da temperatura de calcinação do catalisador sobre o processo fotocatalítico	50
4.2.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante	51
Estudo cinético	52
4.2.3 Estudo do efeito da concentração de catalisador	53
4.2.4 Comparação com o TiO_2	55
CAPÍTULO 5	58
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	58

5.1 Conclusões	58
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

O ZnAl_2O_4 pertence à classe dos compostos espinélios, ou seja, é um óxido ternário de estrutura cúbica. Além de ser um material atóxico, barato, muito estável e resistente a ácidos e bases, tem elevado ponto de fusão e área superficial relativamente elevada, o que o torna adequado para o uso como catalisador e suporte catalítico em diversas reações químicas. Ademais, os aluminatos espinélios têm elevada estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, hidrofobicidade, baixa acidez superficial, baixa temperatura de sinterização e elevada habilidade de difusão de cátions, o que os tornam aptos para uma vasta gama de aplicações, como revestimento óptico, material cerâmico de elevada temperatura, e principalmente, como material catalítico (catalisador ou suporte de catalisador).

Em geral, existem muitos métodos para a preparação do aluminato de zinco, como por exemplo, reações de estado sólido ou rotas químicas úmidas, como a co-precipitação, sol-gel, precursor polimérico, citrato modificado, hidrotérmico e hidrotérmico com microondas.

Nesse trabalho, foi proposta uma nova rota de síntese para o aluminato de zinco – o método de complexação metal-quitosana –, visando obter um material com estrutura porosa e com elevada área superficial. Adicionalmente, o material formado foi testado como catalisador na fotodegradação de um poluente orgânico da indústria têxtil.

O setor têxtil tem grande importância na economia brasileira e está em constante crescimento, o que contribui para que seja um dos maiores geradores de resíduos. Devido à utilização de uma grande variedade de produtos químicos e ao uso extensivo de corantes no processo de tingimento dos tecidos, estes efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos e tóxicos.

Existe uma imensa variedade de corantes comercialmente disponíveis e que são utilizados pelas indústrias para o tingimento de fibras têxteis. Dentre eles, o mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azo corantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a sistemas aromáticos. Por apresentarem estruturas moleculares complexas, os efluentes provenientes de indústrias de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil, se não tratados de forma

adequada, podem causar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde pública, pois não são biodegradáveis e possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Os processos físicos e químicos convencionais utilizados no tratamento de efluentes de indústrias têxteis, embora diminuam o volume de resíduos, são insuficientes para purificar a grande quantidade de efluentes gerados, além de serem sistemas não destrutivos, pois, ao final do tratamento, ainda resta um lodo que geralmente é descartado em aterros. Por isso, diversos métodos têm sido desenvolvidos para tratar os resíduos de corantes têxteis, e os processos oxidativos avançados têm atraído grande interesse, em especial a fotocatalise heterogênea. Em sua maioria, os processos fotocatalíticos oxidam os compostos tóxicos em espécies químicas inócuas, como CO_2 e H_2O , resultando na completa mineralização dos poluentes operando em condições de baixa temperatura e pressão.

1.2 Estrutura da dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos, conforme descrição a seguir.

O primeiro capítulo trata da relevância do tema a ser abordado na dissertação, os objetivos gerais e específicos, bem como da estruturação do estudo. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o aluminato de zinco, a síntese do mesmo utilizando quitosana como precursor, uma breve abordagem sobre a situação atual da indústria têxtil, seus corantes e efluentes gerados, e os fundamentos dos processos oxidativos avançados. O terceiro capítulo apresenta o método de preparação do aluminato de zinco bem como a descrição do método usado para os ensaios fotocatalíticos. No quarto capítulo são descritas as análises, juntamente com a discussão dos resultados obtidos. O quinto capítulo apresenta as conclusões e algumas sugestões para o desenvolvimento de futuras pesquisas que possam dar continuidade ao presente trabalho.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar o aluminato de zinco obtido pela rota alternativa de complexação metal-quitosana. Adicionalmente, investigar a sua atividade catalítica na fotodegradação de um corante de indústria têxtil sob irradiação de luz ultravioleta.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) através do método de complexação metal-quitosana;
- Avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades físicas do material;
- Caracterizar o material através de técnicas de difração de raios-X (DRX), área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica diferencial (ATD);
- Avaliar a atividade fotocatalítica do material (ZnAl_2O_4) e comparar com o produto comercial TiO_2 (P-25 Degussa);
- Determinar as constantes de velocidade de degradação do corante têxtil através do processo de fotocatalise heterogênea sob irradiação ultravioleta;
- Estudar as condições operacionais do processo de fotocatalise, avaliando o efeito da temperatura de calcinação do catalisador, da concentração inicial do corante e da quantidade de catalisador.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo o material aluminato de zinco, o uso da quitosana na síntese de materiais, os corantes da indústria têxtil e alguns aspectos ambientais relacionados a eles, e os processos oxidativos avançados, em especial, a fotocatalise heterogênea.

2.1 Aluminato de zinco

O aluminato de zinco, $ZnAl_2O_4$, é um material do tipo espinélio e que tem grande interesse devido a sua utilidade como catalisador, suporte de catalisador e como material cerâmico, eletrônico e óptico (DAVIS et al., 2012; YANG et al., 2004).

Um espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química geral é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente que geralmente ocupa o sítio tetraédrico, e B representa um cátion metálico trivalente que normalmente ocupa o sítio octaédrico de uma estrutura cúbica (GAMA et al., 2009; NUERNBERG et al., 2012; PHANI et al., 2001). Tal estrutura é representada na Figura 1. Estes óxidos não são tóxicos, são baratos, são materiais muito estáveis e resistentes a ácidos e bases, têm elevados pontos de fusão e áreas superficiais relativamente elevadas. Estas propriedades os tornam adequados para uso como catalisador sólido heterogêneo para transformações orgânicas, dentre elas reações de craqueamento, desidratação, desidrogenação, hidrogenação, entre outras (FARHADI et al., 2010; LI et al., 2011).

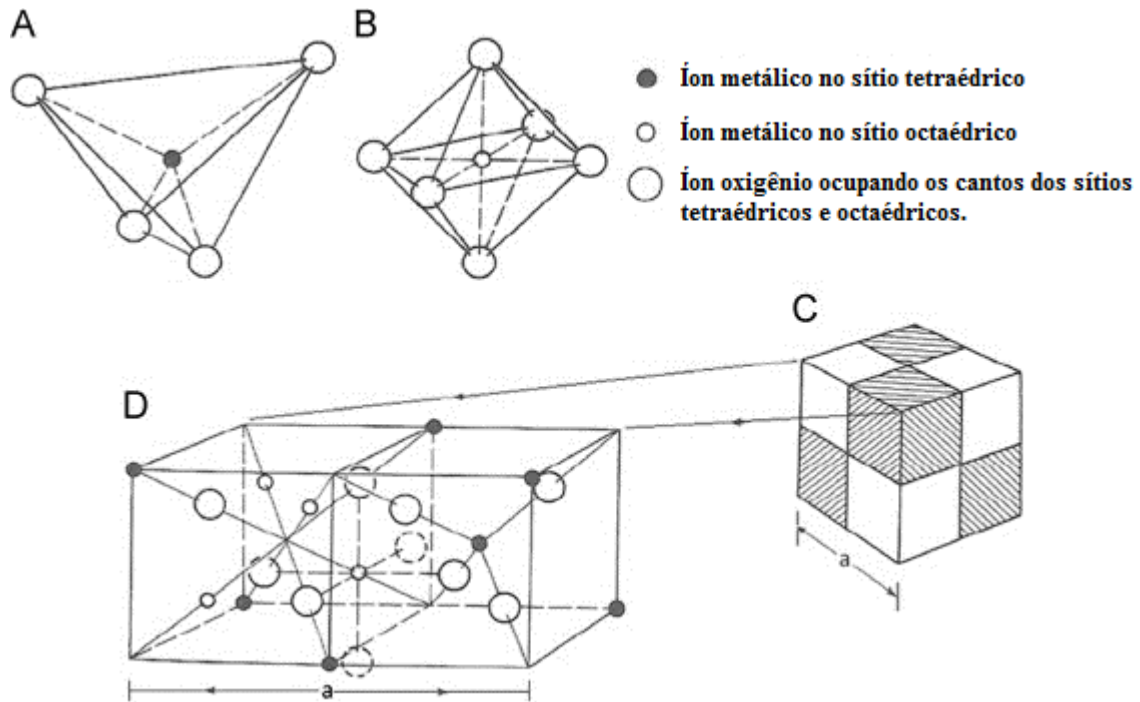


Figura 1 – Estrutura de um espinélio (NLEBEDIM, et al., 2010).

Além disso, os aluminatos espinélios têm elevada estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, hidrofobicidade, baixa acidez superficial, baixa temperatura de sinterização e elevada habilidade de difusão de cátions. Tais características os tornam aptos para uma gama de aplicações, tais como revestimento óptico (na tecnologia aeroespacial e para dispositivos fotoeletrônicos), material cerâmico de elevada temperatura, e principalmente, como material catalítico (catalisador ou suporte de catalisador) (CHEN et al., 2002, 2004; DAVIS et al., 2012; FOLETTO et al., 2012; GAMA et al., 2009; KUMAR et al., 2012; VISINESCU et al., 2011; WEI et al., 2006; YANG et al., 2004; ZAWADZKI et al., 2009, 2006; ZHU et al., 2011).

O aluminato de zinco é um material semicondutor que é apropriado para aplicação fotoeletrônica ultravioleta (UV) devido a sua ampla energia de bandgap (aproximadamente 3,8 eV), a qual indica que o material é transparente para luz, possuindo comprimentos de onda maiores que 320 nm (FOLETTO et al., 2012; KUMAR et al., 2006; LI et al., 2011).

Em geral, existem muitos métodos para a preparação do aluminato de zinco, como por exemplo, reação de estado sólido, sol-gel, co-precipitação, precursor polimérico, citrato modificado, hidrotérmico e hidrotérmico assistido por microondas. A principal desvantagem do $ZnAl_2O_4$ produzido pelos métodos convencionais, tais como reação em estado sólido e co-

precipitação, é a baixa área superficial e baixa porosidade obtidas. Quando se trata de propósitos catalíticos, ter uma elevada área superficial e uma estrutura porosa são características relevantes (CHEN et al., 2002; FOLETTO ET AL., 2012; YANG et al., 2004; ZAWADZKI et al., 2009, 2006).

Durante as últimas décadas, o estudo destes materiais tem se tornado uma área de pesquisa muito ativa devido às suas propriedades diferenciadas. Atenção especial tem sido dada para os métodos de preparação, pois as propriedades únicas das estruturas e suas aplicações são intimamente relacionadas com sua morfologia, como por exemplo, o tamanho e a forma das partículas. Consequentemente, o desenvolvimento de técnicas para controlar o preparo de partículas com formas e tamanhos desejados é muito importante (STASZAK et al., 2010).

2.2 Síntese do material usando quitosana

A quitosana é um polissacarídeo de cadeia linear derivado da quitina (copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosamina e β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina), que é encontrada em abundância na natureza, principalmente na carapaça de crustáceos e também de alguns insetos, como besouros, e em alguns fungos. Ela é o segundo polímero natural mais abundante na natureza, depois da celulose, e é conhecida por ser um polímero linear biodegradável e não-tóxico. Devido a características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e perfil atóxico, a quitosana e seus derivados têm sido objeto de estudos para uma grande variedade de aplicações em diferentes áreas como: na produção de cosméticos, na formulação de medicamentos, aditivos alimentícios, adsorção de metais pesados, no tratamento de efluentes de indústrias fotográficas, têxteis, de corantes e de papel (CANELLA et al., 2001; GABRIEL et al., 2009; LAUS et al., 2006; SIFONTES et al., 2011).

Sua alta capacidade de adsorção de íons de metais tóxicos pode ser atribuída a sua hidrofilicidade, juntamente à grande quantidade de grupos amínicos da cadeia polimérica. A quitosana se caracteriza por possuir grupos funcionais potencialmente reativos – grupos amino, vários grupos hidroxila primários e secundários –, que permitem modificações em sua estrutura, aumentando a eficiência e a capacidade de adsorção. De acordo com Janegitz (2007), a introdução de certos grupos funcionais na matriz polimérica da quitosana poderá propiciar maior interação com um grande número de íons metálicos. Além disso, a presença

de um percentual elevado de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica confere ao biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em soluções aquosas ácidas (GABRIEL et al., 2009; LAUS et al., 2006).

Estudos mostram que polímeros naturais podem ser usados como modelo na produção de materiais porosos. As propriedades físico-químicas da quitosana parecem ser uma fonte de diferentes estruturas em solução, o que pode fornecer novos materiais porosos, uma vez que uma das mais interessantes características da quitosana é sua versatilidade para modificações químicas. A presença de grupos amino propicia inúmeras modificações químicas da superfície do polímero. A capacidade da quitosana de formar complexos com íons metálicos também tem despertado o interesse de muitos pesquisadores (BRAGA et al., 2009a; LAUS et al., 2006; SIFONTES et al., 2011).

Dessa forma, um novo método, chamado método de complexação metal-quitosana, que se baseia na complexação do metal pelos grupamentos amins da quitosana, tem sido desenvolvido com o propósito de obter materiais sólidos com estrutura porosa e elevada área superficial. O método consiste em obter partículas híbridas compostas por uma mistura de hidróxidos metálicos e o biopolímero quitosana. Através da eliminação do polímero e da matéria orgânica por tratamento térmico, uma partícula porosa é obtida. Este método tem sido usado na preparação de aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) (NUERNBERG et al., 2012), óxido de magnésio (MgO) (ALMERINDO et al., 2011), alumina (Al_3O_4) (ALMEIDA et al., 2006), céria (CeO_2) (SIFONTES et al., 2011) e sílica (SiO_2) (BRAGA et al., 2009a; ALMERINDO, 2010). No entanto, não há relatos da síntese de partículas de $ZnAl_2O_4$ utilizando o processo de complexação metal-quitosana.

2.3 A indústria têxtil

A produção de tecidos no Brasil data dos primeiros anos da colonização do país. Os índios que aqui habitavam já exerciam atividades artesanais, utilizando-se de técnicas primitivas de entrelaçamento manual de fibras vegetais e produzindo telas grosseiras para várias finalidades, inclusive para proteção corporal. O algodão também já era conhecido e utilizado pelos indígenas e continuou a ser cultivado pelos portugueses em certas capitâneas,

dando origem a uma produção têxtil doméstica de importância considerável (CLEMENTINO, 2012).

Atualmente a indústria têxtil brasileira movimentada cerca de US\$ 60 bilhões ao ano (CNTV CUT, 2013). Segundo a 11ª edição do Brasil Têxtil (2011), relatório anual produzido pelo Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI), em parceria com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit), o Brasil ocupa o quarto lugar no ranking mundial de produtor de confecção, sendo o único grande player não asiático do setor têxtil em todo mundo (<http://www.textilia.net>).

O setor têxtil, inclusive confecções e vestuário, tem grande importância na economia brasileira, por ser um forte gerador de empregos, com grande volume de produção e exportações crescentes (<http://www.mdic.gov.br>).

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental e riscos para a saúde humana (KUNZ, 2002).

2.3.1 Efluentes têxteis

Atualmente as atividades têxteis estão em constante expansão, demonstrando um elevado potencial poluente (MORAES et al., 2000). As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seus processos de transformação. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. Os efluentes líquidos tipicamente são coloridos, devido ao uso extensivo dos corantes nos processos de tingimento e estamparia (AMORIM et al., 2009).

Efluentes industriais não tratados, ou parcialmente tratados, causam sérios problemas ao meio ambiente se descartados em ecossistemas naturais. Águas residuais das indústrias têxteis e de corantes são um dos efluentes mais difíceis de tratar, pois os corantes têm uma estrutura molecular sintética e aromática complexa, a qual os torna mais estáveis e de difícil biodegradação (PADMESH et al., 2005).

Estima-se que cerca de 15-20% do total da produção mundial de corantes sejam descartados em efluentes têxteis, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da

tintura às fibras. Como não há legislação específica quanto à disposição destes corantes, a remoção destes compostos dos rejeitos industriais é o principal problema ambiental relacionado ao setor têxtil (LACHHEB et al., 2002; MORAES et al., 2000; ZANONI et al., 2001).

2.3.2 Corantes

Os corantes sintéticos são constituintes largamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, de papel, alimentícia, de cosméticos e como aditivos em derivados de petróleo (ONG et al., 2007). Aproximadamente 10000 diferentes corantes e pigmentos estão comercialmente disponíveis e são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26500 toneladas somente no Brasil (CHACÓN et al., 2006; KUNZ et al., 2002). Infelizmente, a quantidade exata de corantes produzida no mundo não é conhecida, mas estima-se que seja mais de 10000 toneladas por ano. A quantidade de corantes descarregada no meio ambiente também não está disponível (ONG et al., 2007).

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo – estrutura aromática que absorve luz visível e dá cor ao produto pela absorção de uma parte da energia radiante –, e grupos substituintes que permitem a fixação do corante à fibra, que pode ser natural ou sintética (KUNZ et al., 2002; MORAES et al., 2000; ZANONI et al., 2001).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence a família dos azo corantes reativos (Figura 2), que se caracteriza por apresentar um ou mais grupamentos – N=N– ligados a sistemas aromáticos (KUNZ et al., 2002).

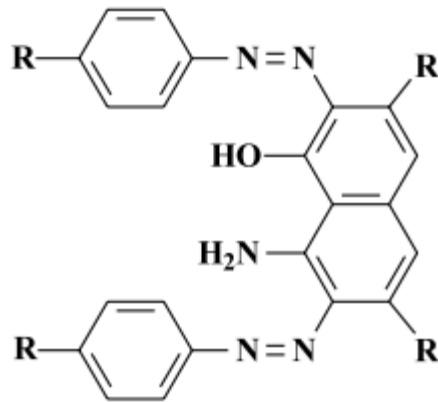


Figura 2 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante (KUNZ et al., 2002).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (GUARATINI et al., 2000). Os corantes podem ser classificados como:

- Corantes reativos – caracterizam-se por ter pelo menos um grupo cromóforo e um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. São solúveis em água e têm uma maior estabilidade na cor do tecido tingido devido à ligação covalente estabelecida entre o corante e a fibra (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999; GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p.17).
- Corantes diretos – constituem uma classe de corantes que são solúveis em água e se ligam às fibras por interações de Van der Waals. Tingem diretamente a celulose com um banho aquoso acrescido de um eletrólito que aumenta a força iônica do meio e, portanto, a afinidade que o corante apresenta pela fibra (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999).
- Corantes azóicos – são compostos insolúveis em água e são obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento, a partir da aplicação, no material têxtil, de dois compostos: o naftol (agente de acoplamento) e uma base (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999).
- Corantes ácidos (ou aniônicos) – grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água. Tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas pois interagem com o par de elétrons do nitrogênio. O tingimento com esta classe de corantes é feito em

banho aquoso, contendo o corante, um ácido e um sal (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999).

- Corantes básicos (ou catiônicos) – são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH_2), tingindo a lã, acrílico e a seda natural (ALCÂNTARA et al., 1995; GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p. 17-18).
- Corantes à cuba ou à tina – possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico ($>\text{C}=\text{O}$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução (com hidrossulfito de sódio) em meio alcalino/redutor e o produto obtido recebe o nome de leuco. O grupo cetônico toma a forma reduzida ($>\text{C}-\text{OH}$), que é solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior (ALCÂNTARA et al., 1995; GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p. 17).
- Corantes ao enxofre (sulfurosos) – classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ($-\text{S}-\text{S}-$). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel, por oxidação (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999; GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p. 18).
- Corantes dispersos – são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, através de agentes dispersantes (ALCÂNTARA et al., 1995; GUARATINI et al., 1999; GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p. 17).
- Corantes pré-metalizados – caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos (GUARATINI et al., 2000).
- Corantes naturais – corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico (GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2009, p. 18).
- Corantes brancos ou branqueadores ópticos – são substâncias que, quando aplicadas em tecidos brancos, proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimentos de

onda não visíveis que são transformados em visíveis por excitação e retorno de elétrons aos níveis normais (ALCÂNTARA et al., 1995).

A grande maioria dos corantes sintéticos atualmente utilizados pelas indústrias são pertencentes à classe dos azo corantes reativos (FORGACS et al., 2004). Os corantes azóicos representam cerca de 50% da produção mundial de corantes e são amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil o maior consumidor. Tais corantes também estão entre os mais notórios e difundidos poluentes associados a estas indústrias (AMORIM et al., 2009; COLLAZZO et al., 2012; PANDEY et al., 2007). Além disso, alguns azo corantes e seus subprodutos, como as aminas aromáticas, são altamente cancerígenos. As aminas aromáticas são formadas como metabólitos da clivagem redutiva das ligações azo, e muitas vezes são mais tóxicas do que as moléculas intactas dos corantes (AMORIM et al., 2009).

2.3.3 Descarte em efluentes e riscos à saúde e ao meio ambiente

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos devido à presença de corantes que não se fixaram na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et al., 2002). Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis na água mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg L^{-1} (GUARATINI et al., 2000; PANDEY et al., 2007). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam assuntos ambientais (GUARATINI et al., 2000).

O descarte desses efluentes em corpos hídricos causa problemas estéticos (poluição visual) e obstrui a penetração da luz e a transferência de oxigênio, afetando a vida aquática assim como a cadeia alimentar (ONG et al., 2007; PANDEY et al., 2007). Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, esses rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (FLETTO et al., 2010; ZANONI et al., 2001).

Os problemas ambientais mais complexos associados aos efluentes são devido ao uso extensivo de azo corantes, os quais são resistentes à degradação microbiana. Alguns desses corantes são tóxicos (ou produzem compostos tóxicos) e seus produtos de degradação são carcinogênicos *in natura* e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002; MORAES et al., 2000; PANDEY et al., 2007).

A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis deve-se à sua elevada concentração de corantes, surfactantes e aditivos. É devido à complexa e muito variada estrutura química desses compostos que não há um método disponível usado mundialmente para o tratamento de resíduos de corantes (MORAES et al., 2000).

A contaminação por corantes representa não só um sério problema de saúde pública, mas também muitos problemas ambientais graves devido à sua persistência na natureza e às suas características não biodegradáveis (ONG et al., 2007).

Os riscos toxicológicos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, se ele foi ingerido ou se houve sensibilização da pele e das vias respiratórias. Alguns compostos não incorporados totalmente ao tecido podem causar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são asma e rinite alérgica. Esses riscos, entretanto, são pequenos se comparados aos danos provocados pela ingestão dos mesmos. É importante ressaltar que os riscos crônicos desse tipo de corantes estão relacionados às etapas de biotransformação (rotas do metabolismo desses corantes nos organismos). Catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outras. Estudos recentes têm associado alguns corantes ao câncer de bexiga e do fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais (ZANONI et al., 2001).

Durante a etapa de tintura da fibra, alguns corantes, como os pré-metalizados, chegam a liberar substâncias tóxicas (altas concentrações de metais pesados). Outros podem ser acumulados por plantas expostas aos efluentes da indústria têxtil e conseqüentemente passar para a cadeia alimentar, contaminando outros organismos (ZANONI et al., 2001).

Sendo assim, se não forem tratados adequadamente antes de serem lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil podem modificar o ecossistema ou atingir a saúde da população (ZANONI et al., 2001).

2.3.4 Técnicas para remoção da cor

Convencionalmente, os efluentes descartados por indústrias têxteis são tratados usando vários métodos químicos e físicos, assim como adsorção, coagulação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, tratamento biológico, ultrafiltração, entre outros. No entanto, estes processos têm uma eficácia limitada (FOLETTTO et al., 2010).

As técnicas de adsorção baseiam-se na remoção do corante, basicamente, através da passagem da amostra em carvão ativo. Em geral, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo para volumes de pequena escala. O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem oferecido uma boa remoção da cor de modo rápido e satisfatório no tratamento de grandes volumes de efluente, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (GUARATINI et al., 2000).

O uso da técnica de coagulação/floculação utilizando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) pode remover efetivamente a coloração de rejeitos têxteis tratados logo na fonte de saída, mas o resultado depende do tipo de corante a ser removido. Para uma alta eficiência da técnica, utiliza-se um excesso de polieletrólito, que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente. Esta técnica apresenta elevada eficiência na remoção de material particulado (GUARATINI et al., 2000).

É importante salientar que os processos citados até aqui correspondem a sistemas não destrutivos. Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução, uma vez que, no final do tratamento, ainda resta um lodo que muitas vezes é descartado em aterros, que pode contaminar lençóis freáticos, rios e lagos ao ser carregado pela chuva (KUNZ et al., 2002).

Dentro do contexto dos processos destrutivos, destacam-se processos como a eletroquímica, a biodegradação e a fotoquímica (uso de irradiação). Porém, esses procedimentos não são efetivamente aplicados (ZANONI et al., 2001).

No uso de processos de eletrólise, a degradação da molécula de corante é realizada eletroquimicamente através do uso de potencial e corrente elétrica controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. No entanto, o alto gasto com energia, além da produção de reações paralelas, tem diminuído a potencialidade do método (GUARATINI et al., 2000).

Baseada no uso de microorganismos, a biodegradação é uma área promissora para o tratamento de efluentes têxteis, principalmente em função da relativa facilidade na implementação de sistemas que operem em grande escala. Os processos biológicos mais

utilizados são os sistemas de lodo ativado, que consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular grande parte da matéria orgânica. Porém, o processo apresenta o inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, e também de produzir um grande volume de lodo. Além disso, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbias, e sob condições anaeróbias a degradação do corante se processa muito lentamente (GUARATINI et al., 2000; KUNZ et al., 2002).

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas utiliza radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos, capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, para melhorar sua aplicação como método de tratamento (GUARATINI et al., 2000).

Os processos tradicionais para tratamento de efluentes são insuficientes para purificar a grande quantidade de efluentes gerados após diferentes operações de tingimento e lavagem de tecidos (LACHHEB et al., 2002).

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para tratar resíduos de corantes têxteis, mas todos têm sua especificidade. Cada corante apresenta estrutura e propriedades físico-químicas próprias e envolve diferentes componentes no processo de tintura, fixação da cor e lavagem final, tornando o efluente uma matriz colorida e altamente complexa. Por isso, processos oxidativos avançados vêm sendo estudados com o objetivo de acelerar a degradação desses compostos, em especial a fotocatalise heterogênea (FOLETTTO et al., 2010; ZANONI et al., 2001).

2.4 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido descritos como uma alternativa promissora para a remoção de poluentes persistentes de água contaminada e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Os POAs vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo e por oxidar os poluentes em espécies química inócuas, como dióxido de carbono e água. Baseiam-se em processos físico-químicos capazes de produzir profundas alterações na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso

de fortes agentes oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (AMORIM et al., 2009; CHACÓN et al., 2006; LACEY et al., 2008; NOGUEIRA et al., 1998). Tais radicais são gerados em quantidades suficientes para serem capazes de oxidar a maioria dos complexos químicos presentes em efluentes líquidos (GOGATC et al., 2004). Eles também possuem propriedades que os possibilitam atacar os poluentes orgânicos em água para obter uma mineralização completa (em CO_2 , água e ácidos minerais) de uma variedade de contaminantes, muitos deles resistentes a degradação biológica (CHACÓN et al., 2006; NOGUEIRA et al., 1996). Em águas residuais coloridas, os radicais hidroxila atacam as ligações azo insaturadas do cromóforo, descolorindo assim o efluente (AMORIM et al., 2009).

Uma característica comum de todos os POAs é o uso dos radicais livres reativos, principalmente os radicais hidroxila, que podem ser gerados por vários métodos, incluindo processos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), ou reações induzidas pela luz. Esses radicais atacam moléculas orgânicas pela absorção de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila pode ser representado de acordo com as equações abaixo:



Esses radicais podem ser produzidos utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além de radiação UV, ou de combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton (AMORIM et al., 2009).

Um dos obstáculos para a aplicação dos POAs em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta (AMORIM et al., 2009).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Dentre eles, a fotocatalise heterogênea tem aparecido como uma tecnologia destrutiva emergente, levando à total mineralização da maioria dos poluentes orgânicos. (LACEY et al., 2008; LACHHEB et al., 2002; NOGUEIRA et al., 1998).

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química (NOGUEIRA et al., 1998).

No primeiro estudo da possibilidade de aplicação da fotocatalise para descontaminação, foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de grupos de pesquisa do mundo inteiro devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes (NOGUEIRA et al., 1998).

Processos fotoquímicos são usados para degradar compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O sem o uso de oxidantes químicos adicionais, porque a degradação é assistida por elevadas concentrações de radicais hidroxil gerados no processo (MORAES et al., 2000).

Os processos de degradação fotoquímicos ou fotocatalíticos estão ganhando importância na área de tratamento de efluentes, uma vez que resultam na completa mineralização dos poluentes operando sob condições de baixa temperatura e pressão (GOGATC et al., 2004).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, gerando cargas positivas e negativas na superfície do catalisador. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV), de onde o elétron é retirado e forma-se uma lacuna, e bandas de condução (BC), onde o elétron é depositado, sendo a região entre elas chamada de “bandgap”, ou seja, a energia necessária para mover um de seus elétrons de um campo da molécula para outro. Assim que o fornecimento de energia luminosa é interrompido, o fotocatalisador retorna ao seu estado inicial inativo. A Figura 3 mostra uma representação esquemática da partícula de um semicondutor (LACEY et al., 2008; NOGUEIRA et al., 1998).

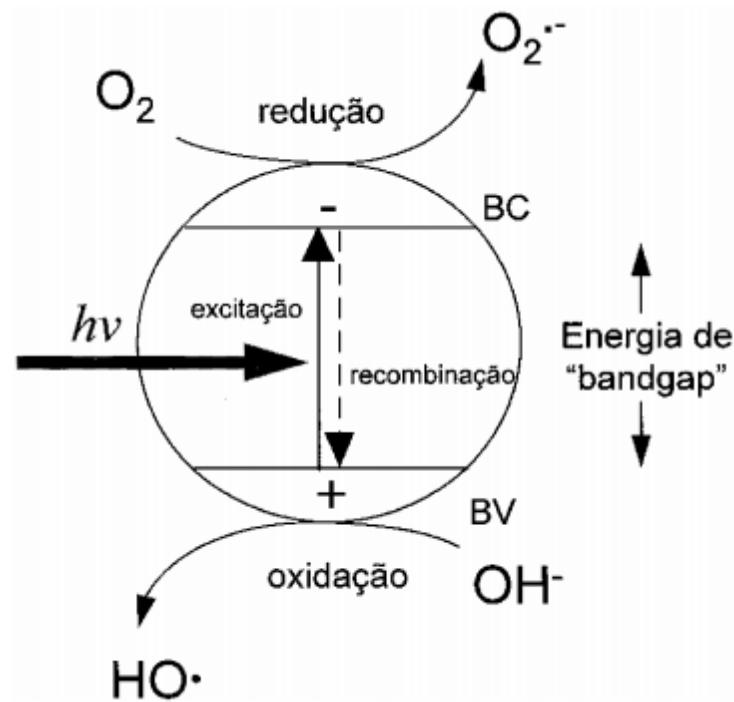
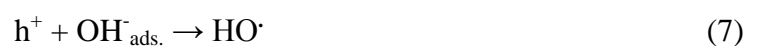
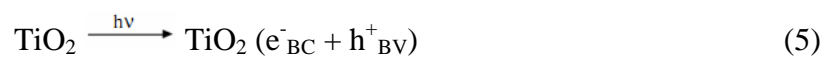


Figura 3 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Quando um semicondutor é exposto à luz, este é promovido a um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um par elétron lacuna (e^- , h^+), ou seja, a absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna, positivamente carregada, (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos (oxidativos), na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet (fortemente oxidantes devido à sua elevada reatividade), a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico adsorvido na superfície da partícula do catalisador, por eletrotransferência, até completa mineralização. As equações a seguir exemplificam esse mecanismo (KUNZ et al., 2002; LAOUFI et al., 2008; LOPES et al., 2011; MORAES et al., 2000; NOGUEIRA et al., 1998):



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (KUNZ et al., 2002; MORAES et al., 2000; NOGUEIRA et al., 1998):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O_2^- , HO_2^\cdot , etc.) formadas pela captura de elétrons foto-gerados:



Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Além disso, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA et al., 1998).

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes. Além das classes de compostos orgânicos citados anteriormente, os radicais hidroxila gerados durante irradiação de TiO_2 são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida (NOGUEIRA et al., 1998).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a descrição da metodologia e dos materiais utilizados na síntese, caracterização e testes fotocatalíticos realizados no presente trabalho, com o objetivo de permitir uma melhor compreensão e a reprodução dos experimentos realizados.

3.1 Materiais

3.1.1 Síntese do $ZnAl_2O_4$

Os reagentes utilizados para síntese do aluminato de zinco foram: ácido acético glacial [CH_3COOH] (Vetec), quitosana (Purifarma) [$(C_6H_{11}O_4N)_n$], nitrato de alumínio [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (Vetec), nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] (Vetec) e hidróxido de amônio [NH_4OH] (Vetec).

3.1.2 Corante

O corante utilizado para os testes de adsorção e ensaios fotocatalíticos foi o azo corante Vermelho Procion H-E7B. O “H” na denominação indica que o corante é uma aminoclorotriazina (monoclorotriazina); “H-E” indica um corante bifuncional, classificado como bis(aminoclorotriazina) (OLIVEIRA, 2007). As figuras 4 e 5 representam a estrutura química e o espectro de varredura do corante, respectivamente.

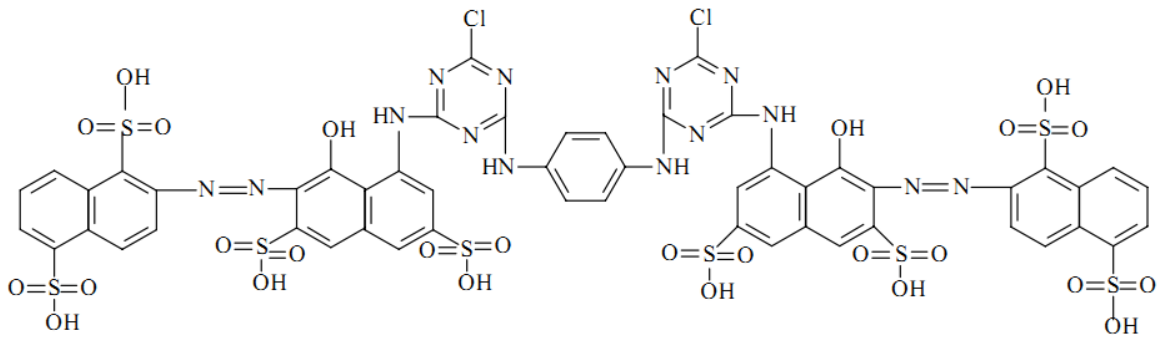


Figura 4 – Fórmula estrutural do corante Vermelho Procion H-E7B [$C_{52}H_{34}S_8O_{26}N_{14}Cl_2$ – $1584,38 \text{ g mol}^{-1}$] (ALMEIDA et al., 2009).

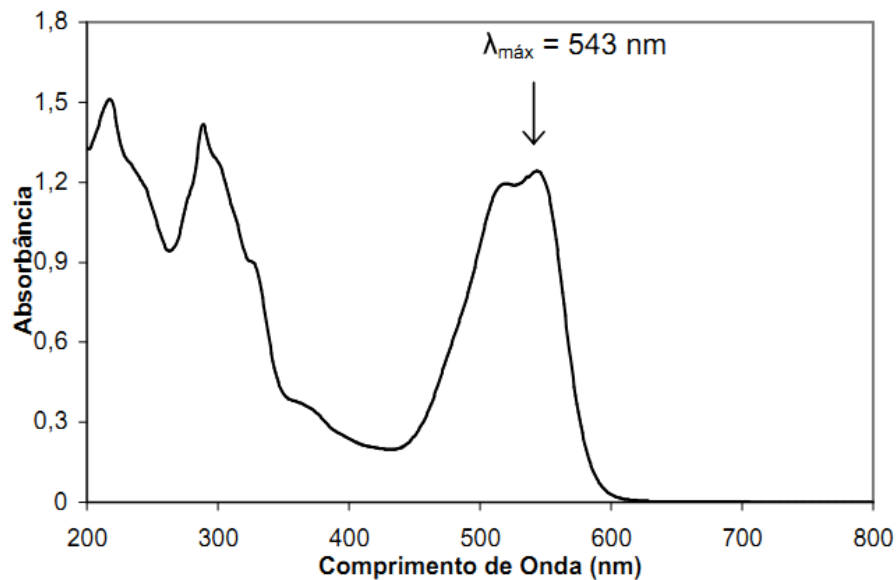


Figura 5 – Espectro UV/Vis do corante Vermelho Procion H-E7B, $\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$ (MACHADO, 2007).

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo das soluções de corante

As soluções foram preparadas pela diluição do corante Vermelho Procion H-E7B em água destilada e deionizada com concentrações adequadas para cada experimento. O pH das soluções manteve-se entre 6 e 7 e, por isso, não foi ajustado.

3.2.2 Síntese do $ZnAl_2O_4$

O procedimento de síntese do aluminato de zinco do presente trabalho foi similar ao desenvolvido por Nuernberg *et al.* (2012) na síntese do aluminato de magnésio [$MgAl_2O_4$].

O preparo do material foi realizado utilizando o método de complexação metal-quitosana, com períodos reacionais de 4 horas e em diferentes temperaturas de calcinação (500, 600, 700, 800 e 900 °C). A Figura 6 apresenta a rota de síntese empregada neste trabalho.

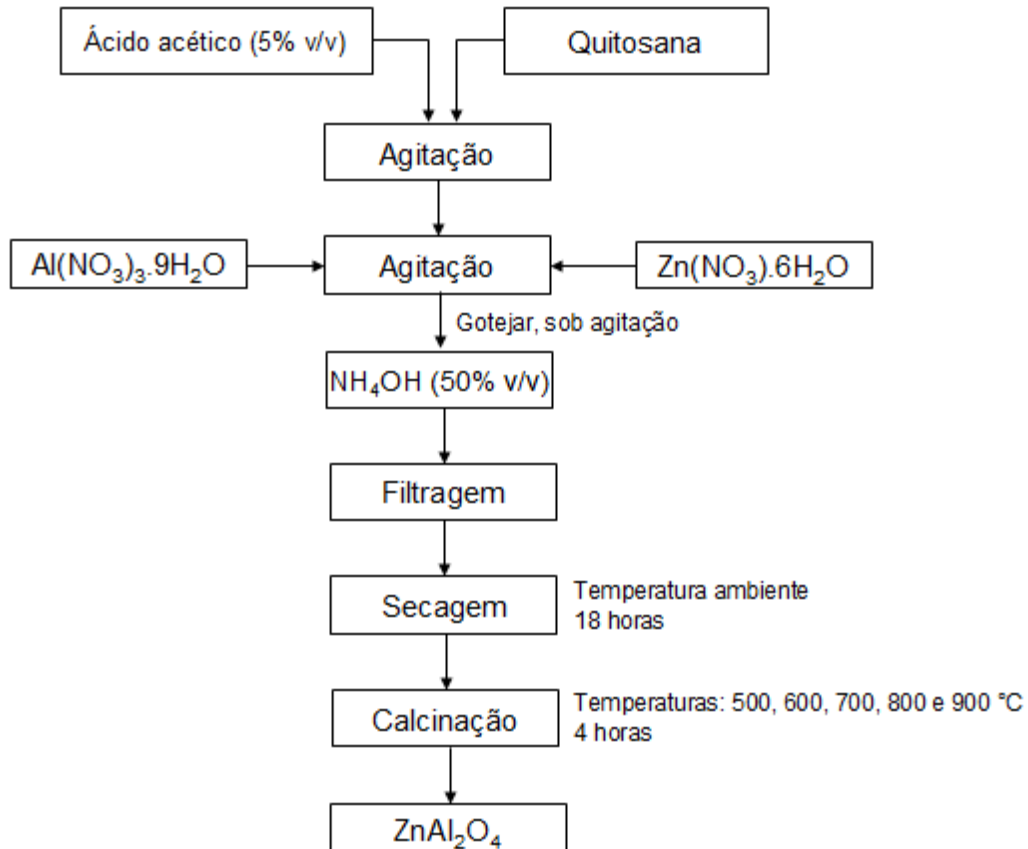


Figura 6 – Fluxograma da rota de síntese.

Para a síntese do aluminato de zinco pelo método de complexação metal-quitosana, 9,84 g do polímero quitosana [$(C_6H_{11}O_4N)_n$] foram dissolvidos em 334 mL de solução de ácido acético [CH_3COOH] (5% v/v) a temperatura ambiente e sob agitação constante. Nitrato de alumínio [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] e nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] foram utilizados como fontes de alumínio e zinco, respectivamente, na proporção estequiométrica de 2:1. Para tanto,

31,5 g de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] foram dissolvidos em 30 mL de água destilada e 11,88 g de nitrato de zinco [Zn(NO₃)₂.6H₂O] foram dissolvidos em 20 mL de água destilada. As soluções aquosas de Zn e Al foram, então, adicionadas simultaneamente à solução polimérica, sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente. Logo após, com auxílio de uma bomba peristáltica, a solução Zn-Al-quitosana foi adicionada gota a gota à uma quantidade apropriada de solução de hidróxido de amônio [NH₄OH] (50% v/v), sob vigorosa agitação. Depois de adicionadas as soluções, o sistema foi mantido sob agitação por 2 horas para garantir a total geleificação do processo, a um pH=9,0. As esferas de gel obtidas foram separadas da solução por filtração, lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente por 18 horas. Após, foram calcinadas em atmosfera oxidante (ar) em temperaturas de 500 a 900 °C, por 4 horas, para formar o óxido ternário e eliminar a matéria orgânica. Após resfriadas à temperatura ambiente, as esferas foram finamente moídas e passadas em peneira com granulometria de 200 mesh para garantir uma melhor homogeneidade do catalisador. O sólido obtido foi acondicionado em recipientes plásticos.

3.2.3 Caracterização do ZnAl₂O₄

O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica diferencial (ATD).

As difrações de raios-X foram realizadas em difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advanced, com fonte de radiação Cu-K α , a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados em uma faixa 2 θ entre 25-70° com passo de contagem de 0,03° e tempo de contagem de 35 segundos. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado através do maior pico de difração utilizando a equação de Scherrer (IKEZAWA et al., 2001):

$$D' = K' \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (11)$$

onde D' é o tamanho do cristalito, K' é a constante de Scherrer (0,90), λ é o comprimento de onda emitido (0,15425 nm para Cu-K α), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade da amostra (neste estudo, localizado em 2 θ = 36,75°) e θ é o ângulo de Bragg.

A espectroscopia no infravermelho foi realizada utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro Bruker, Tensor 27 Standard System. A faixa medida foi em um comprimento de onda que abrange uma janela espectral de 4000 a 370 cm⁻¹.

Para avaliação da morfologia das partículas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura em equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550.

A análise da área superficial BET foi realizada utilizando um equipamento ASAP 2020 na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0 a 0,99, através da isoterma de adsorção-desorção de N_2 a temperatura de 77 K. As áreas superficiais específicas foram calculadas de acordo com o método BET, e as distribuições de tamanho dos poros foram obtidas de acordo com o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) através dos dados de adsorção.

As curvas de análise térmica diferencial foram obtidas através de um equipamento Netzsch STA 409, utilizando-se razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio, com vazão de gás na ordem de 100 mL min^{-1} , sob pressão atmosférica.

3.2.4 Metodologia dos ensaios de adsorção

Antes da etapa fotocatalítica, é necessário atingir o equilíbrio de adsorção dos materiais usados como fotocatalisadores. Para o estudo da adsorção do material sintetizado, foram utilizadas soluções aquosas do corante Vermelho Procion H-E7B em diferentes concentrações iniciais, sem ajuste do pH.

Os testes de adsorção foram realizados no interior de um béquer com capacidade de 250 mL. Colocou-se 100 mL de solução sintética do corante e adicionaram-se 0,1 g do catalisador (1 g L^{-1}). Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação de 100 rpm à temperatura ambiente de aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$ até que o equilíbrio fosse atingido. Considerou-se o sistema em equilíbrio quando três amostras seguidas apresentaram aproximadamente a mesma absorbância. Em intervalos de tempo de 15 minutos, alíquotas da solução foram retiradas e centrifugadas. A concentração de corante na solução aquosa foi determinada através da medição da absorbância utilizando espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-1800) no comprimento de onda de máxima absorbância para o Vermelho Procion H-E7B, $\lambda_{\text{máx}} = 543\text{ nm}$.

Para os experimentos utilizando o corante Vermelho Procion H-E7B, foi construída uma curva de calibração, concentração de corante em função da absorbância, ilustrada na Figura 7. Foi medida a absorbância de soluções aquosas do corante em cinco concentrações diferentes: 50, 70, 100, 130 e 150 mg L^{-1} . Através desta curva, determinou-se a concentração do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

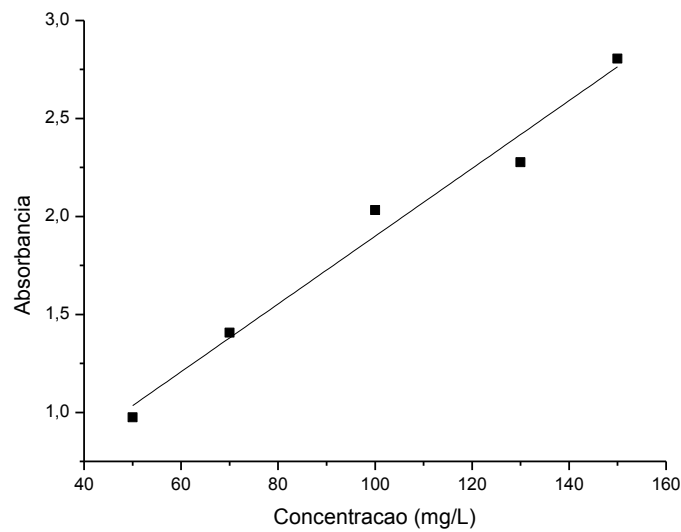


Figura 7 – Curva de calibração para o corante Vermelho Procion H-E7B, para diferentes concentrações de soluções.

A equação da reta gerada pela curva de calibração do gráfico da concentração em função da absorbância, foi:

$$A = 0,0173 C + 0,16949 \quad (12)$$

onde A é a absorbância do corante medida no espectrofotômetro e C é a concentração do corante na fase fluida (mg L^{-1}).

3.2.5 Metodologia dos ensaios fotocatalíticos com irradiação artificial

Para os testes de fotocatalise, foi selecionada uma das amostras de ZnAl_2O_4 sintetizadas neste trabalho, ou seja, a amostra calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Esta amostra foi escolhida, pois apresentou melhores resultados de adsorção. Além das amostras sintetizadas, foram também avaliados os resultados de degradação sem o uso de catalisador (fotólise) e com o catalisador dióxido de titânio comercial (TiO_2 P-25 Degussa) em um ensaio comparativo de atividade fotocatalítica do corante Vermelho Procion H-E7B. O TiO_2 (P-25 Degussa) é constituída principalmente pela fase anatase (77,6% anatase e 22,4% rutila) e possui uma área superficial de, aproximadamente, $49,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (YU et al., 2006).

A degradação fotocatalítica do corante foi estudada para diferentes concentrações iniciais de corante (130, 200 e 300 mg L⁻¹), e diferentes concentrações de catalisador (0,25, 0,5, 0,75 e 1 g L⁻¹). A temperatura durante a reação foi mantida em 25 °C com o auxílio de um banho termostático. Foi mantido um volume fixo de solução de 100 mL. Antes da irradiação UV, a suspensão com o corante e o fotocatalisador foi agitada até atingir o equilíbrio de adsorção. No final deste período de adsorção, a concentração da solução foi determinada e considerada como sendo a concentração inicial (C₀) para o experimento de fotocatalise. Logo após, a lâmpada de vapor de mercúrio era ligada e a solução agitada em uma velocidade de 100 rpm. Amostras foram retiradas em períodos de tempos pré-determinados e centrifugadas por 10 minutos em rotação de 4000 rpm, a fim de separar o catalisador da solução para determinação da absorbância da mesma. A degradação do corante foi monitorada através da medida da absorbância a 543 nm.

A Figura 8 apresenta um esquema do equipamento utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

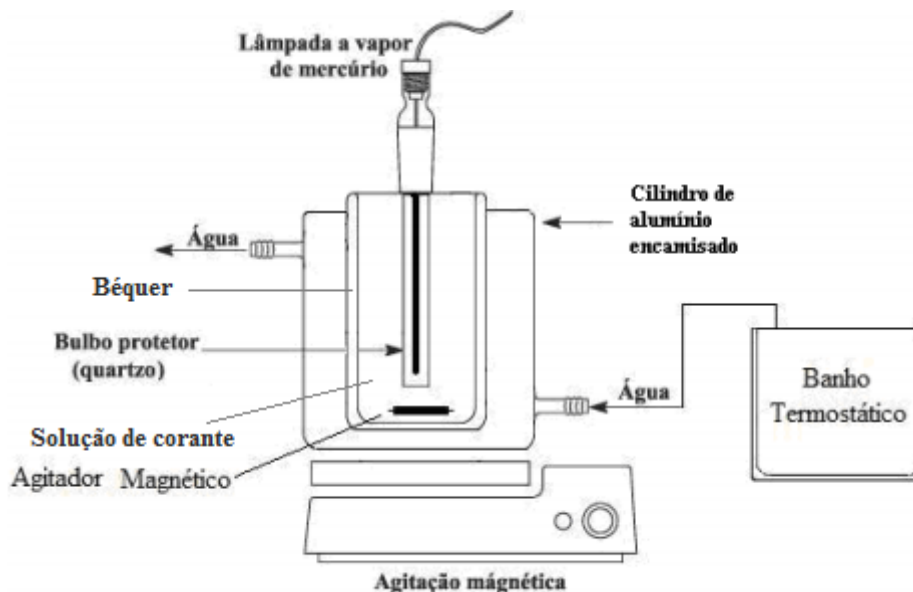


Figura 8 – Representação esquemática dos equipamentos usados nos ensaios de fotocatalise (PAZ, 2012).

O reator foi do tipo batelada, constituído de um béquer de vidro transparente, com diâmetro interno de 5,5 cm e altura de 16 cm (volume de 250 mL). A lâmpada de vapor de mercúrio, da marca AVANT de 80 watts de potência, foi fixada no interior de um tubo de quartzo e acoplada no centro do reator. A parte externa deste tubo foi revestida com papel alumínio para proteção externa da irradiação UV, permitindo assim, que os raios fossem

refletidos para dentro do reator. A agitação do meio reacional para manter o catalisador em suspensão foi realizada com o auxílio de agitação magnética. O reator possuía um cilindro de alumínio encamisado que permitia a passagem de água de refrigeração que era bombeada com auxílio de banho termostático. Esse procedimento permitia a manutenção da temperatura de reação na faixa de 25 °C

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o estudo da síntese, adsorção e atividade fotocatalítica do ZnAl_2O_4 .

4.1 Caracterizações do catalisador

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi utilizada para investigar a fase estrutural e o tamanho médio do cristalito do espinélio de aluminato de zinco. A Figura 9 apresenta os padrões de difração de raios-x para os pós de aluminato de zinco sintetizados nas diferentes temperaturas de calcinação (de 500 a 900 °C). De acordo com os padrões de difração de raios-X, todos os picos são indexados conforme a carta JCPDS no. 05-0669, caracterizando estrutura cúbica de face centrada do espinélio aluminato de zinco. As intensidades e posições dos picos dos materiais sintetizados estão de acordo com os da carta JCPDS, o que indica que há uma formação completa da fase espinélio nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. A estrutura de espinélio é confirmada pelos picos característicos em 2θ de 31,321°; 36,906°; 44,884°; 49,219°; 55,701°, 59,446°, 65,355° que são correspondentes a (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 4 2), (5 1 1) e (4 4 0) dos planos de difração (WEI e CHEN, 2006).

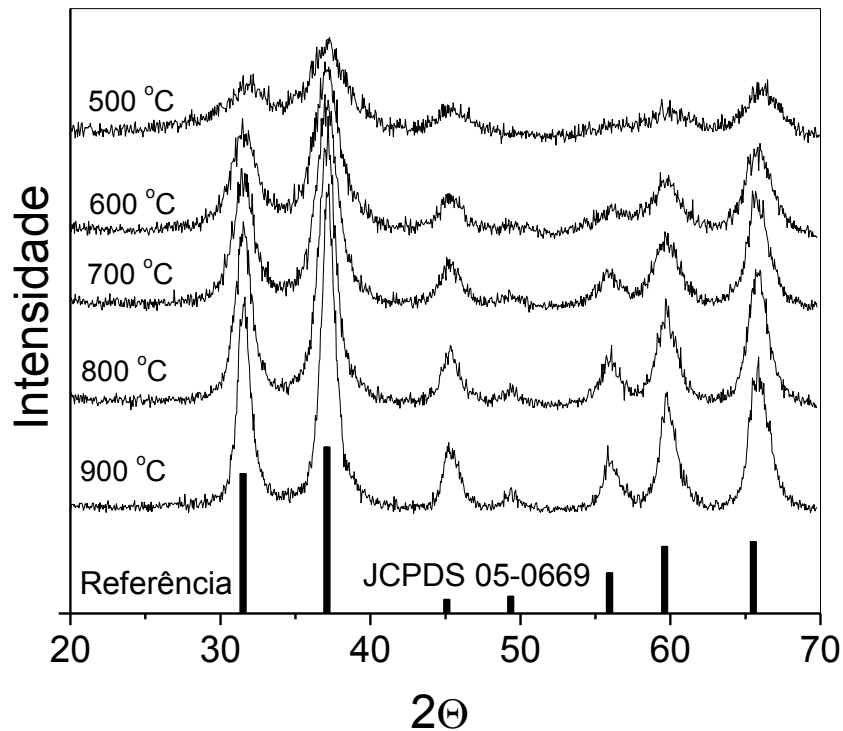


Figura 9 – Difração de raios-X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação e a Carta JCPDS No. 05-0669.

Picos de nenhuma outra fase nem impurezas foram detectados. Também pode ser observado que a largura dos picos para as amostras calcinadas a temperaturas mais baixas são maiores e com menor intensidade, indicando que o tamanho do cristalito obtido é menor. Por outro lado, com o aumento da temperatura de calcinação, a largura dos picos torna-se mais estreita, o que é associado ao aumento do tamanho do cristalito e da cristalinidade do material. O tamanho médio do cristalito foi estimado aplicando-se a Equação de Scherrer no pico de maior intensidade para cada amostra, ou seja, no pico em $2\theta = 36,75^\circ$ para todas as amostras. O tamanho médio do cristalito para todas as amostras é apresentado na Tabela 1. O tamanho de cristal encontrado para todas as amostras foi muito pequeno, com valores entre 3,60 e 7,91 nm.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi aplicada para caracterizar a interação da quitosana com os íons de Zn e Al, e para confirmar a formação da estrutura do espinélio ZnAl_2O_4 . Segundo Nuernberg (2012), Braga (2009a) e Braga (2009b), a quitosana tem capacidade de formar complexos com íons metálicos devido à presença de grupos funcionais potencialmente reativos em sua estrutura, como grupos amina, grupos hidroxila ligados a carbonos primários e secundários e também alguns grupos acetamida. A Figura 10 (b) apresenta o espectro no infravermelho do complexo Zn-Al-quitosana antes da calcinação, o qual exibe bandas características da quitosana, concordando com a Figura 10 (a). As bandas correspondentes à quitosana localizadas em 2900 cm^{-1} são relativas às vibrações N-H; em 1665 cm^{-1} , associadas aos grupamentos acetyl (C=O) da quitosana; em 1380 cm^{-1} , atribuídas à amida III (combinação de deformação N-H e estiramento C-N); e em $1063\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração C-O (SIFONTES et al., 2011). A banda na região de 3400 cm^{-1} está associada ao estiramento dos grupos OH sobrepostos pelo estiramento do polímero quitosana (NUERNBERG et al., 2012). A mudança observada nas intensidades das bandas entre a quitosana e o complexo Zn-Al-quitosana sugere que os íons Zn e Al interagem com esses grupos funcionais durante a formação do complexo metal-quitosana. A banda de absorção intensa que está localizada na faixa de $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 10 (b)) pode ser atribuída aos diferentes modos de vibração dos grupamentos N-H, M-O-M e M-O, onde M = Zn ou Al (BRAGA et al., 2009b). O aumento da intensidade da banda em 1380 cm^{-1} no espectro da amostra do complexo Zn-Al-quitosana é devido à forte interação dos metais (Zn-Al) com os grupamentos amina do polímero ligado ao anel glicosídico.

Na Figura 10 (c) à (f), são apresentados os espectros de infravermelho para as amostras calcinadas de 500 a 900 °C. Uma diferença considerável entre as características das bandas do complexo Zn-Al-quitosana e das amostras calcinadas pode ser observada. O espectro para todas as amostras calcinadas exibiu uma ampla banda em comum próximo a 3450 cm^{-1} e próximo a 1640 cm^{-1} , devido às vibrações do estiramento -OH e vibrações de deformação das moléculas de água, respectivamente. As bandas entre $450\text{ e }700\text{ cm}^{-1}$ confirmam a formação da estrutura espinélio de ZnAl_2O_4 , confirmado pela análise de difração de raios-X (Figura 9). Estas bandas são típicas de ligações Zn-O e Al-O, que formam o espinélio ZnAl_2O_4 e indicam sua formação em todas as amostras sintetizadas (KUMAR et al., 2012).

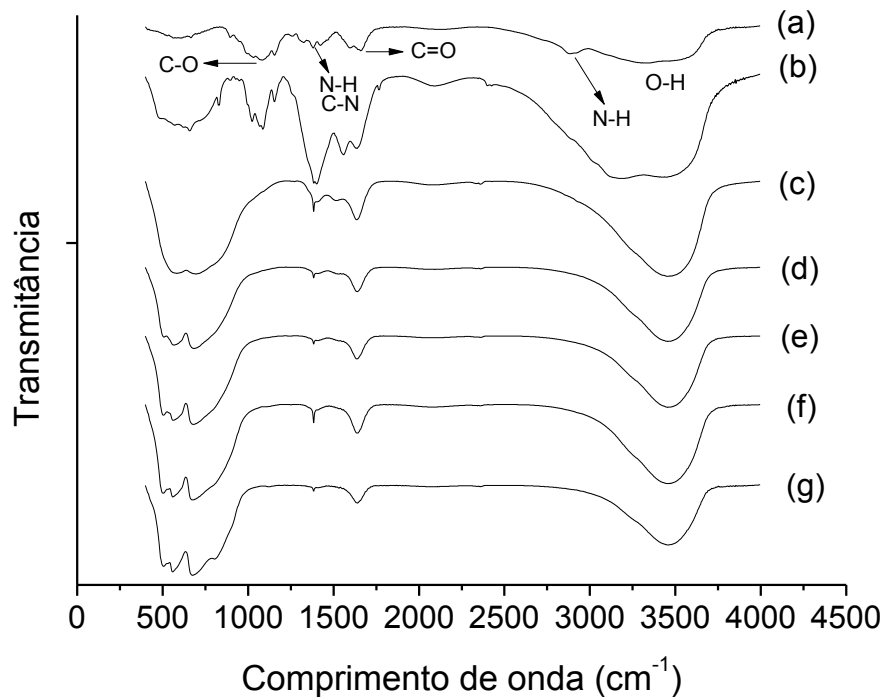


Figura 10 – Espectro FTIR para a quitosana (a), as esferas (complexo Zn-Al-quitosana) secas a temperatura ambiente por 18 h (b), e as esferas calcinadas a 500 (c), 600 (d), 700 (e), 800 (f) e 900 °C (g).

4.1.3 Análises texturais

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET) e a distribuição do tamanho de poro correspondente das amostras de aluminato de zinco calcinadas em diferentes temperaturas estão dispostas na Figura 11 (a) e (b), respectivamente. As isotermas de adsorção-dessorção tiveram comportamento similar para todas as amostras e, de acordo com a classificação IUPAC, as isotermas são do tipo IV, apresentando um ciclo de histerese que indica a presença de estrutura mesoporosa, predominantemente. A presença de mesoporos foi confirmada pela análise da distribuição do tamanho de poro (Figura 11 (b)), a qual apresenta um espectro do diâmetro do poro na região de mesoporos para todas as amostras (20 Å < tamanho do poro < 500 Å), segundo a classificação IUPAC. Além disso, a distribuição do tamanho de poro para todas as amostras foi uniforme e unimodal, com um máximo na faixa de 40-60 Å, correspondente à grande quantidade de poros desocupados entre as partículas (COLLAZZO et al., 2011; FOLETTO et al., 2012). Na Figura 11 (b), pode-se observar que a largura do pico

máximo da distribuição do tamanho de poro aumenta e a altura diminui com o aumento da temperatura de calcinação das amostras.

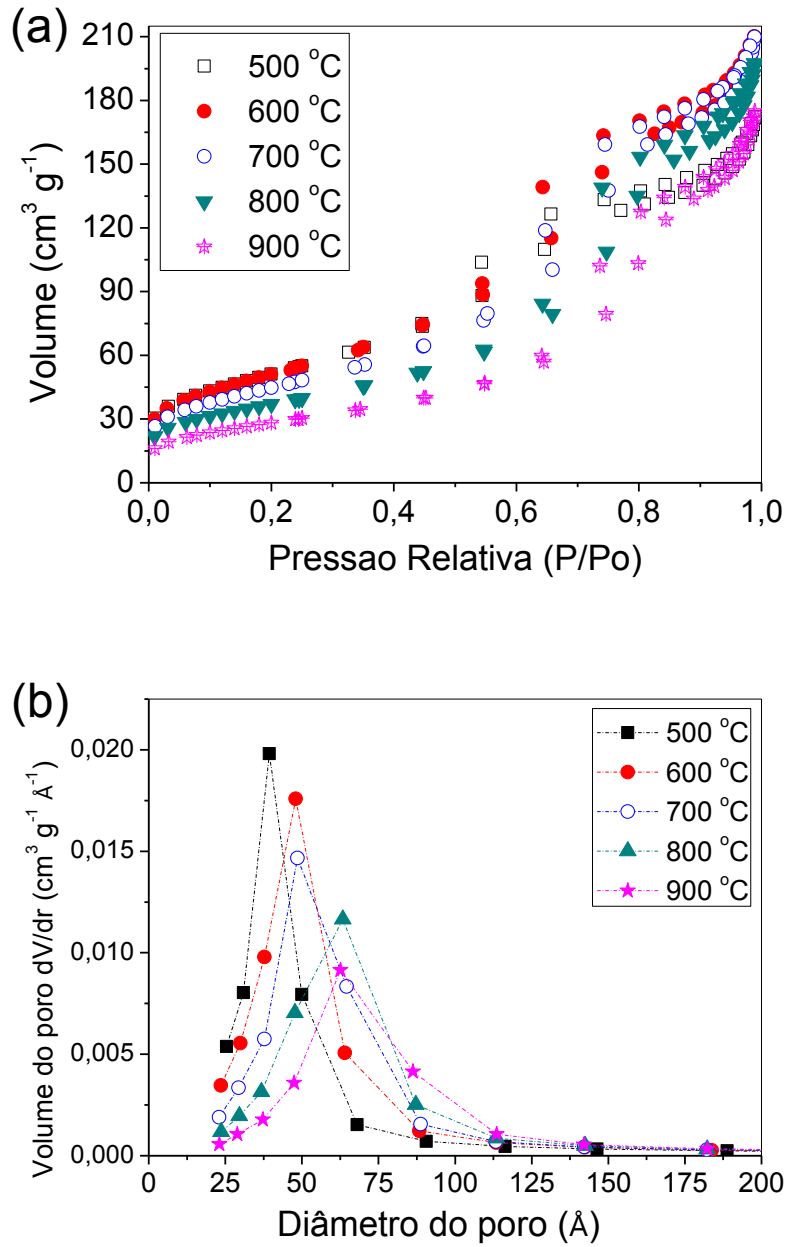


Figura 11 – Isothermas de adsorção-desorção de nitrogênio (a), e distribuição do tamanho de poro (b) das amostras obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.

A área superficial e as propriedades do poro das partículas de ZnAl_2O_4 calcinadas em diferentes temperaturas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Área superficial, tamanho médio do cristalito e parâmetros dos poros das partículas de ZnAl_2O_4 sintetizadas por diferentes temperaturas.

Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho Médio de Poro (Å)
500 °C	3,60	185	0,283	56,67
600 °C	4,68	185	0,337	62,90
700 °C	5,00	162	0,333	69,51
800 °C	6,76	134	0,311	78,80
900 °C	7,91	103	0,274	90,05

Os dados indicam que o tamanho do poro aumenta significativamente com o aumento da temperatura de calcinação, embora o volume total de poros permaneça praticamente inalterado. Todas as amostras apresentaram um alto volume de poros, e as amostras obtidas em maiores temperaturas de calcinação apresentaram um maior tamanho de poro médio. Valores importantes em relação à área superficial foram obtidos. Foram obtidas áreas superficiais maiores para as amostras calcinadas a 500 e 600 °C (aproximadamente $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ambos), e também para a amostra calcinada a 700 °C (aproximadamente $162 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Já para as amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas (800 e 900 °C), pode-se observar uma diminuição significativa da área superficial. Por exemplo, para a amostra calcinada a 900 °C houve uma redução de aproximadamente 44% no valor da área superficial, em comparação às amostras preparadas nas temperaturas de 500 e 600 °C.

Na Tabela 2 são apresentadas comparações entre algumas propriedades físicas do ZnAl_2O_4 obtido por diferentes rotas. Pode-se observar que cada método resulta em partículas de ZnAl_2O_4 com diferentes características físicas. Apesar dos métodos com microondas (FOLETTTO et al., 2012; ZAWADZKI, 2006), hidrotérmico (FOLETTTO et al., 2012), e citrato (CHEN et al., 2004) gerarem partículas com elevadas áreas superficiais, a rota de síntese proposta neste trabalho também resultou em um material com área superficial tão elevada ou superiora aos demais métodos, como é listado na Tabela 2. O método de complexação metal-quitosana resulta em uma combinação de características intrínsecas e desejáveis para propósitos catalíticos como elevados volume e tamanho de poro, elevada porosidade e pequeno tamanho de cristalito. Além disso, a rota de síntese proposta é mais fácil e simples, pois não necessita de uma fonte de energia sofisticada, como microondas, e nem de um

recipiente fechado a elevada pressão para a síntese, como no caso dos métodos hidrotérmico e hidrotérmico com microondas.

Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades físicas das partículas de $ZnAl_2O_4$ preparadas por diferentes métodos.

Método de Síntese	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Tamanho de cristalito médio (nm)	Tamanho Médio de Poro (Å)	Volume de poro total ($cm^3 g^{-1}$)	Referência
Complexação Metal-Quitossana	103-185	3,6-7,9	56-90	0,274-0,337	Este trabalho
Co-precipitação	22,36	482	-	-	CHEN et al., 2002
Co-precipitação	86	8	-	-	FARHADI et al., 2010
Co-precipitação	94,4	12,93	98,5	0,261	FOLETTTO et al., 2012
Co-precipitação	160	~ 50	-	0,38	WALERCZY et al., 2011
Rota Alcóxido	126	28	-	-	AREÁN et al., 1997
Sol-gel	58	15-20	58	0,029	WEI et al., 2006
Citrato	230	5-8	36	0,22	CHEN et al., 2004
Citrato	73,5	10,2	40-70	0,157	LI et al., 2011
Hidrotérmico	165,5	14,6	80	-	ZHU et al., 2011
Hidrotérmico	127,6	12,1	70	0,286	LI et al., 2011
Hidrotérmico	99	10	54	0,16	GRABOWSKA et al., 2004
Hidrotérmico	254,7	17,7	38,2	0,092	FOLETTTO et al., 2012
Solvotérmico	165,5	14,6	20	0,312	LI et al., 2011
Solvotérmico	180	~ 50	-	~ 0,2	WALERCZY et al., 2011
Solvotérmico-Microondas	133	6	48	0,18	ZAWADZKI et al., 2009
Solvotérmico-Microondas	140	~ 50	-	~ 0,2	WALERCZY et al., 2011
Solvotérmico-Microondas	220	11,2	< 10	0,135	ZAWADZKI et al., 2006
Solvotérmico-Microondas	279,7	10	82,1	0,626	FOLETTTO et al., 2012
Sol-gel modificado	40,45	26,82	148,7	0,15	KUMAR et al., 2012
Sol-gel dirigido por epóxido	160	11	28,9	0,446	DAVIS et al., 2012
Combustão	20,7	14,5	-	-	VISINESCU et al., 2011
Combustão	17,3	-	-	0,023	ALVES et al., 2012

4.1.4 Imagem fotográfica das esferas precursoras de metal-quitosana

A imagem mostrada na Figura 12 foi obtida através do uso de uma câmera fotográfica NIKON Coolpix P510. Observa-se, através da foto, que as partículas esféricas possuem tamanho de aproximadamente 3 mm.

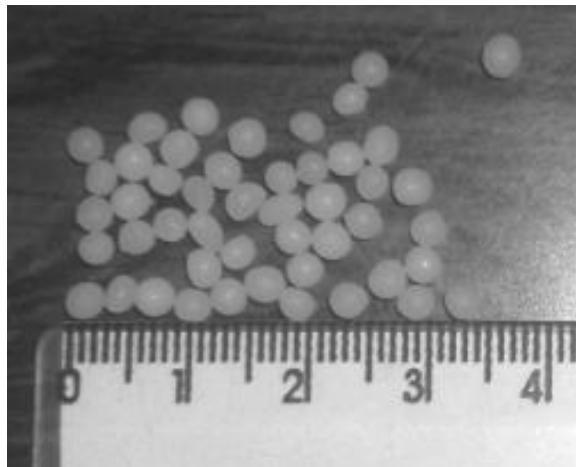


Figura 12 – Foto das esferas de aluminato de zinco obtidas após secagem à temperatura ambiente por 18 h.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para observar a morfologia das diferentes amostras sintetizadas. A Figura 13 apresenta as imagens MEV (a) da superfície externa da esfera de $ZnAl_2O_4$ depois de seca à temperatura ambiente por 18 h, (b) da superfície externa da esfera calcinada a 500 °C, (c) da superfície interna da esfera calcinada a 500 °C, e (d) da superfície interna da esfera calcinada a 900 °C. Na Figura 13 (a), podemos observar que a superfície da esfera é irregular, mas sem rachaduras. O diâmetro médio da esfera determinado pela MEV foi de aproximadamente 2-3 mm. Na Figura 13 (b), observa-se as rachaduras causadas pela calcinação. Durante este processo ocorre a decomposição da matéria orgânica (quitosana), e só após ocorre a formação dos poros, quando as substâncias voláteis são eliminadas (BRAGA et al., 2009b). Nas Figuras 13 (c) e (d) é possível visualizar a porosidade interna das esferas. A esfera calcinada a 500 °C (Figura 13 (c)) apresenta cavidades menores que a esfera calcinada à 900 °C (Figura 13 (d)), o que

está em concordância com os resultados obtidos em relação ao tamanho de poro, mostrado na Tabela 1.

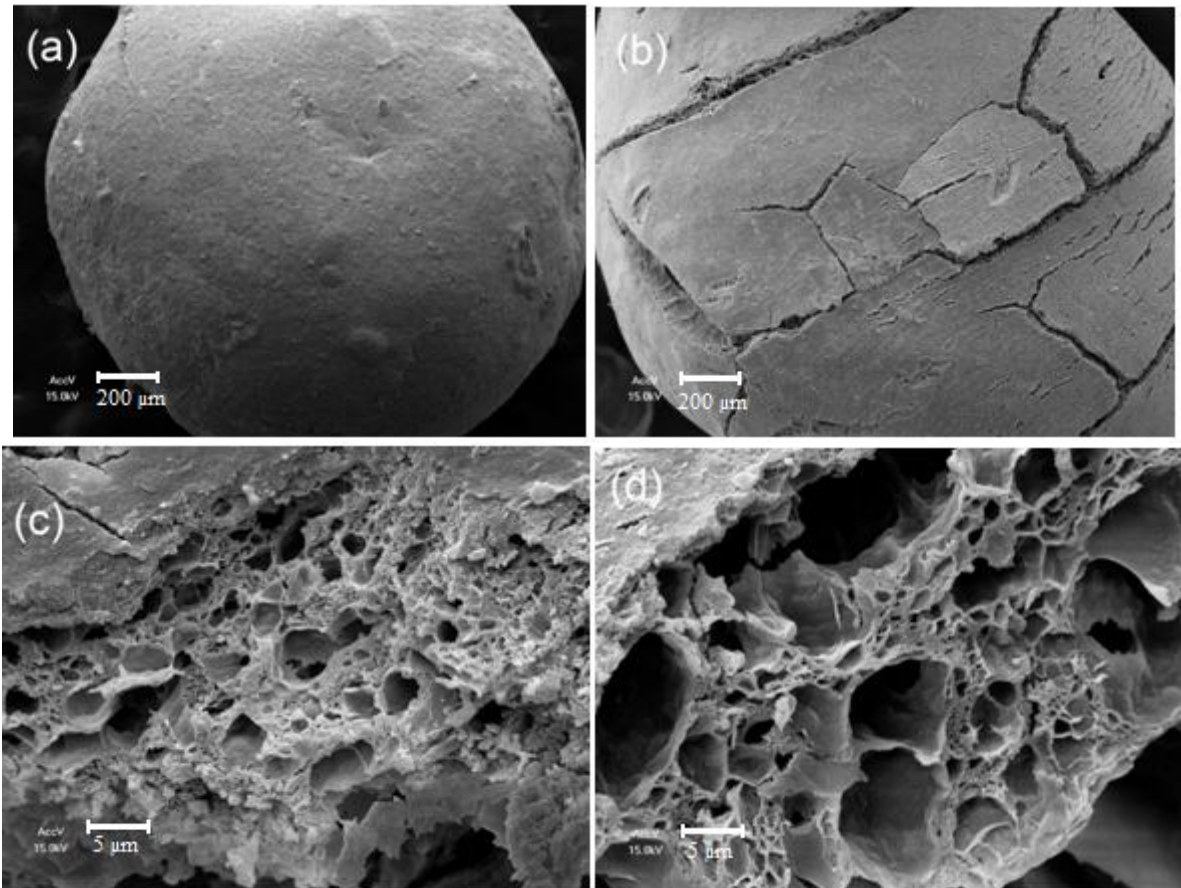


Figura 13 – Imagens de MEV (a) da superfície externa da esfera seca à temperatura ambiente por 18 h, (b) da superfície externa da esfera calcinada a 500 °C, (c) superfície interna da esfera calcinada a 500 °C, e (d) superfície interna das esferas calcinadas a 900 °C.

4.1.6 Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial, apresentada na Figura 14, foi realizada com o objetivo de verificar o comportamento térmico do ZnAl_2O_4 .

A ausência de qualquer pico exotérmico na curva do espinélio ZnAl_2O_4 indica que nenhum processo de recristalização ocorre a temperaturas de até 900 °C (GRABOWSKA et al., 2006; ZAWADZKI, 2006). A análise ATD revela apenas um pico endotérmico, que é observado em todas as amostras, sendo mais saliente para a amostra calcinada a 900 °C. Ele se estende da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C e está associado à

desidratação, ou seja, à liberação de água molecular adsorvida fisicamente e à remoção de água constitucional do aluminato de zinco (ALVES et al., 2012; GRABOWSKA et al., 2006; ZAWADZKI, 2006).

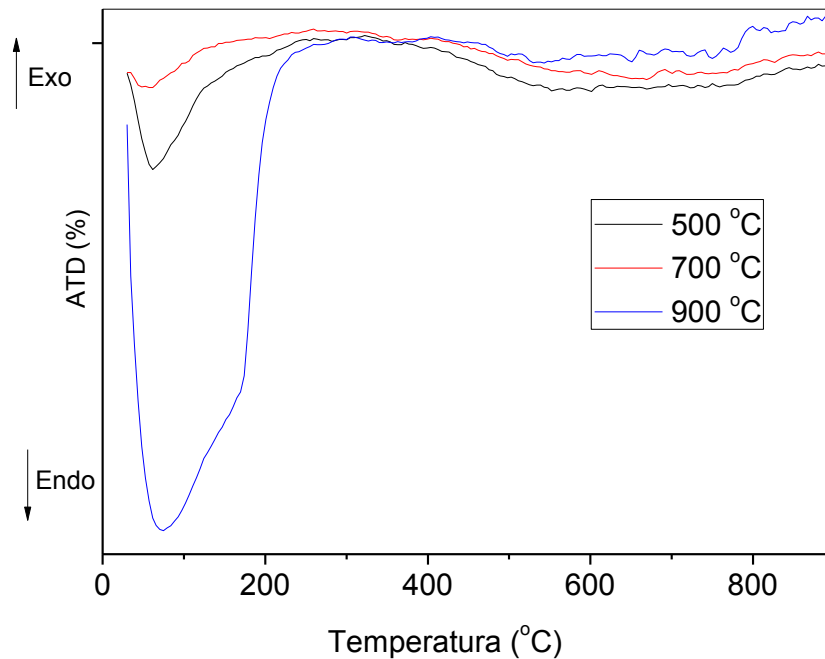


Figura 14 – Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das amostras de $ZnAl_2O_4$ calcinadas a 500, 700 e 900 °C.

4.2 Testes fotocatalíticos

Como descrito anteriormente, um dos objetivos deste trabalho foi investigar a atividade catalítica na fotodegradação de um corante de indústria têxtil com uso de luz ultravioleta.

Neste estudo, foi avaliada a influência de algumas condições operacionais no processo de fotocatalise, como concentração inicial do corante e quantidade de catalisador. Os testes foram realizados comparativamente entre as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação. Também foram realizados testes comparativos destas amostras com o composto comercial TiO_2 (P-25 Degussa).

4.2.1 Estudo da influência da temperatura de calcinação do catalisador sobre o processo fotocatalítico

A Figura 15 apresenta as curvas da porcentagem de remoção do corante em função do tempo para todas as amostras sintetizadas, bem como o ensaio de fotólise (somente com presença da luz UV). Constatou-se que a amostra de ZnAl_2O_4 calcinada a 500°C apresentou uma atividade fotocatalítica ligeiramente superior em relação às demais amostras nos primeiros 60 min de reação. A partir desse tempo, comportamento similar foi observado para todas as amostras, que atingiram de 95 a 100% de remoção em 120 minutos de reação. Na ausência do catalisador e presença apenas de irradiação UV (fotólise), a amostra atinge aproximadamente 95% de remoção em 210 minutos. Dessa forma, a amostra calcinada na menor temperatura, 500°C , foi a selecionada para os ensaios fotocatalíticos posteriores, visando estudar a influência das diferentes concentrações iniciais de corante e massas de catalisador.

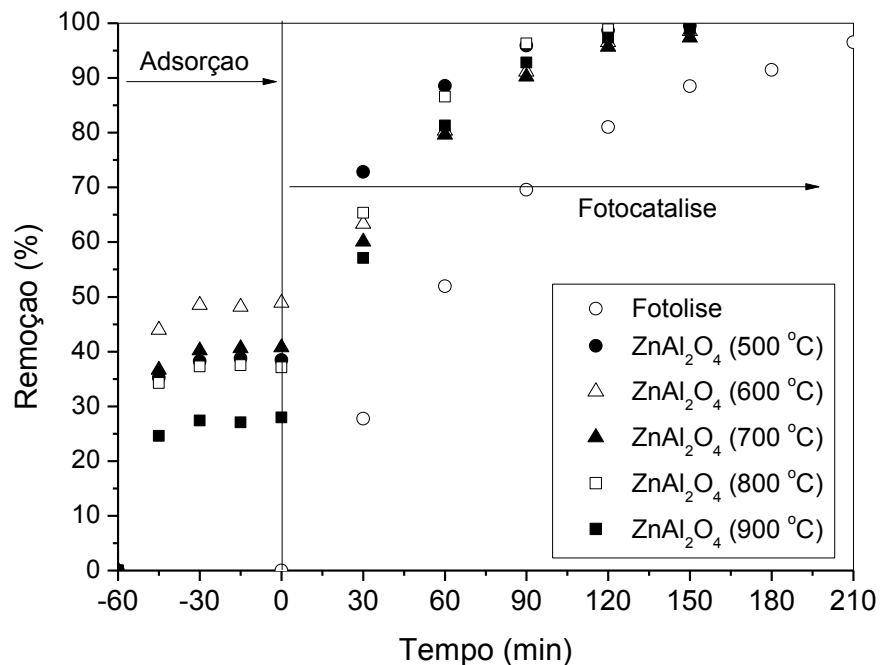


Figura 15 – Influência da temperatura de calcinação das amostras sintetizadas de ZnAl_2O_4 para degradação do corante Vermelho Procion H-E7B a uma concentração de 130 mg L^{-1} .

4.2.2 Estudo da influência da concentração inicial de corante

O efeito da concentração inicial do Vermelho Procion H-E7B na degradação fotocatalítica sob luz UV foi investigado, variando-se a concentração do corante de 50 a 150 mg L⁻¹ e mantendo-se constante a concentração do ZnAl₂O₄ (500 °C) em 1 g L⁻¹. A Figura 16 mostra o resultado dos testes de adsorção e fotocatalíticos para as diferentes concentrações iniciais de corante.

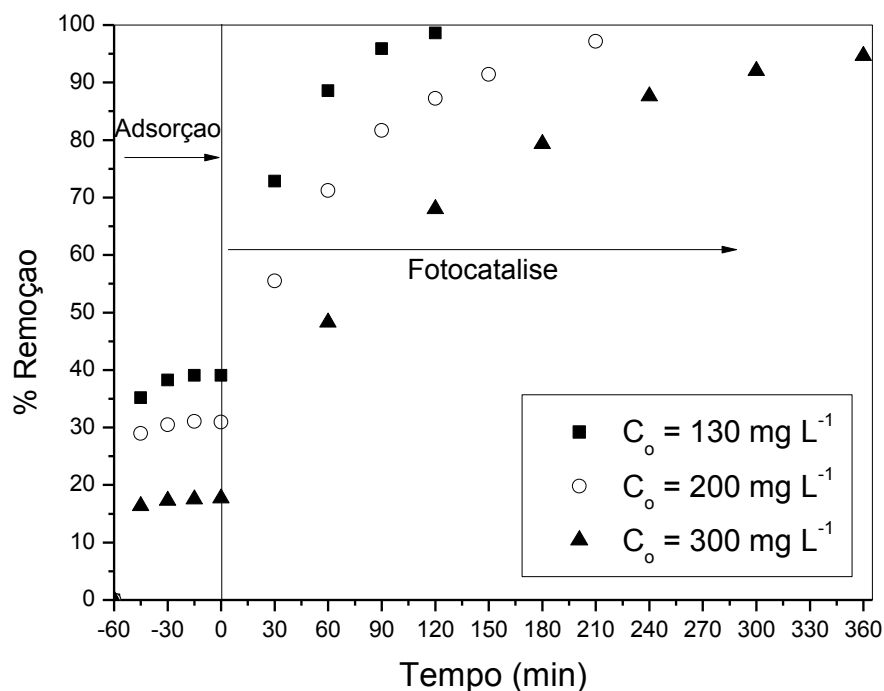


Figura 16 – Influência da concentração inicial de corante na fotodegradação catalítica do mesmo e influência da adsorção no processo de degradação, para uma concentração de 1 g L⁻¹ de catalisador.

Antes da irradiação UV, a solução com o corante e o catalisador foi agitada no escuro, ou seja, sem a presença da radiação UV, por 60 minutos, até atingir o equilíbrio de adsorção. Nota-se que, com o aumento da concentração de corante, há uma diminuição na eficiência da degradação. Quando a concentração de corante aumenta de 130 para 300 mg L⁻¹, a degradação diminui de 100% para aproximadamente 70%, respectivamente, em 120 minutos de irradiação UV. O aumento da concentração de corante diminui o percurso do fóton entrando na solução de corante. Ou seja, uma quantidade significativa de luz é absorvida pelas moléculas de corante e não pelo catalisador, o que deve reduzir a eficiência catalítica

(FOLETTTO et al., 2012 *In press*). Este fenômeno também pode ser justificado pelo número de sítios ativos na interface $ZnAl_2O_4/H_2O$. Além disso, em baixas concentrações de corante, há muito mais moléculas de água que são absorvidas nas partículas livres de $ZnAl_2O_4$, produzindo radicais hidroxila e conduzindo a um rápido processo de oxidação. Por outro lado, em concentrações elevadas de corante, há uma pequena proporção de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, pois o número de sítios ativos disponíveis permanece o mesmo. Conseqüentemente, a adsorção competitiva entre moléculas de corante e moléculas de água aumenta e leva a um decréscimo da taxa de fotodegradação (FOLETTTO et al., 2012 *In press*).

4.2.3 Estudo cinético

Muitas reações de fotodegradação de poluentes orgânicos seguem uma cinética de primeira-ordem (CALVETE et al., 2009; WANG et al., 2011; YU et al., 2002), onde a taxa de fotodegradação (r), neste caso, pode ser expressa como primeira-ordem relativamente ao desaparecimento das moléculas de corante, isto é:

$$r = - dC/dt = k.C \quad (13)$$

A taxa de reação integrada nos dá:

$$\ln C = - kt + \ln C_0, \quad (14)$$

que é usualmente escrita na forma exponencial:

$$C/C_0 = \exp (- kt) \quad (15)$$

A forma linearizada da equação (15) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln (C/C_0) = - kt \quad (16)$$

Portanto, o processo fotocatalítico da remoção de corante com irradiação UV segue uma cinética de primeira-ordem, de acordo com a equação (16), onde C_0 é a concentração inicial da solução de corante, C é a concentração no tempo t e k é a constante de reação do processo fotocatalítico. A concentração relativa C/C_0 também pode ser determinada pela razão A/A_0 , onde A e A_0 são a absorvância após o tempo de reação t e absorvância inicial, respectivamente. O comportamento linear obtido (ver Figura 17) indica uma reação de primeira-ordem e a inclinação da linha corresponde à constante da taxa de reação (k), cujos valores foram de 13×10^{-3} , 18×10^{-3} e $40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para as concentrações iniciais de corante de 300, 200 e 130 mg L^{-1} , respectivamente.

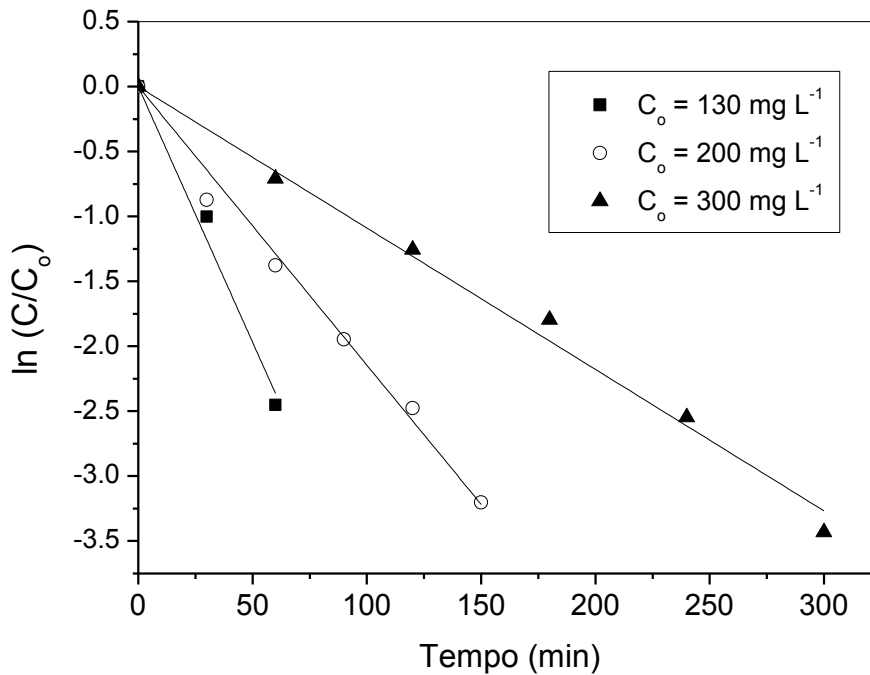


Figura 17 – Cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para as diferentes concentrações iniciais de corante e 1 g L^{-1} de catalisador.

4.2.4 Estudo do efeito da concentração de catalisador

Para investigar o efeito da quantidade de catalisador na eficiência de degradação do corante, foram realizados testes variando-se a quantidade de catalisador de $0,25$ a 1 g L^{-1} . A concentração inicial de Vermelho Procion H-E7B foi mantida constante durante os experimentos (130 mg L^{-1}). A Figura 18 mostra a influência da quantidade de ZnAl_2O_4 sobre a taxa de degradação do corante.

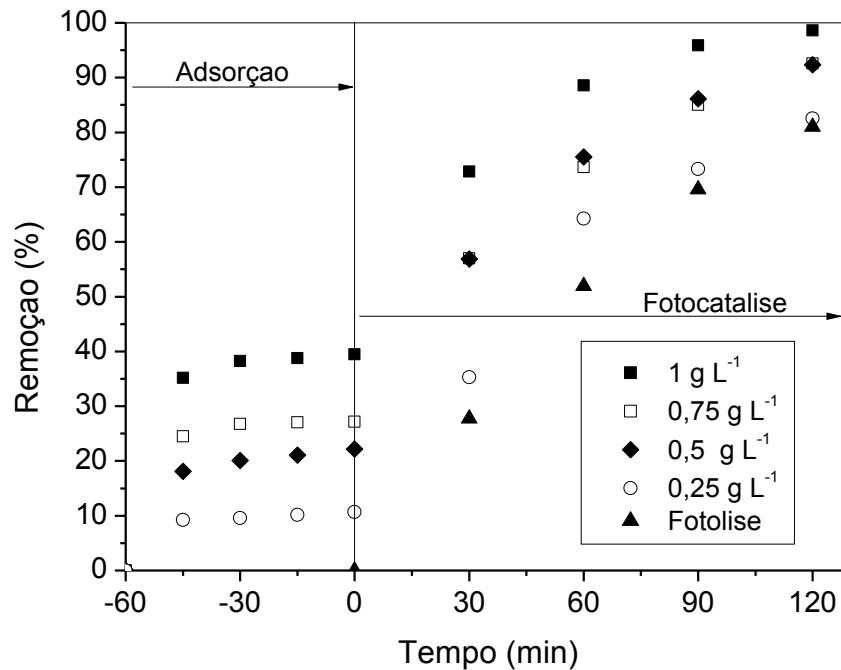


Figura 18 – Influência da concentração do catalisador ZnAl_2O_4 sobre a taxa de degradação do corante Vermelho Procion H-E7B.

Nas condições experimentais utilizadas, todo corante foi removido em 120 minutos de reação para a concentração de 1 g L^{-1} de catalisador, enquanto as demais amostras e o ensaio de fotólise atingiram entre 80 e 90% ou menos de remoção no mesmo tempo de reação.

Foi observado um crescimento na taxa de degradação do corante com o aumento da quantidade de catalisador, o que indica que os fótons que incidem são completamente absorvidos quando a concentração de ZnAl_2O_4 aumenta. Alguns pesquisadores observaram que para quantidades acima de 1 g L^{-1} , as partículas suspensas de catalisador bloqueariam a passagem da irradiação UV, aumentando a dispersão da luz irradiada, além de não ter efeitos positivos na eficiência da fotodegradação de corantes e outros poluentes orgânicos. Ademais, quantidades maiores de catalisador acarretariam em maiores custos operacionais (COLLAZZO, 2009).

Em altas concentrações de catalisador, também pode ocorrer a agregação de partículas formando partículas maiores, o que reduz a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais e, conseqüentemente, um decréscimo na eficiência da fotodegradação. Comportamento com tendência similar foi observado por alguns autores testando diferentes contaminantes (PAZ, 2012).

A partir da Figura 19, foram obtidas as constantes de velocidade da reação de fotodegradação do corante têxtil para as diferentes concentrações de catalisador.

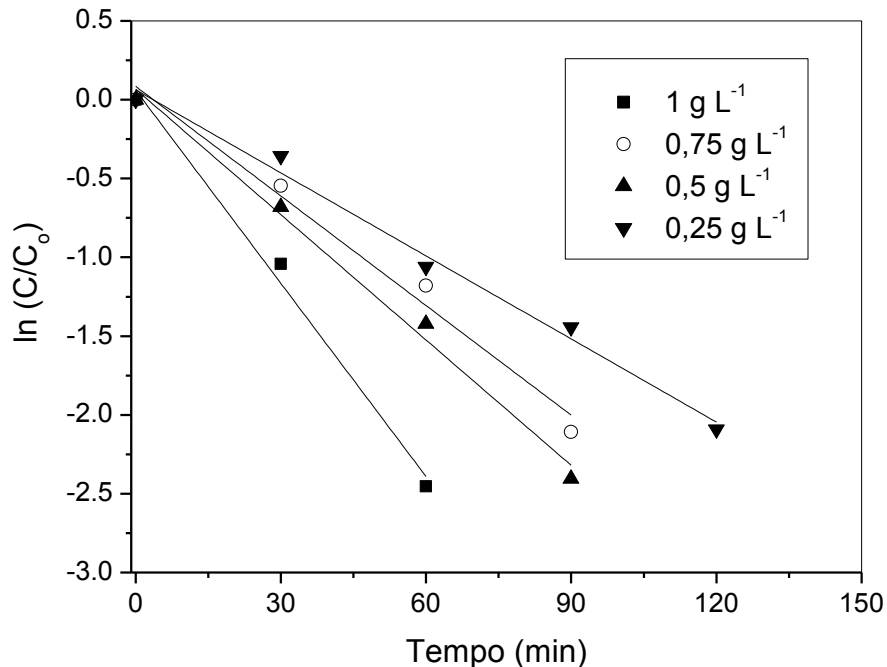


Figura 19 – Cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para as diferentes concentrações de catalisador. ($C_0 = 130 \text{ mg L}^{-1}$).

Os valores obtidos para as constantes foram 40×10^{-3} , 26×10^{-3} , 23×10^{-3} e $17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para as concentrações de catalisador na solução de 1, 0,75, 0,5 e 0,25 g L^{-1} , respectivamente. Assim, observa-se que a concentração de 1 g L^{-1} possui uma velocidade de degradação do corante significativamente maior em relação às demais concentrações usadas neste trabalho.

4.2.5 Comparação com o TiO_2

Na Figura 20, são apresentados os resultados da fotodegradação catalítica do corante Vermelho Procion H-E7B (130 mg L^{-1}) em função do tempo para o catalisador sintetizado, ZnAl_2O_4 calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e para o catalisador comercial TiO_2 P-25 Degussa.

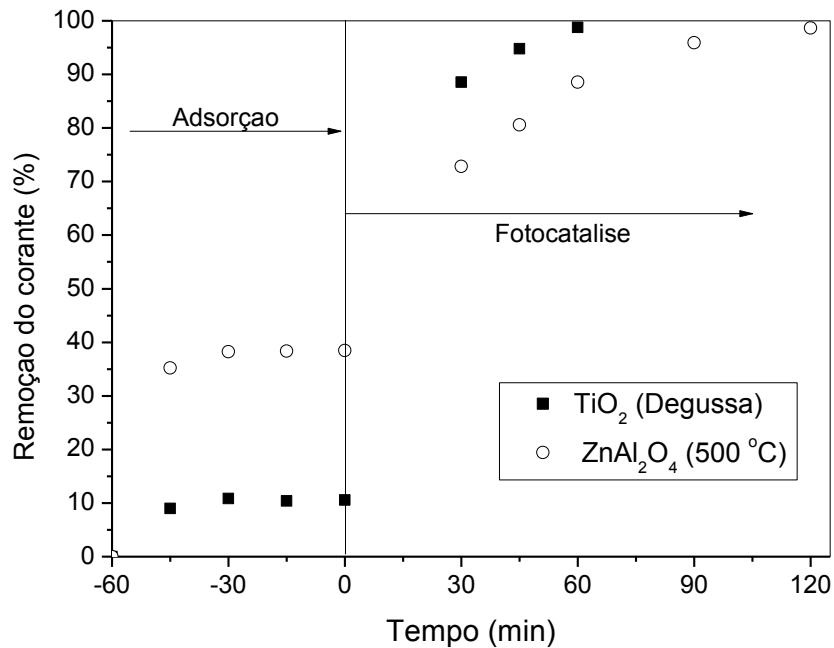


Figura 20 – Fotodegradação catalítica do Vermelho Procion H-E7B em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $C_0 = 130 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{catalisador}} = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} \sim 7,00$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se que o catalisador sintetizado, ZnAl_2O_4 , adsorveu mais que o catalisador comercial TiO_2 , porém o TiO_2 degradou o corante em menos tempo. A maior adsorção proporcionada pelo ZnAl_2O_4 pode ser atribuída a sua maior área superficial, $184,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, contra $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do TiO_2 (P-25 Degussa). Já a atividade fotocatalítica do TiO_2 foi maior em relação ao do aluminato de zinco em função do seu menor *band gap*, 3,2 eV (WANG et al., 2011), contra 3,8 eV do aluminato de zinco (FOLETTTO et al., 2012).

Na Fig. 21 estão apresentados os dados comparativos das cinéticas de fotodegradação do corante têxtil para os catalisadores ZnAl_2O_4 (500 °C) e TiO_2 (P-25 Degussa).

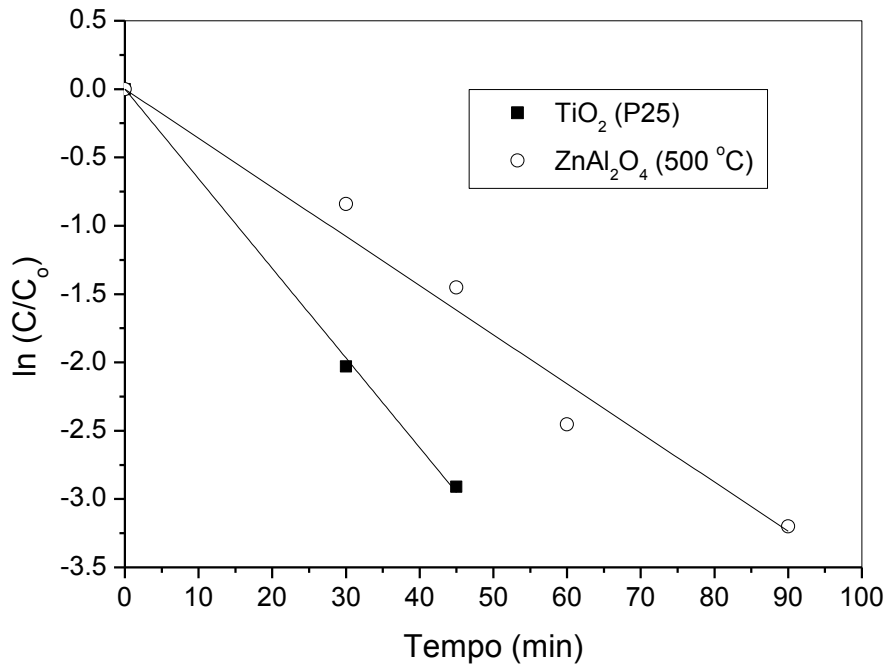


Figura 21 – Comparativo da cinética da reação de fotodegradação do corante têxtil para os catalisadores ZnAl₂O₄ (500 °C) e TiO₂ (P-25 Degussa). ($C_0 = 130 \text{ mg L}^{-1}$).

Os valores obtidos para as constantes de velocidade foram 40×10^{-3} e $130 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os catalisadores ZnAl₂O₄ (500 °C) e TiO₂ (P-25 Degussa), respectivamente. Guettai e Amar (2005) encontraram velocidades de degradação do corante alaranjado de metila usando TiO₂ (P-25 Degussa), variando de 3×10^{-3} a $143 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, dependendo das condições experimentais testadas. Apesar do catalisador TiO₂ apresentar uma velocidade de fotodegradação do corante três vezes maior que a do aluminato de zinco, este último demonstrou considerável atividade fotocatalítica na degradação do corante têxtil.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas após a realização deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O presente trabalho demonstrou a síntese do catalisador ZnAl_2O_4 pelo método de complexação metal-quitosana e sua eficiência na degradação fotocatalítica do corante têxtil Vermelho Procion H-E7B com irradiação UV.

As partículas de ZnAl_2O_4 sintetizadas pelo método de complexação metal-quitosana apresentaram estrutura mesoporosa e com elevada área superficial. A etapa de calcinação afetou significativamente as propriedades físicas das partículas, principalmente com relação a sua área superficial específica.

O material ZnAl_2O_4 apresentou atividade fotocatalítica na degradação do corante orgânico sob irradiação. A eficiência do processo fotocatalítico depende fortemente das condições experimentais de concentração de corante e quantidade de catalisador. A maior taxa de degradação obtida foi com concentração inicial de corante de 130 mg L^{-1} e massa de catalisador de 1 g L^{-1} .

Os pós de ZnAl_2O_4 sintetizados apresentaram poder de adsorção do corante maior do que o catalisador comercial TiO_2 P-25 Degussa, porém apresentaram uma menor atividade fotocatalítica em relação a este último.

Assim, os resultados indicam que o ZnAl_2O_4 tem potencial para ser empregado na remoção de corantes dos efluentes industriais têxteis, sob irradiação ultravioleta.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Abaixo estão listadas sugestões para futuros trabalhos:

- Estudo da degradação de outros tipos de contaminantes orgânicos;
- Verificar a atividade fotocatalítica com irradiação solar;
- Impregnar o aluminato de zinco com metais e verificar a sua atividade fotocatalítica;
- Analisar a degradação do poluente em termos de remoção de carbono orgânico total.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTRA, M. R. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, p. 320-330, 1996.

ALMEIDA, R. M.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; NODA, L. K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 328-335, 2006.

ALMEIDA, V. C.; VARGAS, A. M. M.; GARCIA, J. C.; LENZI, E.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J. Simultaneous determination of the textile dyes in industrial effluents by first-order derivative spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 25, p. 487-492, 2009.

ALMERINDO, G. I. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel etílico**. 2010. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2010.

ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A. S.; CARNEIRO, S. A. V.; SANTOS, R. C. D.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; ANDRADE, H. M. C.; MARQUES, F. C.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1928-1945, 2012.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.

AREÁN, C. O.; SINTES, B. S.; PALOMINO, G. T.; CARBONELL, C. M.; PLATERO, E. E.; SOTO, J. B. P. Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al_2O_3 - $ZnAl_2O_4$ mixed metal oxides by an alkoxide route. **Microporous Materials**, v. 8, p. 187-192, 1997.

BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; SOUSA, A. F.; CARREÑO, N. L. V.; LONGHINOTTI, E. VALENTINI, A. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 860-866, 2009a.

BRAGA, T. P.; GOMES, LONGHINOTTI, E.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A. Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 . **Applied Catalysis A: General**, v. 362, p. 139-146, 2009b.

BRASIL é hoje o único player têxtil mundial fora da Ásia. *Textília.net* – O maior conteúdo da cadeia têxtil. Disponível em: <http://www.textilia.net/materias/ler/textil/conjuntura/brasil_e_hoje_o_unico_player_textil_mundial_fora_da_asia>. Acesso em: 02 set. 2013.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 627-636, 2009.

CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v. 24, p. 13-17, 2001.

CHACÓN, J. M.; LEAL, M. T.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 144-150, 2006.

CHEN, L.; SUN, X.; LIU, Y.; ZHOU, K.; LI, Y. Porous $ZnAl_2O_4$ synthesized by a modified citrate technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, p. 257-261, 2004.

CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono-dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, v. 56, p. 601-605, 2002.

CLEMENTINO, M. L. M. A evolução da indústria têxtil no contexto da afirmação do imperialismo americano. In: XII COLÓQUIO INTERNACIONAL DE GEOCRÍTICA, 2012, Bogotá. **Anais eletrônicos...** Bogotá, 2012. Disponível em: <<http://www.ub.edu/geocrit/coloquio2012/actas/01-M-Miranda.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2013.

CNTV CUT. Setor têxtil discute alternativas para aumentar competitividade. **Confederação Nacional dos Trabalhadores do Vestuário**. 25 mai. 2013. Disponível em: <<http://www.cntvcut.org.br/agencia-de-noticias/39/setor-textil-discute-alternativas-para-aumentar-competitividade>>. Acesso em: 02 set. 2013.

COLLAZZO, G. C. **Síntese e caracterização de nanocristais de TiO_2 via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2009.

COLLAZZO, G. C.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; VILLETTI, M. A. Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 107-111, 2012.

COLLAZZO, G.; JAHN, S. L.; CARREÑO, N. L.; FOLETTTO, E. L. Temperature and reaction time effects on structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via hydrothermal method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 265-272, 2011.

DAVIS, M.; GÜMECI, C.; ALSUP, R.; KORZENEIWSKI, C.; HOPE-WEEKS, L. J. Facile synthesis of zinc aluminate nanostructures through an epoxide drivem. **Materials Letters**, v. 73, p. 139-142, 2012.

FARHADI, S.; PANAHANDEHJOO, S. Spinel-type zinc aluminate (ZnAl₂O₄) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: general**, v. 382, p. 293-302, 2010.

FOLETTTO, E. L.; BATTISTON, S.; SIMÕES, J. M.; BASSACO, M. M.; PEREIRA, L. S. F.; FLORES, E. M. M.; MÜLLER, E. I. Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by diferente routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 29-33, 2012.

FOLETTTO, E. L.; BATTISTON, S.; SIMÕES, J. M.; MAZUTTI, M. A. Zinc aluminate (ZnAl₂O₄) spinel semiconductor obtained by co-precipitation technique and its application as photocatalyst under sunlight. 2012, *In press*.

FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 59-63, 2010.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

GABRIEL, J. S.; JU, Y. Y.; DALLA PICOLA, I. P.; TIERA, M. J.; TIERA, V. A. O. Síntese e caracterização de derivados de quitosana para complexação de metais pesados. **XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, p. 09071-09074, 2009.

GAMA, L.; RIBEIRO, M. A.; BARROS, B. S., KIMINAMI, R. H. A.; WEBER, I. T.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and characterization of the NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinels by the polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 453-455, 2009.

GOGATC, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambiente conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GRABOWSKA, H.; ZAWADZKI, M.; SYPER, L. Gas phase alkylation of 2-hydroxypyridine with metanol over hydrothermally synthesised zinc aluminate. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 226-232, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUETTAL, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. **Desalination**, v. 185, p. 439-448, 2005.

GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL – Série P + L, 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, 2009, 81 p.

IKEZAWA, S; HOMYARA, H. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solids Films**, v. 386, p. 173-176, 2001.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.

KUMAR, K.; RAMAMOORTHY, K.; KOINKAR, P. M.; CHANDRAMOHAN, R.; SANKARANARAYANAN, K. A novel in situ synthesis and growth of ZnAl₂O₄ thin films. **Journal of Vrrystal Growth**, v. 289, p. 405-407, 2006.

KUMAR, R. T.; SELVAM, N. C. S.; RAGUPATHI, C.; KENNEDY, L. J.; VIJAVA, J. J. Synthesis, characterization and performance of porous Sr(II)-added ZnAl₂O₄ nanomaterials for optical and catalytic applications, **Powder Technology**, v. 224, p. 147-154, 2012.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. o uso da fotocatalise para desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 4, p. 309-325, 2008.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

LAOUFI, N. A.; TASSALIT, D.; BENTAHAR, F. The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. **Global NEST Journal**, v. 10, p. 404-418, 2008.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção de acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, p. 34-39, 2006.

LI, X.; ZHU, Z.; ZHAO, Q.; WANG, L. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl₂O₄ prepared by different methods: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 2089-2096, 2011.

LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Analytical methods in photoelectrochemical treatment of phenol. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1758-1764, 2011.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

NLEBEDIM, I. C.; SNYDER, J. E.; MOSES, A. J.; JILES, D. C. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 3938-3942, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 56, p. 471-477, 1996.

NUERNBERG, G. D. B.; FOLETTTO, E. L.; PROBST, L. F. D.; CAMPOS, C. E. M.; CARREÑO, N. L. V.; MOREIRA, M. A. A novel synthetic route for magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) particles using metal-chitosan complexation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 211-214, 2012.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Biosource Technology**, v. 98, p. 2792-2799, 2007.

PADMESH, T. V. N.; VIJAYARAGHAVAN, K.; SEKARAN, G.; VELAN, M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 121-129, 2005.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 73-84, 2007.

PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO_2 dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências do tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

PHANI, A. R.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 66-71, 2001.

SETOR têxtil e de confecções. RENAI – Rede Nacional de Informações sobre o Investimento. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/sistemas_web/renai/public/arquivo/arq1273166252.pdf>. Acesso em: 09 set. 2013.

SIFONTES, A. B.; GONZALEZ, G.; OCHOA, J. L.; TOVAR, L. M.; ZOLTAN, T.; CAÑIZALES, E. Chitosan as template for the synthesis of ceria nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1794-1799, 2011.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, J. Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 492, p. 500-507, 2010.

VISINESCU, D.; JURCA, B.; IANCULESCU, A.; CARP, O. Starch – A suitable fuel in new low-temperature combustion-based synthesis of zinc aluminate oxides. **Polyhedron**, v. 30, p. 2824-2831, 2011.

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, J. Characterization of the metallic phase in nanocrystalline ZnAl₂O₄-supported Pt catalysts. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2394-2400, 2011.

WANG, Y., FENG, C., ZHANG, M., YANG, J., ZHANG, Z. Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 268-274, 2011.

WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 60, p. 823-827, 2006.

YANG, C. C.; CHEN, S. Y.; CHENG, S. Y. Synthesis and physical characteristics of ZnAl₂O₄ nanocrystalline and ZnAl₂O₄/Eu core-shell structure via hydrothermal route. **Powder Technology**, v. 148, p. 3-6, 2004.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHOU, M.; ZHAO, X. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 253, p. 112-118, 2006.

YU, J. C.; YU, J.; HO, W.; JIANG, Z.; ZHANG, L. Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3808-3816, 2002.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZAWADZKI, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄). **Solid State Sciences**, v. 8, p. 14-18, 2006.

ZAWADZKI, M.; STASZAK, W.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; BUENO-LÓPEZ, A. Preparation, characterisation and catalytic performance for soot

oxidation of copper-containing ZnAl_2O_4 spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, p. 92-98, 2009.

ZHU, Z.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl_2O_4 . **Materials Letters**, v. 65, p. 194-197, 2011.