



UFSM

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE FOTORREACTORES NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES REATIVOS E EFLUENTE TÊXTIL**

CARLA DA SILVEIRA FRANK

PPGQ

Santa Maria, RS, BRASIL

2004

AVALIAÇÃO DE FOTORREACTORES NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS E EFLUENTE TÊXTIL

Carla da Silveira Frank

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química, Área de Concentração em Química Analítica, da
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito
parcial para obtenção do grau de

MESTRE EM QUÍMICA

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2004

Universidade Federal de Santa Maria

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Centro de Ciências Naturais e Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

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

**AVALIAÇÃO DE FOTORREACTORES NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES REATIVOS E EFLUENTE TÊXTIL**

elaborada por

CARLA DA SILVEIRA FRANK

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ayrton F. Martins – Orientador

Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Airton Kunz

Empresa Brasileira em Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz

Universidade Federal de Santa Maria

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2004

***Por termos uma formação em universidade
pública devemos, com o exercício de
nossas funções, retribuir a sociedade.
Dessa forma cumprimos nosso dever de
cidadão.***

***Dedico esta ao meu amado
esposo, Márcio, aos meus
queridos pais, Aldo e Maura, aos
meus irmãos Cátia, Marcos e
Marcelo, aos meus cunhados e
aos meus mimosos sobrinhos:
Verônica, Leonardo e Manuela.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Espírito Santo de Deus que nos protege estando sempre presente, de alguma forma, em nossas vidas.

Ao Prof. Ayrton pelos ensinamentos e pela forma experiente que nos orienta, proporcionando nosso crescimento; obrigado pela oportunidade e pelos incentivos.

Aos professores Érico e Valderi por seus exemplos de profissionalismo; pelas valiosas sugestões prestadas no exame de qualificação.

Aos professores Neri e Airton Kunz pela participação na banca examinadora.

A Prof^ª. Vânia pela colaboração e estrutura para realização dos experimentos bioquímicos.

Aos colegas do SQIA pelo convívio e colaborações.

Aos colegas do LATER: André, Danielle, João, Jura, Letícia, Lisi, Marcelo e Tiba pelo convívio e apoio durante a realização desta dissertação.

A Alexandra e a Márcia, pela gentileza e grandes colaborações.

Aos meus amigos: Viviane, André, Isabel, Deise, Rogério, Andréa, Beth, Paulo e Valdemar.

Ao Seu Paulino pela sua disponibilidade e grandes colaborações na execução dos fotorreatores.

Aos funcionários do NUMA, em especial ao Seu Albani e ao Fabiano, pelo exemplo de profissionalismo e disponibilidade.

Aos funcionários do DEMAPA e da vidraçaria da UFSM pela cessão de materiais.

Aos funcionários do serviço de manutenção do HUSM, em especial ao Seu Ademar.

Aos meus pais, irmãos e demais familiares pelo apoio e apreço.

Ao Márcio pelo amor e dedicação.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO	Erro! Indicador não definido.
ABSTRACT	Erro! Indicador não definido.
1. INTRODUÇÃO	Erro! Indicador não definido.
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	Erro! Indicador não definido.
2.1. Corantes.....	Erro! Indicador não definido.
2.2. Fixação dos corantes.....	Erro! Indicador não definido.
2.3. Classificação dos corantes	Erro! Indicador não definido.
2.3.1. Corantes reativos	Erro! Indicador não definido.
2.4. Efluente têxtil.....	Erro! Indicador não definido.
2.4.1. Processos de tratamento de efluentes	Erro! Indicador não definido.
2.4.1.1. Processos físicos	Erro! Indicador não definido.
2.4.1.2. Processos biológicos.....	Erro! Indicador não definido.
2.4.1.3. Processos químicos	Erro! Indicador não definido.
2.5. Processos avançados de oxidação	Erro! Indicador não definido.
2.6. Fotocatálise heterogênea.....	Erro! Indicador não definido.
2.6.1. Fatores que influenciam o processo de fotocatálise	Erro! Indicador não definido.
definido.	
2.7. Semicondutor TiO ₂	Erro! Indicador não definido.
2.8. Radiação aplicada a processos fotocatalíticos	Erro! Indicador não definido.
2.9. Fotorreatores.....	22
2.9.1. Cinética reacional e a radiação dentro do fotorreator	23
2.9.2. Fatores que influenciam no desempenho do fotorreator projetado	24
2.9.3. Tipos de fotorreatores	Erro! Indicador não definido.

2.9.3.1. Fotorreatores cilíndrico-parabólicos.....	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.2. Fotorreatores de lâmpada com resfriamento	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.3. Fotorreator com lâmpada externa.....	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.4. Fotorreator anular com lâmpada imersa	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.5. Fotorreator helicoidal com esferas empacotadas..	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.6. Fotorreator multi-lâmpadas com TiO ₂ suportado ...	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.7. Fotorreator anular com filme de TiO ₂	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.8. Fotorreator tipo cascata	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.9. Fotorreator labirinto	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.10. Fotorreator com discos rotativos.....	Erro! Indicador não definido.
2.9.3.11. Fotorreator com malha de PTFE.....	Erro! Indicador não definido.
2.10. Bioindicadores de toxicidade.....	Erro! Indicador não definido.
2.10.1. Leporinus obtusidens (piava).....	Erro! Indicador não definido.
2.10.2. Parâmetros metabólicos e enzimáticos...	Erro! Indicador não definido.
2.11. Adequação de variáveis - planejamento fatorial	Erro! Indicador não definido.
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Características do efluente e dos corantes	40
3.2. Características do TiO ₂	44
3.3. Reagentes.....	46
3.4. Equipamentos e acessórios.....	46
3.5. Metodologia	50
3.5.1. Avaliação dos processos de fotodegradação.....	50
3.5.1.1. Demanda química de oxigênio (DQO)	51
3.5.1.2. Toxicidade aguda.....	51
3.5.1.3. Determinação da absorção de corantes e efluente.....	53

3.5.2. Caracterização química e física do efluente têxtil bruto	54
3.5.3. Imobilização do TiO ₂ sobre os discos	54
3.6. Fotorreatores investigados.....	54
3.6.1. Fotorreator do tipo tanque agitado	55
3.6.2. Fotorreator tubular helicoidal.....	56
3.6.3. Fotorreator de discos rotativos.....	57
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
4.1. Tratamento fotocatalítico de corantes.....	59
4.1.1. Fotorreator tanque agitado	59
4.1.1.1. Descoloração do corante vermelho reativo 4.....	60
4.1.1.2. Descoloração do corante azul reativo 2.....	65
4.1.2. Fotorreator tubular helicoidal.....	69
4.1.3. Fotorreator de discos rotativos.....	71
4.2. Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil.....	73
4.2.1. Fotorreator tipo tanque agitado.....	73
4.2.2. Fotorreator tipo tubular helicoidal	80
4.2.3. Fotorreator de discos rotativos.....	85
5. CONCLUSÃO	90
6. PERSPECTIVAS	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poder relativo de oxidação.....	11
Tabela 2- Constituição geral do efluente	42
Tabela 3- Caracterização do efluente.....	43
Tabela 4- Dados estação de tratamento.....	44
Tabela 5- Especificações lâmpada mercúrio e xenônio.....	49
Tabela 6- Determinações metabólicas e enzimáticas.....	52
Tabela 7- Condições de tratamento em tanque agitado.....	55
Tabela 8- Condições de tratamento em reator tubular.....	57
Tabela 9- Condições de tratamento em reator de discos.....	58
Tabela 10- Condições do corante em tanque agitado.....	60
Tabela 11- Planejamento corante vermelho reativo.....	61
Tabela 12- Planejamento corante vermelho reativo.....	62
Tabela 13- Planejamento corante azul reativo.....	66
Tabela 14- Planejamento corante azul reativo.....	66
Tabela 15- Condições do corante em reator tubular.....	69
Tabela 16- Condições do corante em reator de discos.....	71
Tabela 17- 1º planejamento corante azul em tanque agitado.....	74
Tabela 18- 2º planejamento corante azul em tanque agitado.....	75
Tabela 19- Parâmetros metabólicos avaliados.....	79
Tabela 20- Planejamento efluente em reator tubular.....	80
Tabela 21- Condições do efluente em reator tubular.....	82
Tabela 22- Condições do efluente em reator de discos.....	87
Tabela 23- Resultados dos fotorreatores.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Pontes de hidrogênio entre corante e fibra.....	04
Figura 2- Interação iônica entre corante e fibra.....	04
Figura 3- Esquema de excitação do TiO_2	12
Figura 4- Adsorção dissociativa.....	14
Figura 5- Modelo de adsorção de corantes.....	15
Figura 6- Dependência da velocidade de reação.....	17
Figura 7- Imagens de contraste por microscopia STM.....	20
Figura 8- Esquema sistema fotocatalítico.....	24
Figura 9- Coletor cilíndrico-parabólico.....	27
Figura 10- Fotorreator de lâmpada com resfriamento.....	28
Figura 11- Fotorreator com lâmpada externa.....	29
Figura 12- Fotorreator anular com lâmpada imersa.....	29
Figura 13- Fotorreator helicoidal com esferas vidro.....	30
Figura 14- Fotorreator multi-lâmpadas.....	31
Figura 15- Fotorreator anular com filme de TiO_2	31
Figura 16- Fotorreator tipo cascata:.....	32
Figura 17- Fotorreator tipo labirinto.....	33
Figura 18- Fotorreator de discos rotativos.....	33
Figura 19- Fotorreator com malha.....	34
Figura 20- Representação do método univariado.....	38
Figura 21- Estrutura do corante vermelho reativo.....	40
Figura 22- Espectro UV-vis do corante vermelho reativo.....	40
Figura 23- Estrutura do corante azul reativo.....	41
Figura 24- Espectro corante azul reativo.....	41
Figura 25- Espectro de absorção do efluente	43
Figura 26- Estrutura cristalina do rutilo.....	44
Figura 27- Estrutura cristalina do anatase.....	45

Figura 28- Difratoograma do TiO ₂ P25.....	45
Figura 29- Representação do reator tanque agitado.....	46
Figura 30- Representação do reator tubular helicoidal.....	47
Figura 31- Representação do reator de discos rotativos.....	48
Figura 32- Representação da lâmpada de xenônio.....	49
Figura 33- Cinética do corante vermelho em tanque agitado.....	62
Figura 34- Planejamento do corante vermelho em tanque agitado.....	64
Figura 35- Estudo da influência do pH.....	65
Figura 36- Planejamento do corante azul em tanque agitado.....	67
Figura 37- Cinética azul reativo 2 em reator tanque agitado.....	68
Figura 38- Cinética vermelho reativo 4 em reator tubular.....	70
Figura 39- Cinética azul reativo 2 em reator tubular.....	70
Figura 40- Cinética vermelho reativo 4 em reator de discos.....	72
Figura 41- Cinética azul reativo em reator de discos.....	72
Figura 42- 1º planejamento do efluente em tanque agitado.....	74
Figura 43- 2º planejamento do efluente em tanque agitado.....	76
Figura 44- DQO do efluente.....	77
Figura 45- Cinética do efluente em tanque agitado.....	77
Figura 46- 1º planejamento do efluente em reator tubular.....	81
Figura 47- 2º planejamento do efluente em reator tubular.....	83
Figura 48- DQO do efluente em reator tubular.....	84
Figura 49- Espectros de emissão de lâmpadas.....	86
Figura 50- DQO do efluente em reator de discos.....	87
Figura 51- Espectros de emissão lâmpada xenônio.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

TiO₂- dióxido de titânio, metal semicondutor utilizado como catalisador nos processos de fotocatalise.

UV/TiO₂- processo avançado de oxidação chamado de fotocatalise heterogênea que utiliza radiação ultravioleta capaz de ativar o catalisador TiO₂.

DQO- demanda química de oxigênio, sendo a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica.

rpm- rotações por minuto.

PAO's- processos avançados de oxidação, baseiam-se na geração, cinética e termodinamicamente favorecida, de radical hidroxil.

HO•- radical hidroxil, espécie química com capacidade para promover a oxidação não-seletiva de uma ampla gama de espécies químicas e biológicas. BV- banda de valência, denominação dada à região do semicondutor onde é gerado uma lacuna, devido a promoção do elétron excitado.

BC- banda de condução, local para onde vai o elétron durante a excitação promovida pela radiação.

hν- energia radiante.

H- altura.

zpc- ponto isoelétrico, quando as cargas positivas e negativas se equivalem.

STM- microscopia de varredura por tunelamento.

W- watt, unidade de potência.

PTFE- politetrafluoretileno, polímero de alta resistência.

UV- ultravioleta, radiação compreendida entre 200 e 400 nm.

DBO- demanda bioquímica de oxigênio, é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar (estabilizar) a matéria orgânica, com a ajuda de microorganismos num período de 5 dias e a 20° C.

Ø- diâmetro.

AchE- enzima que controla a hidrólise da acetilcolina, um importante neurotransmissor que na ausência da acetilcolinesterase, é liberado, evitando a transmissão suave dos impulsos nervosos através da fenda sináptica da junção nervosa, provocando um colapso no sistema nervoso central.

ATC- ácido tricloroacético.

DL 50- denominação utilizada em testes de toxicidade, indica se o número de animais mortos é inferior ou superior a 50% em uma determinada concentração do que se deseja medir a toxicidade.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE FOTORREADORES NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS E EFLUENTE TÊXTIL

Autor: **Carla da Silveira Frank**

Orientador: **Ayrton Figueiredo Martins**

A busca incessante por melhor qualidade de vida, hoje em dia, implica em crescimento industrial e, conseqüentemente, em maior ou menor grau de poluição ambiental. A indústria têxtil é responsável por parte desta poluição; entre os vários problemas ambientais causados por ela, destacam-se dois: a não fixação de corantes às fibras (as perdas de corantes reativos podem chegar a 50%) e o grande consumo de água durante o beneficiamento de tecidos (média de 100 L por kg de tecido). O tratamento fotocatalítico dos corantes reativos (vermelho reativo 4 e azul reativo 2) e do efluente têxtil foi realizado por três diferentes fotorreatores: fotorreator tipo tanque agitado e fotorreator tubular helicoidal, ambos com TiO₂ em suspensão; fotorreator de discos rotativos, com TiO₂ imobilizado em discos de vidro. Os parâmetros utilizados para avaliar a eficiência do tratamento foram demanda química de oxigênio (DQO), redução da cor absorciométrica e teste de toxicidade aguda com bioindicadores. Aplicou-se planejamento fatorial para a obtenção de melhores resultados nos abatimentos da DQO do efluente e na descoloração dos corantes, observando-se ser o pH a variável de maior importância nos processos aplicados. Para o tratamento do efluente, em 120 min, os melhores resultados foram obtidos nos fotorreatores tipo tanque agitado (pH 2, 500 mg TiO₂, 60 °C e lâmpada de vapor de mercúrio) e tubular helicoidal (pH 2, 200 mg TiO₂, 50 °C, lâmpada de vapor de mercúrio e taxa de recirculação de 5 L h⁻¹), obtendo-se um abatimento de 41% da DQO nos

dois fotorretores, após adequação com planejamento fatorial. Foi aplicado teste de toxicidade, com estudo analítico de metabólicos e enzimas do peixe **Leporinus obtusidens**, aos efluentes tratados em tanque agitado, para os quais foram obtidos os melhores resultados. Os testes indicaram, em geral, que o efluente têxtil estudado apresenta toxicidade e que o tratamento reduz a toxicidade deste efluente. No fotoretor de discos rotativos, com velocidade de 16 rpm, lâmpada de xenônio e pH 2, conseguiu-se redução de 36% da DQO em 120 min. O desempenho da fotocatalise em fotoretor tipo tanque agitado (pH 3, 550 mg de TiO₂, 50 °C, lâmpada de vapor de mercúrio e 25 mg L⁻¹ de corante), no tratamento dos corantes vermelho reativo 4 e azul reativo 2, com a adequação de variáveis por meio de planejamento fatorial, foi suficiente para remoção da cor em menos de 10 min. A descoloração dos corantes vermelho brilhante e azul reativo 2, em fotoretor tubular helicoidal foi possível em 20 e 40 min, respectivamente, e nas seguintes condições experimentais: pH 3, concentração de corante 25 mg L⁻¹, 200 mg de TiO₂, 50 °C e lâmpada de vapor de mercúrio. No tratamento fotocatalítico, em fotoretor de discos rotativos (pH 2, lâmpada de xenônio, 30 °C e velocidade de 16 rpm), a solução de corante vermelho reativo 4 foi descolorida em 120 min de tratamento e, 150 min de tratamento, foram necessários para descoloração do corante azul reativo 2.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Autor: **Carla da Silveira Frank**

Orientador: **Ayrton Figueiredo Martins**

Título: Avaliação de fotorreatores na degradação de corantes reativos e efluente têxtil

Dissertação de Mestrado

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2004

ABSTRACT

PHOTOREACTORS EVALUATION BY THE DEGRADATION OF REACTIVE DYES AND TEXTILE EFFLUENT

Author: **Carla da Silveira Frank**

Adviser: **Ayrton Figueiredo Martins**

The continuous search for better quality of life, nowadays, implies in industrial growth e, consequently, in greater or minor degree of environmental pollution. The textile industry is responsible for part of this pollution; among the several environmental problems generated by the textile industry, two are distinguished: the not setting of dyes on the fibers, with losses of up to 50% of reactive dyes, and the great water consumption during the textile manufacturing (mean average of 100 L per kg of textile). The photocatalytic treatment of the reactive dyes (reactive red 4 and reactive blue 2) and the textile effluent was carried through by three different photo reactors: stirred tank and helicoidal tube photo reactors, both provided with TiO_2 suspension; and rotative discs photo reactor, using immobilized TiO_2 . The parameters for the evaluation of the treatment efficiency were chemical oxygen demand (COD), absorptiometric color reduction and acute toxicity tests with bio indicators. Factorial planning was applied for the obtainance of the best results in terms of COD abatement of the effluent, and it was observed that the pH was the variable of greater importance for the applied processes. For the effluent treatment, in 120 min, the best results were obtained in stirred tank (pH 2, 500 mg TiO_2 , 60 °C and mercury vapor lamp) and helicoidal tube (pH 2, 200 mg TiO_2 , 50 °C, recirculation rate of 5 L h⁻¹ and mercury vapor lamp) photo reactors, getting a COD abatement of 41% in both photo reactors, after factorial planning optimization. In the rotative discs

photo reactor, by 16 rpm, xenon lamp and pH 2, a COD reduction of 36% was obtained, in 120 min. The photo catalysis performance in stirred tank photo reactor (pH 3, 400 mg of TiO₂, 50 °C, mercury vapor lamp and dye concentration of 25 mg L⁻¹), for the treatment of reactive red 4 and reactive blue 2 dyes, was enough for complete color removal in 5 and 10 min, respectively. The decolorization of the reactive red 4 and reactive blue 2 dyes, in helicoidal tube photo reactor, was possible in 20 and 40 min, respectively, by the following experimental conditions: pH 3, dye concentration of 25 mg L⁻¹, 200 mg of TiO₂, 50 °C and mercury vapor lamp. In the photo catalytic treatment using rotative discs photo reactor (pH 2, xenon lamp, 30 °C and velocity of 16 rpm), the solution of reactive red 4 was bleached in 120 min of treatment, and 150 min treatment was necessary for the decolorization of the reactive blue 2 solution.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
POST-GRADUATION COURSE IN CHEMISTRY**

Author: **Carla da Silveira Frank**

Adviser: **Ayrton Figueiredo Martins**

Title: **Photo reactors evaluation by the degradation of reactive dyes and textile effluent**

Master of Science dissertation

Santa Maria, 27th Februar 2004

1. INTRODUÇÃO

Para suprir as necessidades da crescente população mundial, a indústria precisou desenvolver-se rapidamente e, uma das conseqüências deste processo, foi a muito falada poluição ambiental, um dos maiores problemas mundiais. Com a escassez e contaminação, principalmente da água, faz-se necessária agora a criação de leis e normas cada vez mais restritivas, para a prevenção de futuros impactos ambientais. Recentemente foi estimado que a humanidade consome, sobretudo na atividade agrícola, cerca de um quinto da água que escoia para os mares, e as previsões indicam que essa fração atingirá três quartas partes no ano 2025¹.

A indústria têxtil ocupa posição de destaque no aspecto sócio-econômico de um país, absorvendo expressiva quantidade de mão-de-obra e gerando divisas². Os problemas ambientais relacionados às atividades têxteis podem ser inferidos das conseqüências do extensivo uso de corantes orgânicos sintéticos³. Os corantes dispersos no meio aquoso são facilmente detectáveis⁴, em alguns casos, visíveis mesmo em concentrações abaixo de 1 mg L⁻¹. Conseqüentemente, pequenas quantidades de corante lançadas no ambiente podem causar acentuada mudança de coloração em cursos d'água.

Além da cor, um dos itens do variado conjunto de parâmetros físico-químicos de caracterização dos resíduos da indústria têxtil, especial destaque deve ser dado aos índices de DQO⁵. A toxicidade é outro parâmetro importante, usado para avaliar o potencial de dano de produtos químicos aos organismos vivos, em determinadas condições e por um determinado tempo. Por meio de testes de toxicidade é possível avaliar-se o grau de tratamento que o efluente necessita para sua adequação aos níveis exigidos pela legislação⁶.

Uma preocupação relacionada à indústria têxtil está no grande volume de água que é empregada, principalmente, nos processos de beneficiamento. As perdas vêm de banhos dados aos tecidos incompletamente esgotados: cerca de 15% dos corantes não são fixados à fibra⁷. Os possíveis efeitos no ambiente são o aumento na incidência de carcinomas e mutações genéticas, alterações nos ciclos biológicos e, esgotamento e poluição dos mananciais hídricos⁸.

Considerando o exposto, este trabalho tem como objetivos:

- Avaliar a aplicabilidade da fotocatalise heterogênea, com irradiação artificial, em fotorreatores tipo tanque agitado, de discos rotativos e tubular helicoidal, na degradação dos corantes azul reativo 2 e vermelho reativo 4, e de efluente têxtil.
- Adequar os processos de tratamento desenvolvidos às melhores condições experimentais, com auxílio de planejamento fatorial, para os ensaios com o efluente têxtil e os corantes estudados.
- Desenvolver e estudar fotorreatores heterogêneos, em escala de bancada, utilizando, em grande parte, materiais disponíveis em laboratório.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Corantes

O tingimento de tecidos começou há milhares de anos. Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos e flores, e de substâncias extraídas de animais. Muitos dos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. O uso de corantes pelo homem tem mais de 4 mil anos. Mesmo nas cavernas, eram utilizados pigmentos para fazer inscrições rupestres. Inicialmente, obtidos de fontes naturais. O uso de corantes artificiais só iniciou em 1856; entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados, exemplos são o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima, a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia e a henna, utilizada até mesmo na indústria de⁹.

Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a malveína – o primeiro corante sintético passando, após, a produzir outros corantes artificiais.

Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Mesmo o índigo, foi obtido sinteticamente, em 1880.

Em um sentido amplo, corante é todo composto que, por ter a capacidade de absorver seletivamente a luz, adquire intensa coloração, conferindo cor aos corpos aos quais se junta. Em química, são considerados corantes apenas as substâncias aromáticas capazes de colorir de modo irreversível um suporte têxtil¹⁰.

2.2. Fixação dos corantes

Os corantes são aplicados ao tecido, geralmente, com um banho, na forma de uma solução aquosa. A retenção de partículas do corante pelas fibras do tecido envolve basicamente: ligações por pontes de hidrogênio, iônicas e covalentes.

A retenção de partículas de corantes nos tecidos, por **pontes de hidrogênio**, ocorre quando fortes ligações se estabelecem entre os grupos hidroxila do corante e os da fibra¹¹, o que pode ser visto na Fig. 1.

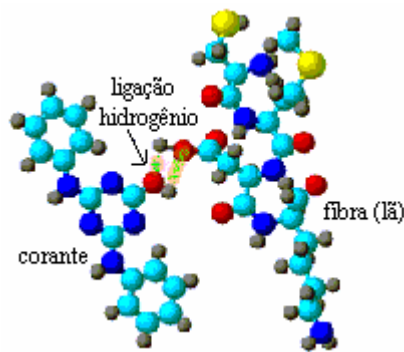


Figura 1- Pontes de hidrogênio entre corante e fibra.

Nas **interações iônicas**, o tingimento ocorre pela interação entre corantes e grupos de polaridades opostas, presentes nas fibras¹⁰, como mostra a Fig. 2.

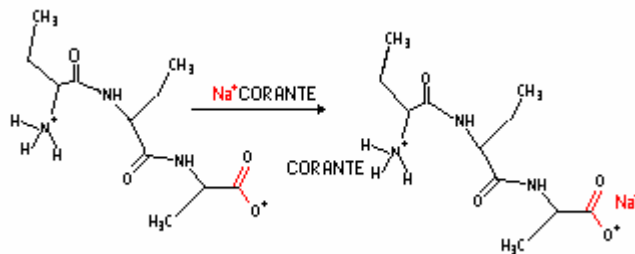


Figura 2- Interação iônica entre corante e fibra.

Nas **interações covalentes**, a ligação ocorre entre moléculas de corantes contendo grupos eletrofílicos e grupos nucleofílicos das fibras. Interações covalentes ocorrem na fixação de corantes reativos ao algodão.

2.3. Classificação dos corantes

Durante o tingimento, ou seja, a aplicação de corantes às fibras têxteis modificando a cor original, a molécula de corante utilizada possui duas partes principais, o grupo cromóforo, que proporciona cor ao tecido e a parte responsável pela fixação à fibra.

A cor é consequência da ação conjunta de dois grupos atômicos diferentes, cromóforos e auxocromos. Os grupos cromóforos, ou portadores de cor, são a causa imediata da possível aparição da cor. O grupo cromóforo mais utilizado na síntese de corantes é o azo, que se caracteriza por apresentar um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a compostos aromáticos¹². Os principais cromóforos são: $-NO$, $-N=N-$, $-NO_2$, $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=NH$, atribuem coloração às estruturas aromáticas mais simples graças ao deslocamento de bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento destas. Estes grupos cromóforos são capazes de sofrer redução, e, quando isto ocorre, a cor muitas vezes desaparece pela remoção do elétron de ressonância. Todas as substâncias que contêm grupos cromóforos recebem o nome de cromógenos.

Além destes grupos cromóforos, existem os grupos auxocromos, a que pertencem todos os grupos OH e NH_2 . Estes grupos não comunicam cor às estruturas saturadas, mas têm a propriedade de intensificar consideravelmente a ação corante dos grupos cromóforos em duplo aspecto - diminuindo ou aumentando a intensidade da cor. A introdução de tais

grupos auxocromos transforma, portanto, os cromógenos em corantes propriamente ditos.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química e, também, pela aplicação industrial.

Corantes básicos: papel e fibras acrílica;

Corantes ácidos: nylon, seda, couro ou lã;

Corantes diretos: algodão, papel e celulose;

Corantes dispersos: fibras de acetato, poliéster e nylon;

Corantes a tina: fibras celulósicas;

Corantes sulfurosos: fibras celulósicas;

Corantes reativos: algodão, lã e celulose.

2.3.1. Corantes reativos

Os corantes reativos contêm 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 poliamidas¹³. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contêm as funções azo e antraquinona como grupos cromóforos e, os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico por outro grupo, como por exemplo, a hidroxila da celulose¹². Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra. Esta ligação confere menor estabilidade à cor do tecido tingido (algodão, lã e celulose), quando

comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

2.4. Efluente têxtil

Durante o processo de tingimento é utilizado grande quantidade de água, gerando elevados volumes de efluentes líquidos e altos valores de DQO, devido ao grande consumo de substâncias como o amido, no processo de engomagem, entre outras substâncias químicas auxiliares.

2.4.1. Processos de tratamento de efluentes

A ausência de tratamento ou a utilização de tratamentos não eficientes acarreta em alteração da qualidade do corpo receptor, capaz de reduzir o teor de oxigênio dissolvido, aumentar a turbidez, causar variações de pH, entre outros fatores que podem perturbar a manutenção das condições ideais para a sobrevivência dos organismos¹⁴.

Os contaminantes podem ser removidos por três diferentes processos: físicos, biológicos e químicos.

2.4.1.1. Processos físicos

Nestes processos, o princípio que predomina é o da ação de forças físicas na remoção dos contaminantes. Os principais tratamentos aqui estão representados por processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases

(destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise)¹⁵.

Os processos físicos são eficientes no tratamento de efluentes, porém, as substâncias não são degradadas ou eliminadas, apenas transferidas para outra fase, na qual encontram-se concentradas¹⁶.

2.4.1.2. Processos biológicos

São processos baseados na remoção de contaminantes por meio da atividade biológica. Os principais processos biológicos estão fundamentados no tratamento aeróbio (sistemas de lodo ativado, filtros biológicos e lagoas de estabilização), anaeróbio (reatores aeróbios de fluxo ascendente) e misto (digestão de lodo e fossas sépticas).

O processo biológico por lodo ativado tem um lugar de destaque, em função da sua elevada capacidade de remoção da DBO, em tempos relativamente pequenos. Trata-se de um processo fundamentado na utilização de microorganismos que, além de apresentarem a capacidade de metabolizar matéria orgânica, tendem a formar flocos que decantam com facilidade. Nestes processos, o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, o que leva a conversão da matéria orgânica em CO₂, H₂O, NH₄ e nova biomassa. Após o tratamento, o lodo é separado do efluente por sedimentação em decantadores¹⁵.

O sistema por lodo ativado está bastante difundido na indústria, porém apresenta limitações, como baixa eficiência na degradação de compostos recalcitrantes.

2.4.1.3. Processos químicos

Os processos químicos são caracterizados pela utilização de produtos químicos, sendo raramente adotados isoladamente. Dentre os mais comuns estão: floculação, precipitação, oxidação, cloração e correção do pH.

Processos de precipitação seguidos de floculação e decantação são bastante eficientes na degradação de resíduos, porém, geram grandes quantidades de lodo contaminado.

Com a finalidade de aumentar a eficiência na degradação de compostos persistentes, têm sido desenvolvidos e difundidos os chamados Processos Avançados de Oxidação (PAOs). A maioria desses processos envolve a geração de quantidades significativas de radicais hidroxil, HO·, um agente oxidante muito efetivo.

2.5. Processos avançados de oxidação

A busca por novas tecnologias de tratamento, visando a degradação de corantes e outros resíduos presentes nos efluentes têxteis, tem sido matéria de considerável interesse, principalmente, durante as duas últimas décadas, não somente devido ao potencial tóxico apresentado por alguns corantes, mas, também, devido à poluição visual causada nas águas receptoras¹⁷.

Estudos recentes demonstraram que cerca de 12% dos corantes sintéticos são perdidos anualmente durante o manufaturamento e processos operacionais, e que grande parte da cor gerada no ambiente provém de plantas de tratamento de efluentes industriais. Corantes reativos estão presentes na forma hidrolisada em águas de lavagem, de forma que não podem ser reutilizados no processo de tingimento. Assim, devido à

estabilidade química e fotolítica dos corantes reativos, bem como ao seu relativo baixo peso molecular, a sua grande solubilidade e à pequena afinidade física com vários adsorventes, há grande dificuldade de aplicação de métodos convencionais¹⁸ - tais como, processos de adsorção e de coagulação - que exigem um tratamento posterior dos resíduos gerados.

Investigações experimentais revelaram que compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis podem ser degradados e que corantes reativos podem ser descoloridos utilizando-se PAO's. Como vimos, a não degradação das moléculas corantes tem inviabilizado a aplicação de processos físicos e químicos convencionais a efluentes têxteis. Conseguise, em geral, apenas transferir de fase os contaminantes e, muitas vezes, com geração de novos tipos de moléculas poluentes, sendo necessário submeter ainda a posterior tratamento não-convencional⁴. Os PAO's têm sido uma alternativa aos métodos convencionais, uma prova disto é a publicação de mais de 2000 trabalhos científicos nos últimos 20 anos. Destes, 80% foram publicadas nos últimos 5 anos¹⁹.

Os PAO's baseiam-se na geração de muitas espécies, tal como o radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$), que oxida de forma agressiva e indiscriminada uma ampla gama de poluentes, orgânicos ou inorgânicos, até completa mineralização, inclusive, de recalcitrantes²⁰. Na Tab. 1 pode ser visto o poder relativo de oxidação do radical hidroxil e de outras espécies segundo **Walling**²¹; observa-se a superior capacidade de oxidação do radical hidroxil comparada com outras espécies oxidantes.

Tabela 1 - Poder relativo de oxidação de algumas espécies.

Espécies reativas	Poder relativo de oxidação
F ₂	2.23
HO•	2.06
O ²⁻	1.78
H ₂ O ₂	1.31
HOO•	1.25
MnO ₄ ⁻	1.24
HBrO	1.17
ClO ₂	1.15
HClO	1.10
HIO	1.07
Cl ₂	1.00
Br ₂	0.80
I ₂	0.54

O radical hidroxil pode iniciar a oxidação de uma molécula por extração de átomos de hidrogênio ou, por auto-adição, em meio aquoso, a um átomo que participa de uma múltipla ligação, ou pode ainda extrair um elétron de um ânion¹.

2.6. Fotocatálise heterogênea

Não existem métodos universais de tratamento de efluentes contendo corantes. Provavelmente devido à grande complexidade e variedade de

estruturas químicas destes compostos. Entre os PAO's, a fotocatalise heterogênea é um método alternativo para o tratamento de efluentes têxteis.

As vantagens da fotocatalise podem ser descritas como segue:

- Os métodos fotocatalíticos geram intermediários e produtos menos agressivos.
- As reações fotocatalíticas podem contribuir para a segurança dos processos industriais, porque eles podem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
- A utilização da luz pode ser considerada como recorrência de um "reagente" muito específico e ecologicamente limpo.

O tratamento de corantes e efluentes têxteis por meio de processo fotocatalítico começa pela irradiação da superfície de um semiconductor com fótons de suficiente energia ($h\nu$) para promover elétrons através do 'band gap' do TiO_2 (3,2 eV)²², gerando elétrons na banda de condução (BC) e uma lacuna na banda de valência (BV), podendo ser visto na Fig. 3²³.

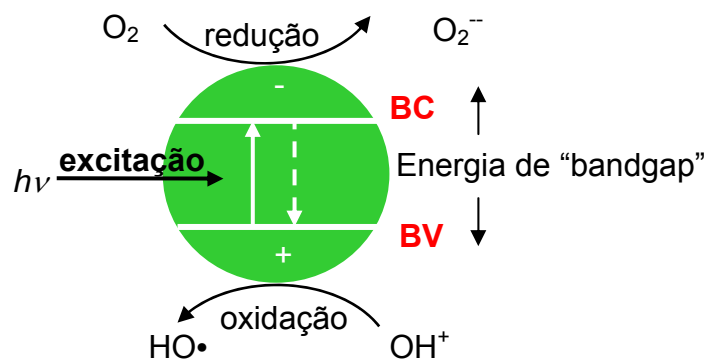
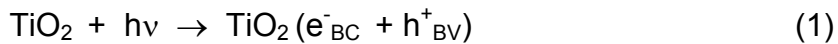
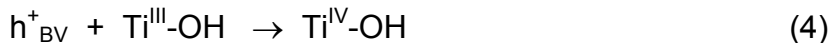


Figura 3- Esquema de excitação do TiO_2 .

A radiação, para ativar o TiO_2 , deve ter fótons com comprimento de onda inferior a 400 nm^{24} , favorecendo a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, eq. (1), dando início à fotooxidação de poluentes²⁵.



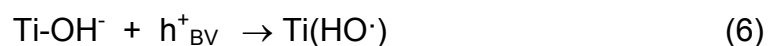
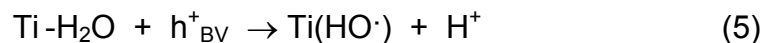
Elétrons na banda de condução e na banda de valência podem recombinar-se na estrutura do TiO_2 , ou na superfície, desativando o fotocatalisador pela dissipação da energia na forma de energia térmica:



Para se obter a atividade catalítica desejada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante, porque os metais condutores transferem rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas²⁶. A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na absorção de energia radiante por um sólido semicondutor, como o TiO_2 ; a excitação pode se dar de forma direta, o semicondutor absorvendo os fótons usados no processo²⁷, ou, por excitação inicial de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador, introduzindo elétrons no semicondutor.

Em meio aquoso, tanto água como suas formas dissociadas estão ligadas à superfície do TiO_2 , ocorrendo este processo através de um

mecanismo de adsorção dissociativa com conseqüente formação de radical hidroxil:



Quando o átomo de oxigênio da molécula de água se aproxima do átomo de titânio da superfície, forma-se um complexo. Na adsorção dissociativa, o átomo de hidrogênio da molécula migra para o átomo de oxigênio adjacente no retículo do óxido, como mostra a Fig. 4. A adsorção dissociativa ocorre primeiramente em sítios defeituosos, pois a adsorção molecular favorece estes átomos de titânio próximos ao defeito²⁶.

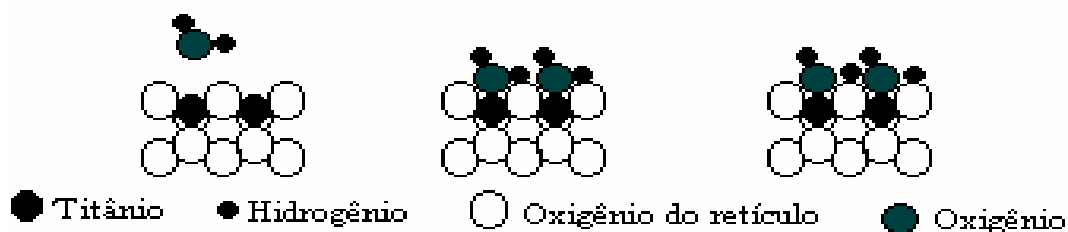


Figura 4- Adsorção dissociativa da água na superfície do TiO₂.

A molécula de água dissociada dá início à combinação e degradação de moléculas poluentes, a partir do radical hidroxil gerado por oxidação da lacuna (eq.5 e eq. 6), fazendo com que as moléculas orgânicas (ex. corantes), adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas, formando compostos menos complexos e menos tóxicos, através de um processo mecanisticamente bastante viável²⁸, de acordo com a Fig. 5.

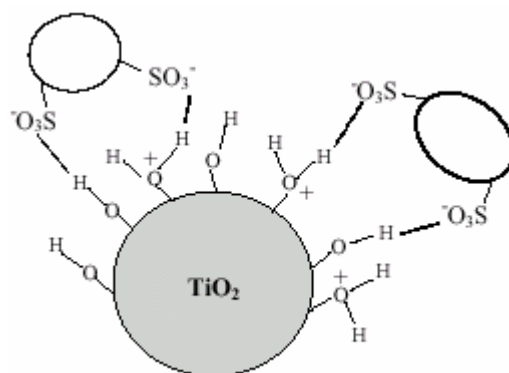


Figura 5- Modelo de adsorção de corantes na superfície do TiO_2 .

2.6.1. Fatores que influenciam o processo de fotocatalise

Um grande número de fatores influencia o processo fotocatalítico de oxidação-redução e, como conseqüência, são determinantes na eficiência global do processo. Abaixo estão mencionados alguns dos mais importantes.

pH

Normalmente, o processo de fotocatalise é mais eficiente em meio ácido, entre pH 3 e 5. O pH afeta as propriedades superficiais do catalisador e a estrutura do substrato, alterando a velocidade de degradação e a tendência à floculação. O TiO_2 é anfótero, com um ponto isoelétrico variável segundo o método de síntese. Por exemplo, o P25 Degussa (70% anatase; 30% rutilo) possui um valor do ponto isoelétrico aproximadamente em pH 6,5²⁹. O controle do pH do meio é muito importante para obterem-se melhores e mais reprodutíveis resultados³⁰.

Características do catalisador

Em geral, são características vantajosas para um fotocatalisador uma alta área superficial, uma uniforme distribuição de tamanho de partícula, forma esférica e ausência de porosidade interna das partículas^{31, 32}. A anatase parece ser a forma cristalina do TiO_2 com melhores propriedades fotocatalíticas e isto tem sido atribuído, entre outras razões, à maior capacidade de fotoadsorção de oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua relativamente lenta recombinação de pares elétron-lacuna. As partículas são formadas por cristais que, em geral, apresentam ampla variedade de defeitos que determinam sua reatividade química. Com a finalidade de aumentar sua eficiência fotocatalítica, o TiO_2 tem sido dopado com diversos íons metálicos, e, também, tentou-se excitar o catalisador com radiação de maior comprimento de onda, p. ex., luz visível, empregando tintas ou corantes tanto, orgânicos como organometálicos.

Intensidade da radiação

A Fig. 6, abaixo, resultante de experiência utilizando radiação solar e TiO_2 , mostra esquematicamente a influência da intensidade da radiação sobre a velocidade de reação. A mudança de ordem de reação parcial 1 para 0,5, é uma indicação de que a recombinação de $e^-_{BC} + h^+_{BV}$ começa a limitar o aproveitamento dos fótons disponíveis²⁵ e, ao passar para a ordem zero, tem-se a indicação de que o substrato não pode gerar mais pares elétron-lacuna³³, mesmo com o aumento da intensidade da radiação. Estes resultados são especialmente relevantes para o desenho de coletores, quando se usa radiação solar. Os coletores de canal parabólicos, usados inicialmente para o tratamento de água, têm sido substituídos por sistemas de baixo fluxo radiativo; a eficiência destes últimos está baseada na alta

porcentagem de fótons da região ultravioleta da componente difusa do espectro solar e na baixa dependência do processo fotocatalítico com a intensidade da reação.

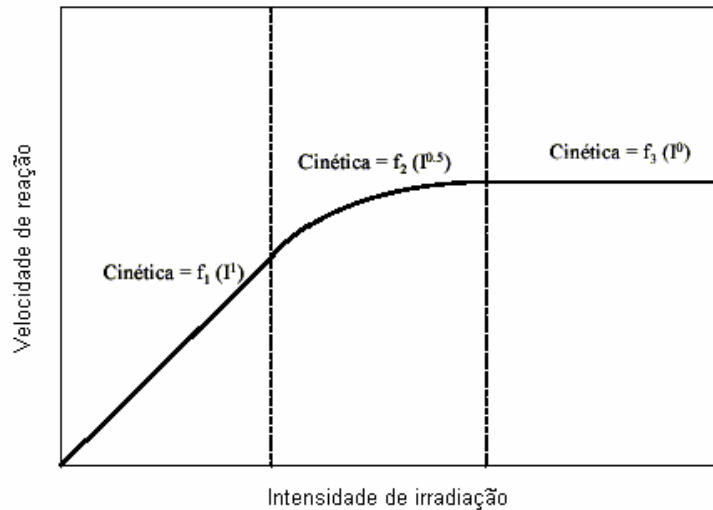


Figura 6- Dependência da velocidade de reação com relação à intensidade de irradiação.

Aproximadamente 50% dos fótons da região ultravioleta disponíveis na radiação solar se encontram na componente difusa. Isto implica que as tecnologias de baixo fluxo radiativo podem ser capazes de duplicar a quantidade de fótons na região ultravioleta incidentes no fotorreator.

Composição e concentração do contaminante

A equação de Langmuir-Hinshelwood³⁴ (eq. 7), modela originalmente um mecanismo de reação em que se considera um pré-equilíbrio de adsorção (K =constante de adsorção), e uma reação superficial lenta (k =constante de velocidade de reação). Na prática, demonstra-se que outros mecanismos podem igualmente conduzir à eq. (7), equação empírica,

simples, que permite modelar o comportamento do sistema. A eq. (7) é uma função implícita da concentração, representando uma transição gradual desde um comportamento de primeira ordem até outro de ordem zero, ao aumentar a concentração C . Os fatores discutidos anteriormente (pH , o catalisador e a intensidade da radiação) influenciam os valores de k e K . A eq. (8), demonstra que a velocidade é inversamente proporcional a concentração.

$$(dC/dt)_{\text{inicial}} = -k K C / (1 + K C) \quad (7)$$

$$-\{(dC/dt)_{\text{inicial}}\}^{-1} = k^{-1} + (k K)^{-1} C^{-1} \quad (8)$$

A reação pode ser mais completa devido à existência de um ou vários compostos intermediários cineticamente importantes. A cinética deve levar em consideração este fato, que provoca uma diminuição do processo de desaparecimento do reagente, de acordo com a eq. (9), onde a soma do denominador corresponde a todos os compostos intermediários que aparecem no processo.

$$dC/dt = -k K C / (1 + KC + \sum KiCi) \quad (9)$$

Aditivos

Determinadas substâncias podem atuar de forma importante sobre o processo de fotocatalise, reduzindo ou aumentando a velocidade de degradação do contaminante. Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo³⁵. A inibição se deve à adsorção de íons sobre o catalisador, competindo com a adsorção do contaminante, especialmente, quando favorecem a recombinação de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$.

Os agentes oxidantes são imprescindíveis para a degradação do contaminante, visto que, participam em reações de oxidação, sendo estes os responsáveis por uma das semi-reações, a de captura de lacunas; quanto mais eficaz for o agente oxidante para captura de lacunas, maior será a velocidade do processo.

O oxigênio é o oxidante mais empregado, visto que é o mais barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Está comprovado que quando desaparece o oxigênio dissolvido na água e não existe nenhuma outra espécie oxidante, o processo fotocatalítico é totalmente inibido. Depois do oxigênio, o peróxido de hidrogênio é o agente oxidante mais extensamente estudado. Na grande maioria dos casos, a velocidade do processo aumenta de acordo com a seguinte seqüência: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. O peróxido de hidrogênio apresenta várias funções: no processo de fotocatalise heterogênea é capaz de reagir tanto com lacunas como com elétrons, gerando, em ambos os processos, radicais $HO\cdot$. Além disso, é capaz de oxidar diretamente alguns dos intermediários, gerando ainda no processo radicais adicionais. O peróxido de hidrogênio é usado em processos de fotocatalise homogênea, com radiação UV de comprimento de onda entre 290 e 320 nm.

Sítios defeituosos

O TiO_2 pode ser preparado a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre a sua superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam suas propriedades. O comportamento de adsorção de uma superfície de TiO_2 livre de defeitos é bem diferente daquela com defeitos. A superfície livre de defeitos é composta por colunas de átomos de oxigênio ligados aos átomos de titânio (Fig. 7(a)). As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxidação-redução, além de favorecer processos

de adsorção sobre a superfície de TiO_2 . Na Fig. 7(b) pode ser observada a estrutura da superfície do TiO_2 com defeito (uma vacância gerada pelo oxigênio ausente); a Fig. 7(c), mostra lacuna que adsorveu um grupo hidroxila e a Fig. 7(d), ilustra processo de adsorção dissociativa da molécula de água na lacuna³⁶.

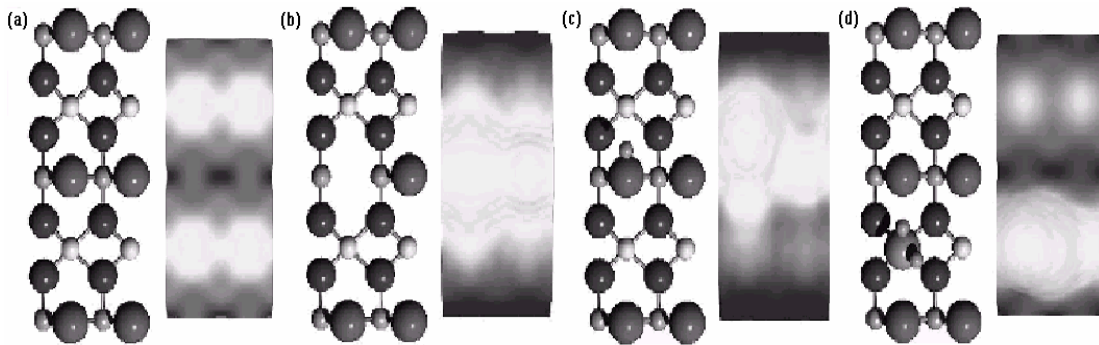


Figura 7- Modelo de bolas e varetas / imagens de contraste por microscopia STM: (a) superfície sem sítios defeituosos; (b) superfície com sítio defeituoso, faltando o oxigênio; (c) lacuna ocupada pelo grupo hidroxila; (d) molécula de água complexada a átomos de titânio. Esferas claras: titânio e esferas escuras: oxigênio.

2.7. Semicondutor TiO_2

Os semicondutores constituem uma ampla classe de materiais cuja condutividade elétrica aumenta com a elevação da temperatura³⁷. Os semicondutores de interesse em fotocatalise são geralmente óxidos, sólidos (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ; menos freqüentes: CdS e WO_3), com estrutura reticular tridimensional infinita e que, pela excitação dos orbitais de camadas internas (d e f), o fenômeno catalítico estende-se por todo o sólido, gerando bandas de estados eletrônicos permitidos. Entre as bandas, existem intervalos de

energia nos quais os estados eletrônicos são proibidos - o 'band gap'. Na fotocatalise, as bandas que limitam o band gap de interesse são a banda de valência, de menor energia, e a banda de condução, de maior energia. Estas bandas surgem da excitação dos elétrons de valência nos níveis atômicos. Segundo o grau de ocupação, apresentam níveis ocupados mais altos (HOMO) e níveis desocupados mais baixos (LUMO).

A condutividade de um material está diretamente relacionada com a existência de carga. Nos metais, as cargas são originárias dos elétrons na banda de condução parcialmente completa; nos semicondutores, quando excitados, os elétrons vão para a banda de condução gerando lacunas na banda de valência.

2.8. Radiação aplicada a processos fotocatalíticos

A luz pode ser compreendida como sendo a emissão de "pacotes" de energia chamados fótons. A quantidade de energia transportada dentro deste "pacote" depende da cor da luz, cada cor está associada a um comprimento de onda. A quantidade de energia ($h\nu$) transportada no fóton com frequência (ν), pertencente à região ultravioleta, é capaz de dissociar uma molécula de água. Estas moléculas dissociadas são altamente energéticas e reagem com o corante ou outro composto poluente³⁸.

A fotoquímica compreende interações químicas de átomos ou moléculas eletronicamente ativadas pela absorção da luz dentro do intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 700 nm. Nas reações sob ativação química, há envolvimento direto da energia calorífica transferida (lei de Maxwell-Boltzmann), enquanto na ativação fotoquímica o processo deve-se à absorção discreta de quanta de energia. Normalmente, nas reações

fotoquímicas a energia transferida ultrapassa a energia de ativação típica das reações térmicas e, também, da energia de dissociação da ligação química.

Quando a luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida e refletida de forma especular ou difusa. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química dela. Em conseqüência, o espectro de absorção e a distribuição da energia espectral da fonte luminosa devem ser conhecidos. Faz-se também necessário conhecer a relação de dependência da transparência do meio em relação ao comprimento da onda da fonte luminosa, bem como, os espectros de absorção dos solventes e dos fotoprodutos.

2.9. Fotorreatores

A compreensão dos processos que ocorrem em um reator fotocatalítico de qualquer escala impõem a necessidade de utilizar conhecimentos de distintas disciplinas. Na análise do processo a partir de sua etapa inicial, a emissão de energia radiante em forma de fótons por uma fonte (radiação solar ou artificial) até o final no qual uma molécula de um dado contaminante do meio ambiente, com o tratamento, gera espécies inofensivas para este, se aplicam conceitos vinculados à física do estado sólido, a físico-química, a eletroquímica, os fenômenos de transporte, e outros.

2.9.1. Cinética reacional e comportamento da radiação dentro do fotorreator

A velocidade de reação (R da eq. 10) é um ingrediente fundamental em reatores fotoquímicos. De modo geral, a velocidade da reação depende da concentração dos reagentes (contaminantes, oxidantes) e da disponibilidade de fotocargas (fotolacunas, fotoelétrons), disponibilidade que também pode ser expressa em termos de 'concentrações'. Para casos mais simples, usa-se a equação cinética (10).

$$R = k \cdot [\text{concentração de reagentes}] \cdot [\text{concentração de cargas}] \quad (10)$$

Em princípio, o valor da constante cinética k deveria ser o mesmo independentemente do caminho reacional fotocatalítico. O mesmo não acontece com a concentração de cargas no semicondutor, que dependerá do fluxo de fótons adsorvidos pelo catalisador. Este fluxo fotônico adsorvido dependerá de vários fatores, basicamente de três: natureza da fonte de radiação, geometria do sistema de fonte de radiação-reator e características óticas do meio reacional.

É necessário expressar a [concentração de cargas] em função de toda uma série de parâmetros de operação e desenho (variáveis do sistema) que podem ser conhecidos, para deste modo dispor da imprescindível equação cinética que permita o desenho de qualquer reator fotocatalítico, utilizando os tipos de modelo:

- a) Modelos de emissão: Permitem conhecer o fluxo fotônico de qualquer sistema que chega ao reator (Fig. 8).
- b) Modelos de adsorção: Permitem conhecer a relação entre o fluxo adsorvido pelo catalisador e fluxo que chega ao reator (Fig. 8)³⁹.

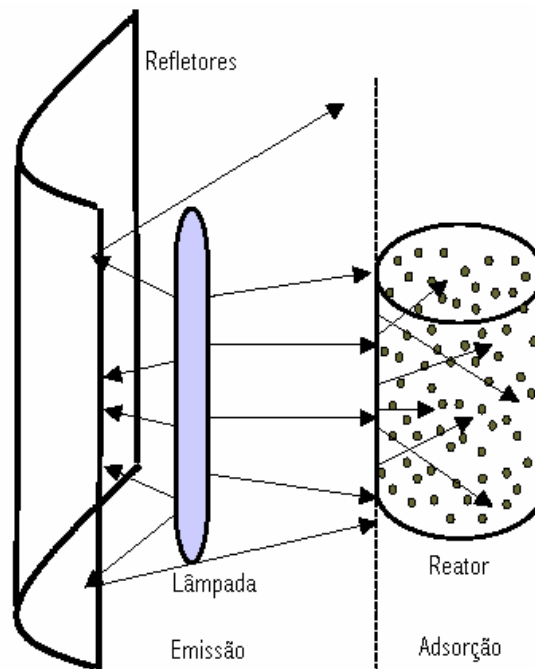


Figura 8- Sistema fotocatalítico com partículas de TiO_2 em suspensão. O modelo de emissão mostra o comportamento da luz desde a lâmpada até chegar ao reator. O modelo de absorção mostra o que ocorre com a luz uma vez dentro do reator.

2.9.2. Fatores que influenciam no desempenho do fotorreator projetado

No caso de processos de fotocatalise heterogênea os principais fatores que devem ser adequados, nestes fotorreatores, são o aproveitamento energético da radiação e a disposição do catalisador.

Concentração / iluminação do catalisador e diâmetro do reator

Na literatura, encontra-se um grande número de estudos realizados sobre a influência da concentração do catalisador na eficiência do

processo^{40, 4}. A forma em que a radiação incide sobre o reator e a distância do caminho ótico da radiação no interior do fotorreator são fundamentais para determinar a concentração adequada de catalisador.

Quando a concentração do catalisador é muito alta, a velocidade de reação diminui devido à excessiva opacidade da suspensão, que impede a chegada da irradiação até o catalisador da parte mais interna do reator.

A intensidade de radiação afeta a relação entre a velocidade de reação e a concentração de TiO_2 . Quanto maior a intensidade da radiação, mais elevada pode ser a concentração de catalisador. Além disso, a dispersão e a absorção da luz provoca uma diminuição da densidade fotônica, ao longo do caminho ótico percorrido dentro de uma suspensão de catalisador.

Quanto ao rendimento energético, os projetos de fotorreatores que situam a fonte de energia, geralmente uma lâmpada de irradiação ultravioleta, ao centro do reator anular são os que apresentam melhores resultados.

Forma de disposição do catalisador: imobilizado ou em suspensão

A disposição do catalisador dentro do reator, bem como o tipo de suporte inerte a ser escolhido, ou utilizar o catalisador na forma suspensa, existem muitos modelos e não há, em via de regra, um modelo que apresente melhor desempenho.

Nos processos com catalisador imobilizado, têm-se usado vidro (em forma de bolas, ou depositando o catalisador diretamente sobre a superfície), diferentes materiais cerâmicos, polímeros, inclusive alguns metais. Estes suportes podem ser em forma de malha, reticulares, entre outros. As vantagens de se trabalhar com o catalisador na forma imobilizada em vez de suspensão são claras: evita-se a separação posterior ao tratamento, permite

sua recuperação. A fotocatalise com o catalisador na forma imobilizada apresenta algumas desvantagens, como a diminuição da superfície ativada, em um determinado volume de reator, em comparação com o mesmo volume com o catalisador em suspensão.

2.9.3. Tipos de fotorreator catalítico

A presença de um catalisador sólido aumenta a complexidade do projeto de um fotorreator catalítico, especialmente porque se tem que agregar uma outra fase ao sistema. Neste tipo de reatores, além da necessidade de um bom contato entre o fotorreator e o catalisador (grande área superficial do catalisador por unidade de volume do reator), é igualmente necessário obter-se uma exposição eficiente do catalisador à radiação útil, ou seja, boa distribuição da radiação dentro do reator. Ademais, tem-se que considerar os parâmetros convencionais, tais como distribuição de fluxo, solução a ser tratada e interação entre reagentes e catalisador, transferência de massa, etc., que, juntos, são determinantes para o desempenho do fotorreator na degradação de compostos. Também se deve considerar as dimensões que um fotorreator complexo (com várias secções), com diferentes opções (catalisador em suspensão ou imobilizado), pode assumir.

2.9.3.1. Fotorreator cilíndrico-parabólico

A proposta da Fig. 9, utilizando coletor cilindro-parabólico, inicialmente projetado para aplicações térmicas, utiliza tubo central através do qual flui a água contaminada a ser tratada. Diferentes conceitos, numa ampla variedade de concepção, têm sido propostos e desenvolvidos, em um

contínuo esforço para aumentar a eficiência e reduzir os custos dos sistemas fotocatalíticos, na descontaminação e tratamento de efluentes e gases⁴¹.

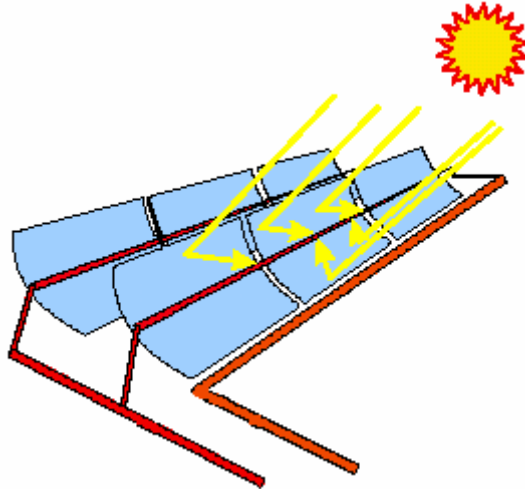


Figura 9- Coletor cilíndrico-parabólico adaptado para fotocatalise solar.

Os reatores do tipo coletores solares fotocatalíticos demonstram grande potencial para o tratamento de água contaminada, principalmente, na desinfecção de águas e, também, no tratamento de poluentes recalcitrantes de efluentes industriais ou, até mesmo, águas resultantes de atividades agrícolas.

2.9.3.2. Fotorreator com lâmpada resfriada

Este reator, em quartzo, possui lâmpada de mercúrio de baixa pressão, resfriada com água, e TiO_2 imobilizado. **Lee et al.**⁴² realizaram estudos referentes à degradação de tetracloroetileno em águas. Foi possível uma conversão do tetracloroetileno em CO_2 e Cl^- de 84%. Este reator é

indicado, especialmente, para utilização em condições aeróbias, temperaturas constantes ou baixas (Fig.10).

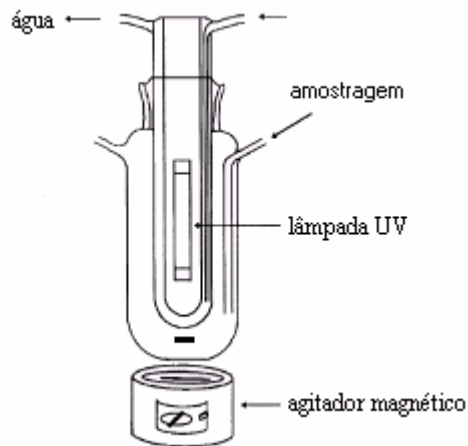


Figura 10- Fotorreator com lâmpada resfriada.

2.9.3.3. Fotorreator com irradiação externa

O fotorreator exposto na Fig. 11, estudado por **Balasubramanian et al.**³¹, em batelada, de quartzo, apresenta quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (15 W, baixa pressão, λ 300-400 nm) com intensidade luminosa de $1100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. O reator de 2,5 L permite a utilização de TiO_2 tanto na forma suspensa como imobilizada. O autor afirma que este fotorreator possui vantagens em relação a modelos comerciais semelhantes, podendo ter sua atividade significativamente melhorada por adequação dos parâmetros de formação do filme de TiO_2 .

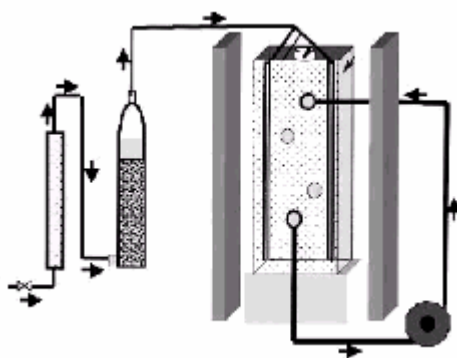


Figura 11- Fotorreator com irradiação externa.

2.9.3.4. Fotorreator anular com lâmpada de imersão

Sauer *et al.*⁴⁰, realizaram estudos no fotorreator da Fig. 12, utilizando lâmpada de mercúrio com 80, 125 ou 150 W e com TiO₂ em suspensão. O corante safira foi facilmente degradado (em 10 min) no fotorreator estudado, em virtude da sua boa eficiência fotônica.

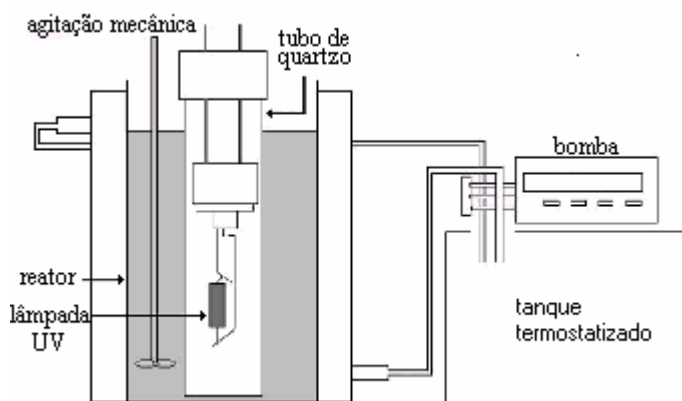


Figura 12- Fotorreator anular com lâmpada de imersão.

2.9.3.5. Fotorreator helicoidal com esferas

Este reator da Fig. 13 (Pirex®, $\varnothing_{\text{interno}} = 6 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{externo}} = 7 \text{ mm}$ e comprimento = 900 mm), proposto por Yamazaki *et al.*⁴³, com TiO_2 suportado em esferas de vidro e quatro lâmpadas de luz branca (4W), foi utilizado na degradação de tricloroetileno, atingindo eficiência de 79%, em 8 h de tratamento. O TiO_2 fixado às pérolas de vidro tem atividade fotocatalítica similar às formas comerciais PC-101 e PC-102.

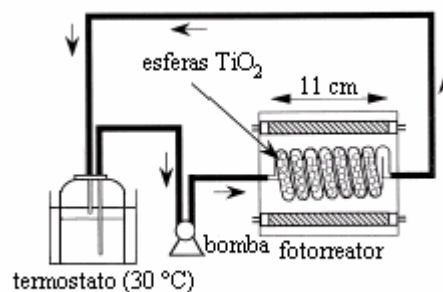


Figura 13- Fotorreator helicoidal empacotado com esferas vidro.

2.9.3.6. Fotorreator multi-lâmpadas com TiO_2 suportado

O fotorreator de quartzo, Fig. 14, estudado por Lee *et al.*⁴⁴, foi utilizado na desinfecção de água potável, mostrando-se eficiente na esterilização de *Giardia lamblia*. As lâmpadas com TiO_2 imobilizado na superfície externa são dispostas no interior do reator cilíndrico de acrílico, com capacidade para 1 L.

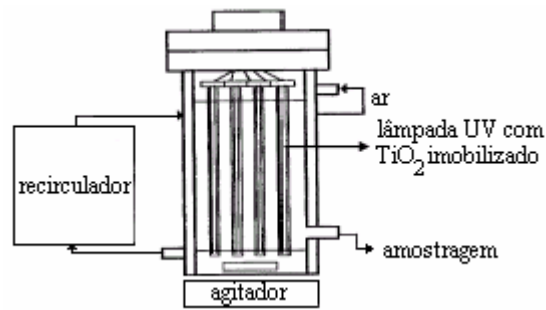


Figura 14- Fotorreator multi-lâmpadas com TiO_2 suportado.

2.9.3.7. Fotorreator anular com filme de TiO_2

Este fotorreator, que pode ser visto na Fig. 15, tipo tanque agitado, estudado por **Aris *et al.***⁴⁵, é provido de lâmpada de 6 W e de dosador de oxigênio ou ar. No seu interior fica posicionado cilindro de vidro Pyrex® com TiO_2 imobilizado nas paredes. Experimentos de fotoperoxidação de corante na concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ M (condições: H_2O_2 10^{-2} M e pH 11; $\lambda = 254$ nm) resultaram em degradação de 93,2% do substrato.

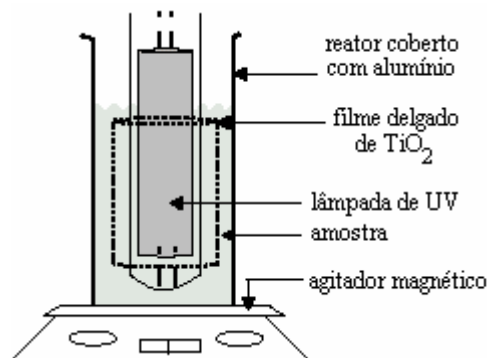


Figura 15- Fotorreator anular com filme de TiO_2 .

2.9.3.8. Fotorreator tipo cascata

Fotorreator em batelada (18 L), com sistema de recirculação, em que a solução desce por uma 'cascata' de pérolas de vidro com TiO_2 imobilizado, de acordo com a Fig. 16. **Franke et al.**⁴⁶, realizaram experimentos com vários substratos, inclusive, corantes. Foi possível uma descoloração de 100% dos corantes em 60 h de tratamento.

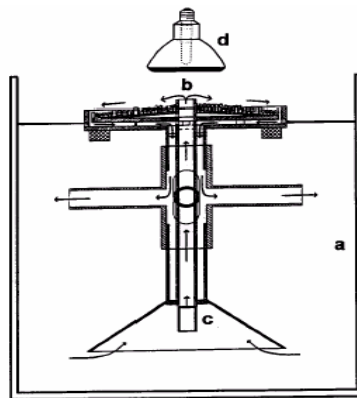


Figura 16- Fotorreator tipo cascata: a) recipiente de vidro com capacidade para 18 L, b) reator, c) bomba e d) radiação ultravioleta.

2.9.3.9. Fotorreator labirinto

Fotorreator (Fig. 17) utilizado por **Morawski et al.**⁴⁷ para remoção de fenol em água, foi construído com material plástico; as divisórias têm TiO_2 imobilizado em sua superfície e o reator é irradiado com 6 lâmpadas de vapor de mercúrio (potência total: 140 W). O sistema torna-se mais eficiente quando o catalisador é modificado pela adição de carbono. Foi possível degradar 95% do fenol em 5 h.

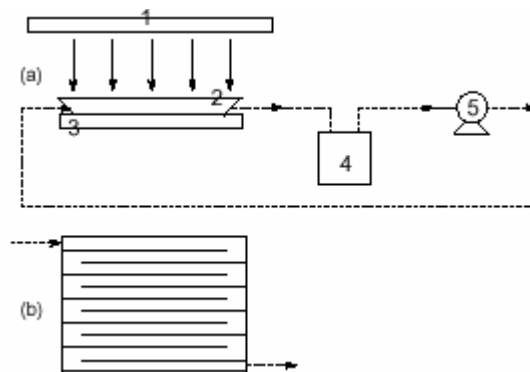


Figura 17- Fotorreator tipo labirinto. 1 - lâmpada de vapor de mercúrio; 2 - reator; 3 - reservatório; 4 – solução a tratar; 5 - bomba de recirculação. (a) vista lateral e (b) vista superior do reator.

2.9.3.10. Fotorreator com discos rotativos

Este fotorreator (Fig. 18) foi utilizado para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos voláteis (COV) em trabalho de Hamill *et al.*⁴⁸. Obteve-se redução de 30% do COT. No tratamento do efluente, os melhores resultados foram obtidos com os discos a 90 rpm.

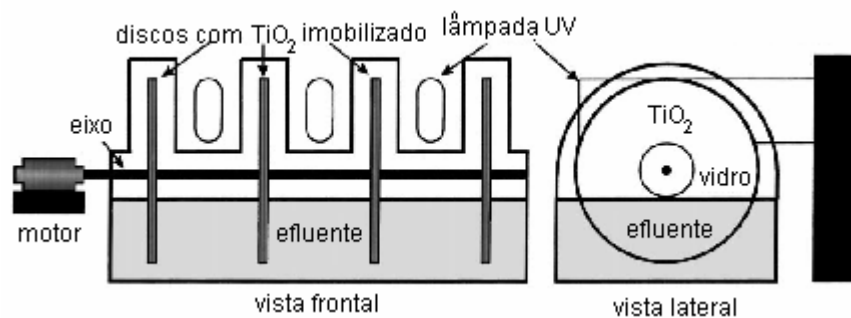


Figura 18- Fotorreator de discos rotativos.

2.9.3.11. Fotorreator com malha de PTFE

O Fotorreator possui um eixo com várias aletas verticais, revestidas por PTFE modificado com TiO_2 e irradiado por duas lâmpadas de luz negra de 15 W de potência. Este reator (Fig. 19) foi utilizado por **Nakashima et al.**⁴⁹ na degradação de disruptores endócrinos, presentes em águas de abastecimento: foi possível obter-se degradação de 98% do hormônio 17 β -estradiol, em 1 h de tratamento.

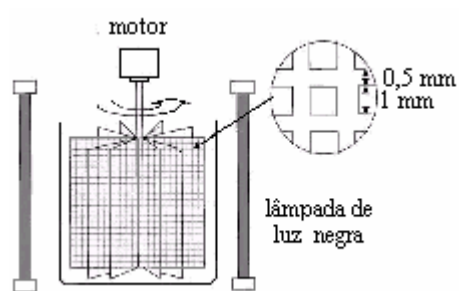


Figura 19- Fotorreator com malha de PTFE.

2.10. Bioindicadores de toxicidade

Bioindicadores são definidos como organismos ou comunidades que respondem à poluição ambiental alterando suas funções vitais ou acumulando toxinas. Os processos bioquímicos básicos são os mesmos em muitos organismos e, por isso, é muito razoável utilizar-se organismos como bioindicadores, que reagem mais rapidamente que o homem frente à toxinas ambientais. Podem ser usados na detecção de alterações ambientais provocadas pela atividade antrópica⁵⁰.

As comunidades que sofrem impactos decorrentes da adição de contaminantes em cursos hídricos podem alterar-se de vários modos, inclusive com a redução brusca do número de espécies, ou com efeitos mais sutis, envolvendo a perda da capacidade reprodutiva ou alterações no ritmo de crescimento dos organismos. Os estudos de comunidades aquáticas podem ter objetivos diversos. Os mais utilizados incluem:

- A detecção de alterações nas comunidades vinculadas ao aporte de substâncias poluentes no ambiente aquático.
- A caracterização da composição das diversas comunidades aquáticas de um corpo hídrico, gerando um diagnóstico dos ecossistemas aquáticos.
- Estudos dos efeitos de contaminantes em organismos vivos em condições controladas.

Por exemplo, a toxicidade determinada por bioindicadores, é um parâmetro para a ação de tensoativos, e pode ser considerada na formulação dos detergentes têxteis: tensoativos podem perturbar o transporte de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos. O ABSL – alquilbenzeno sulfonado linear, é o tensoativo mais usado na produção de detergentes, sendo alvo de muitos estudos.

Organismos como algas, bactérias e animais podem produzir informações quantificáveis, quando utilizados como bioindicadores. Devem ser altamente padronizados, sendo usados com frequência, diretamente, na detecção de riscos imediatos para a população humana. Organismos animais, como a *Artemia salina*, vem sendo usados em testes toxicológicos de laboratório e para a análise de água.

2.10.1. *Leporinus obtusidens* (piava)

Águas contaminadas com efluente têxtil podem provocar ação tóxica em organismos não-alvos, peixes nativos como a piava. Alterações metabólicas podem indicar respostas do organismo à presença de contaminantes na água. A piava tem sido testada para analisar os efeitos da exposição de resíduos líquidos industriais lançados em seu habitat (possui representantes em todas as bacias hidrográficas brasileiras com diferentes nomes), através parâmetros metabólicos em seu organismo⁵¹.

2.10.2. Parâmetros metabólicos e enzimáticos

As colinesterases são enzimas que desempenham papéis importantes na neurotransmissão colinérgica central e periférica, hidrolisando ésteres de colina. A medida da atividade de colinesterases vem sendo muito utilizada como bioindicadora de toxicidade por organofosforados e carbamatos em peixes⁵². Trabalhos recentes utilizando a atividade da enzima acetilcolinesterase (AChE) verificaram que esta enzima pode ser afetada por herbicidas de outras classes⁵³. Se a atividade da enzima AChE estiver diminuída pela presença de um inibidor, a acetilcolina liberada será acumulada na sinapse colinérgica central e junções neuromusculares, levando a uma super-estimulação das células-alvo. Como consequência, esses distúrbios podem afetar a locomoção e equilíbrio dos organismos expostos. **Dutta et al.**⁵³ observaram inibição da atividade da AChE cerebral em *Lepomis macrochirus* expostos ao herbicida organoclorado endosulfan.

Parâmetros hematológicos podem ser utilizados como bons indicadores de toxicidade em organismos terrestres e aquáticos⁵².

Poluentes ambientais podem provocar estresse oxidativo em um grande número de organismos aquáticos, incluindo peixes, e levar a um aumento na produção de espécies reativas de oxigênio⁵⁴. Devido à alta reatividade dessas espécies, pode ocorrer dano a componentes de estrutura e função celular, como lipídios, carboidratos ou ácidos nucleicos, levando a modificações e/ou perda da função celular. Uma reação típica induzida por espécies reativas de oxigênio envolve a peroxidação de ácidos graxos poliinsaturados. A formação de ácidos graxos poliinsaturados induzida por poluentes ambientais tem sido observada em várias espécies de peixes. Diferentes organismos têm desenvolvido mecanismos de defesa para prevenir e interceptar a formação de oxirradicais, assim como também reparar moléculas oxidadas. Os peixes possuem vários sistemas antioxidantes, entre eles as enzimas catalase e superóxido dismutase (SOD). As respostas antioxidantes dos organismos podem variar quando são expostos à contaminação. Então, mudanças na atividade da SOD, catalase, conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados, podem refletir a presença de contaminantes tóxicos.

2.11. Adequação de variáveis - planejamento fatorial

Os métodos de adequação surgiram em função da necessidade de aprimorar o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano. Estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser adequada, como também nas condições de controle, em que se focam as discussões. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a

ser adequada é denominada **função objetivo** ou **resposta**. A quimiometria é uma das subdivisões da química que trata essencialmente da aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos, buscando adequar procedimentos para a obtenção de melhores resultados.

Muitas vezes dispõe-se de um conjunto de informações (resultados) onde um grande número de fatores (variável em estudo) exerce influência sobre estas informações e uma avaliação da relevância destes dados deve ser feita. Uma das formas de se fazer esta avaliação é utilizando o método univariado, de acordo com a Fig. 20. Aqui se fixam todos os fatores que estão sendo pesquisados, sem um certo nível, menos um deles que será variado até obter resultado mais adequado para o que se pretende. Depois deste resultado, o fator é fixado e um novo fator será tido como variável⁵⁵, e assim sucessivamente.

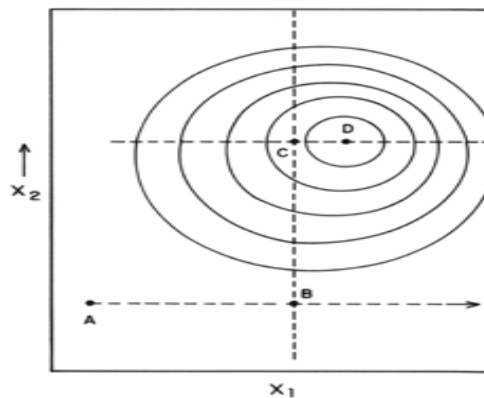


Figura 20- Representação esquemática do método univariado.

O método univariado não considera a possibilidade de interação entre estas variáveis⁵⁵. O procedimento mais adequado, ou seja, que leva em conta a interação entre as variáveis, torna possível a escolha de uma das melhores **respostas**. Então, para obter o procedimento mais adequado é necessário realizar um planejamento experimental multivariado, onde ocorre, ao mesmo tempo, a variação de todos os fatores envolvidos no sistema¹⁴.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse, que realmente apresentam influências significativas na resposta, são avaliadas ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores, ou seja diferentes valores das variáveis em estudo.

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do planejamento fatorial sejam realizados de modo aleatório. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Características do efluente e dos corantes

O efluente têxtil concentrado e soluções dos corantes reativos, na concentração de 25 mg L^{-1} , foram utilizados como substrato para a aplicação dos procedimentos desenvolvidos. Os corantes vermelho reativo 4, azul reativo 2 e o efluente foram fornecidos por indústria têxtil conveniada. O corante vermelho reativo 4, também conhecido como vermelho brilhante, tem estrutura molecular como mostra a Fig. 21, e, espectro de absorção molecular, conforme Fig. 22, em que se observa absorbância máxima em 517 nm.

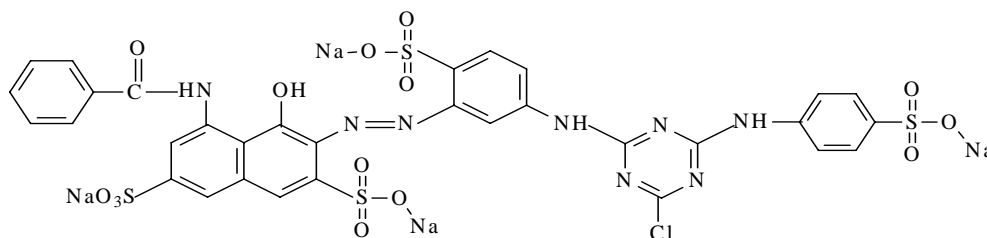


Figura 21- Estrutura molecular do corante vermelho reativo 4.

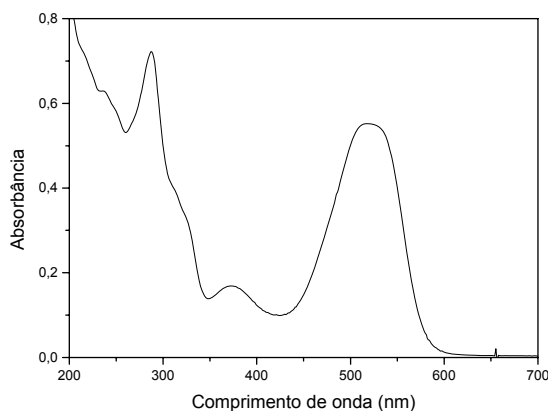


Figura 22- Espectro de absorção do corante vermelho reativo 4 na região do UV-visível.

O corante azul reativo 2 apresenta estrutura conforme a Fig. 23, e, demonstra absorbância máxima em 607 nm, como pode ser visto no espectro de absorção da Fig 24.

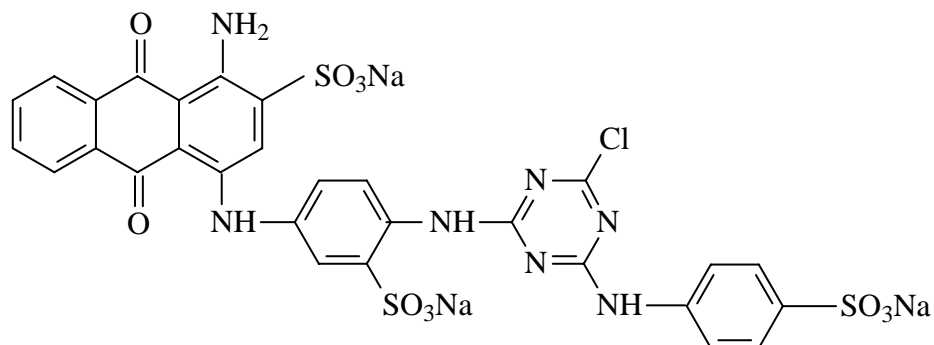


Figura 23- Estrutura molecular do corante azul reativo 2.

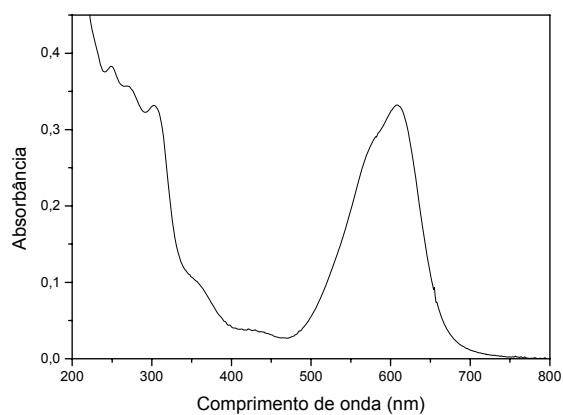


Figura 24- Espectro de absorção do corante azul reativo 2 na região UV-vis.

O efluente reúne o descarte líquido dos processos de lavagem, alvejamento e tingimento de tecidos, cuja composição geral, média⁵⁶, pode ser vista na Tab. 2.

Tabela 2- Constituição geral do efluente têxtil.

Etapa	Constituintes do efluente
Engomação	amido e gomas sintéticas à base de poliacrilatos
Pré-alveijamento	umectantes, sais, soda cáustica e peróxidos
Alveijamento	umectantes, sais, soda cáustica, peróxido, cloro e neutralizadores
Tingimento	corantes, sequestrantes, sais, soda cáustica e/ou barrilha
Estamparia	corantes, soda cáustica e gomas
Lavagem	Detergentes
Amaciamento	amaciantes e deslizantes

A indústria têxtil conveniada utiliza como forma de tratamento de seus efluentes, o processo biológico com lodo ativado. A amostragem do efluente foi feita de forma pontual no tanque de equalização, sendo este o local de recebimento de todos os resíduos líquidos da indústria. Devido à reduzida estabilidade do efluente, as amostras coletadas na indústria foram armazenadas a cerca de 6 °C, em galões de polietileno. Na saída da lagoa de equalização, boa parte da cor do efluente já foi removida e/ou diluída devido à adição de água e produtos, como o peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, capazes de provocar a descoloração do efluente. Isto pode ser constatado na visualização do espectro de absorção do efluente

(Fig. 25), que demonstra a baixa absorção na região do visível, mas com presença de espécies que absorvem na região do ultravioleta.

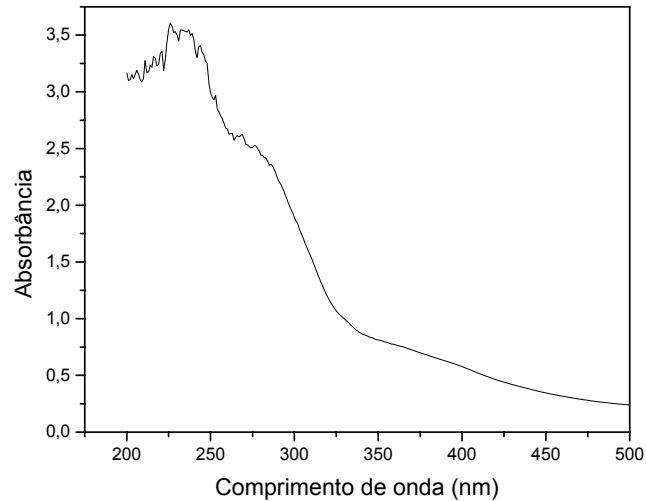


Figura 25- Espectro de absorção do efluente têxtil concentrado na região UV-vis.

Na Tab. 3 podem ser vistos parâmetros de caracterização do efluente têxtil.

Tabela 3- Caracterização química e física do efluente têxtil bruto.

Parâmetros	Resultados
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	525
PH	7,75
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	990
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	230
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	170
P (mg L ⁻¹)	3,23

Na Tab. 4 podem ser vistos os valores médios dos parâmetros físico-químicos determinados na estação de tratamento da indústria conveniada.

Tabela 4- Parâmetros físico-químicos do efluente têxtil determinados na estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil conveniada (média do mês de outubro de 2003).

Parâmetros físico-químicos								
	pH	DBO ₅	DQO	N	P	F/M	°C água	m ³ h ⁻¹
Média	6	264	821	3,13	0,6	0,3	36	207

3.2. Características do TiO₂

O TiO₂ produzido pela Degussa, sob o nome comercial de P25, é um semicondutor muito efetivo, sendo um dos mais empregados no tratamento fotocatalítico de efluentes. Apresenta área superficial específica de 50 m² g⁻¹, dimensão não uniforme das partículas; cerca de 30% de sua estrutura cristalina é rutilo (Fig. 26)³⁶ e, 70%, anatase⁵⁷ (Fig. 27)³⁶.

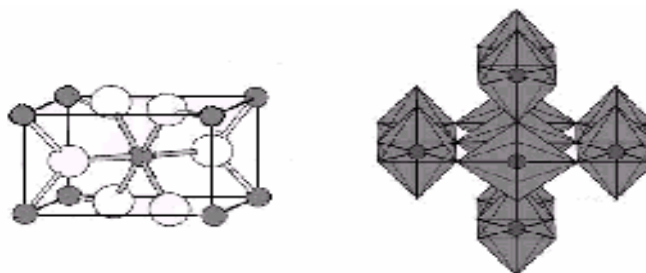


Figura 26- Cella unitária tetragonal do TiO₂ e a estrutura cristalina do TiO₂ na forma rutilo.

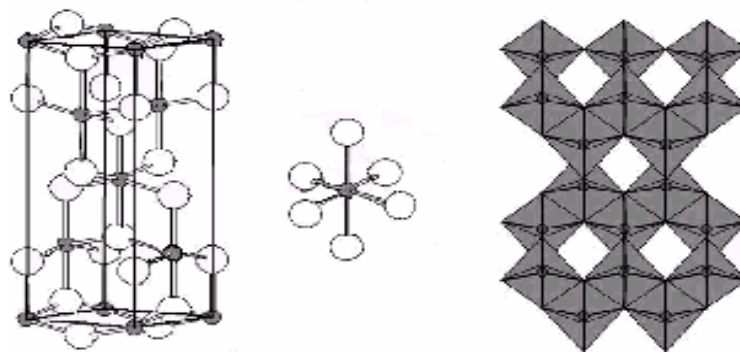


Figura 27- Cella tetragonal do TiO_2 e estrutura cristalina do TiO_2 na forma anatase.

Para caracterizar o semicondutor empregado nos processos fotocatalíticos aplicados neste trabalho foi feita análise por difração de raios-X (XRD) de uma amostra cristalina de TiO_2 P25, um pó fino e homogêneo. Pela observação do difratograma XRD (Fig. 28), é possível confirmar a composição do reagente (Degussa), característico de amostras de TiO_2 ⁵⁸.

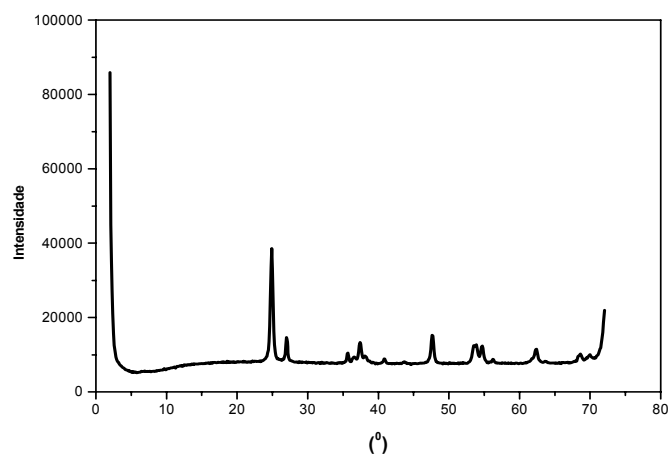


Figura 28- Difratograma XRD de uma amostra de TiO_2 P25.

3.3. Reagentes

Os reagentes utilizados são de grau analítico e as soluções foram preparadas com água destilada-desionizada ($< 1,5 \mu\text{S cm}^{-1}$).

3.4. Equipamentos e acessórios

- Fotorreator tipo tanque agitado, cilíndrico ($H = 20 \text{ cm}$; $\varnothing = 10 \text{ cm}$) de vidro neutro, com capacidade para 1 L, irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo protetor externo, inserida em tubo de vidro neutro, no centro do reator, como exposto na Fig. 29;

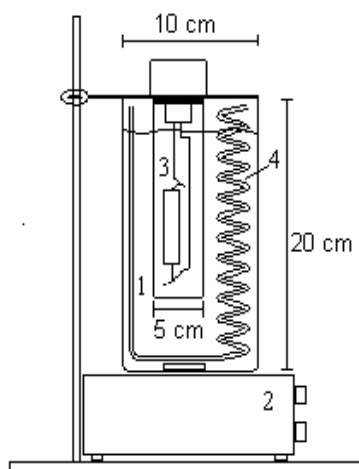


Figura 29- Representação do reator fotoquímico tanque agitado, capacidade 1 L. 1- reator; 2- agitação magnética; 3- lâmpada de vapor de mercúrio; 4- duto de resfriamento com água; 5 – termômetro.

- Fotorreator tubular helicoidal, descontínuo, com recirculação (bomba peristáltica), capacidade de 450 mL (espiral de borracha de silicone de 50 mL, tanque de recirculação de 400 mL), irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo protetor. O fotorreator, desenvolvido no laboratório, é constituído de mangueira de silicone ($\varnothing_{\text{interno}} = 6 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{externo}} = 25 \text{ mm}$) e tanque de vidro borossilicato para recirculação, de acordo com a Fig. 30;

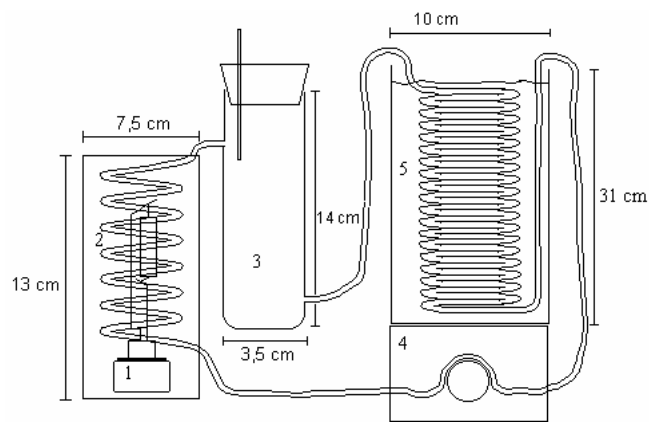


Figura 30- Representação do fotorreator tubular helicoidal descontínuo, com recirculação (450 mL): 1- lâmpada ultravioleta 125 W; 2- espiral de borracha de silicone; 3- tanque de recirculação (400 mL); 4- bomba peristáltica; 5- resfriamento; 6- termômetro.

- Fotorreator de discos rotativos, desenvolvido no laboratório, provido de tanque em aço-inox com capacidade para 2 L; acoplados a um eixo estão dispostos cinco discos de vidro ($\varnothing = 120 \text{ mm}$) com TiO_2 suportado sobre suas superfícies, com motor de baixa rotação. A irradiação pode ser feita

com o auxílio de lâmpada de vapor de mercúrio, desprovida de bulbo externo, ou de lâmpada de xenônio. O fotorreator de discos rotativos pode ser visto na Fig. 31;

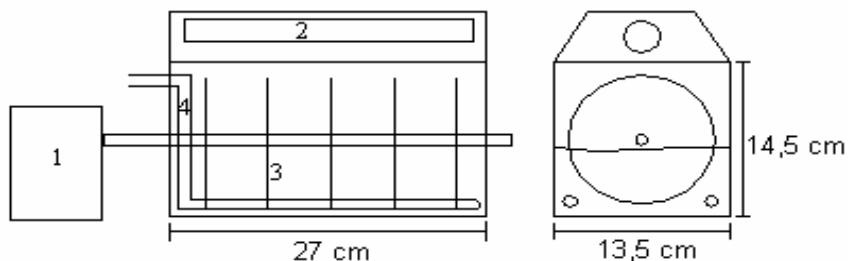


Figura 31- Representação do reator fotoquímico, em inox, com discos rotativos, com capacidade para 2 L. 1- motor; 2- lâmpada (Hg ou Xe); 3- discos de vidro com TiO_2 imobilizado; 4- resfriamento; 5 - termômetro.

- Lâmpada de vapor de mercúrio UV-visível, de alta pressão, potência de 125 W (HPLN Philips), desprovida de bulbo externo, inserida em poço de vidro alcalino, para os experimentos no fotorreator tanque agitado e, para os experimentos em fotorreator de discos rotativos, é utilizada apenas sem bulbo externo, acima da solução; as especificações da lâmpada de mercúrio⁵⁹ podem ser vistas na Tab. 5;

Tabela 5- Especificações lâmpada de mercúrio e lâmpada de xenônio.

	lâmpada de Hg	Lâmpada de Xe
Marca/Modelo	Philips/HPLN	Philips/XOP 7
Potência	125 W	720 W
Fluxo luminoso	6.200 lm	40000 lm
Comprimento de onda	300 – 800 nm	200 – 1000 nm

- Lâmpada pulsante de xenônio (Fig. 32)⁵⁹, com 720 W de potência (XOP 7 Philips), emite radiação entre 200 e 1000 nm, e cujas especificações podem ser vistas na Tab. 5;

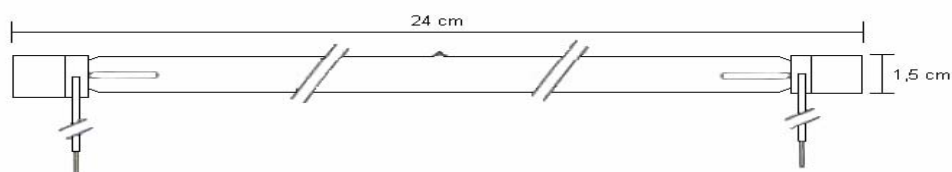


Figura 32- Representação esquemática da lâmpada de xenônio.

- Espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu modelo Multispec-1501, Shimadzu Corporation, Kioto-Japão), com arranjo de diodo;
- Espectrofotômetro visível de feixe simples (Femto, Modelo 432; São Paulo, Brasil), com registrador (Cole Parmer, modelo 201 B-1587, EUA);
- Bomba peristáltica (Ismatec modelo IPC, 8 canais, Zurique, Suíça);

- Bloco digestor Polilab (Polilab Instrumentos Técnicos Científicos, São Paulo, Brasil);
- Centrifuga (Sigma modelo 3K 30, velocidade máxima 30.000 rpm, Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode, Germany);
- Agitador magnético (Velp modelo Are2, Velp Scientifica, Milão, Itália);
- Difratorômetro de raios-X (Shimadzu modelo XD, 7A), com tubo de cobre (Shimadzu Corporation, Kioto-Japão).

3.5. Metodologia

Os tratamentos fotocatalíticos das soluções dos corantes vermelho reativo 4 e azul reativo 2 e ao efluente têxtil foram feitos em três diferentes tipos de fotorreatores. No fotorreator tipo tanque agitado e no fotorreator tubular helicoidal, o catalisador TiO_2 foi usado na forma suspensa em meio aquoso. No fotorreator de discos rotativos, o TiO_2 foi imobilizado em discos de vidro. Devido ao fato da eficiência dos processos de fotocatalise no tratamento de corantes, principalmente, estar relacionada ao pH¹⁹, escolheu-se este como variável experimental, bem como, a quantidade de TiO_2 adicionado.

3.5.1. Avaliação dos processos de fotodegradação

Para avaliar a eficiência dos processos empregados foram feitas medidas físicas, químicas e de toxicidade, a partir dos parâmetros experimentais:

- Demanda química de oxigênio (DQO);
- Teste de toxicidade aguda com bioindicador animal;
- Cor absorciométrica.

3.5.1.1. Demanda química de oxigênio (DQO)

As determinações foram realizadas de acordo com metodologia padrão⁶⁰.

3.5.1.2. Toxicidade aguda

Determinações metabólicas e enzimáticas foram realizadas com o organismo **Leporinus obtusidens** para indicar a toxicidade aguda do efluente antes e depois do tratamento. Os parâmetros utilizados para avaliar a toxicidade do efluente têxtil foram: medida da atividade das enzimas acetilcolinesterase (AChE) e catalase, e metabólicos capazes de avaliar as alterações fisiológicas geradas em peixes. Os metabólitos utilizados foram os teores de glicogênio, lactato, glicose e proteína, nos diferentes tecidos. As determinações metabólicas e enzimáticas foram feitas em fígado, plasma, cérebro e músculo branco, como mostra a Tab. 6.

Por 96 horas, em três diferentes aquários, cada um com quatro peixes, peixes ficaram expostos ao efluente têxtil sem tratamento (aquário 1), efluente tratado em fotorreator tanque agitado (aquário 2) e, no aquário 3, contendo apenas água, designado como sendo de controle. O efluente tratado e o sem tratamento foram utilizados na diluição de 6,6 % (v/v).

Tabela 6- Determinações metabólicas enzimáticas de avaliação de toxicidade aguda em piavas **Leporinus obtusidens**.

	Determinações metabólicas					
	lactato ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Catalase (mL mg^{-1} proteína)	proteína ($\mu\text{g/g}$ tecido)	AChE (μmol AChE mg^{-1} prot)	glicose ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	glicogênio ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Fígado	x	x	x		x	x
Músculo	x		x	x	x	x
plasma	x		x		x	
cérebro				x		

Preparação dos tecidos

Decorrido o período experimental com os peixes em aquários, os mesmos foram puncionados em sua veia caudal para coleta de sangue. O sangue foi centrifugado a 1000 rpm por 5 min para obtenção do plasma. Em seguida, os animais foram sacrificados, sendo os tecidos removidos e imediatamente congelados para análises enzimáticas e metabólicas.

Determinações metabólicas

No plasma foram dosados glicose⁶¹, lactato⁶² e proteína⁶³.

Para as dosagens de lactato e glicose nos tecidos, estes foram homogeneizados numa proporção de 50-100 mg/mL de ATC 20% (ácido tricloroacético). Após isto, foram centrifugado a 1000 rpm por 3 min e, os sobrenadantes, utilizados para as determinações dos metabólitos acima citados.

A dosagem de glicogênio no fígado e músculo foi realizada após hidrólise alcalina e precipitação do glicogênio com etanol, de acordo com

Bidinotto et al.⁶⁴. Uma alíquota de 250 µL foi retirada após a hidrólise alcalina para a dosagem da proteína do tecido, segundo **Lowry et al.**⁶³.

Determinações Enzimáticas

Acetilcolinesterase: a atividade da acetilcolinesterase foi realizada de acordo com **Villescas et al.**⁶⁵. Dosou-se a proteína pelo método de **Bradford**⁶⁶, usando-se albumina sérica bovina como padrão.

Catalase: a atividade da catalase foi medida de acordo com **Nelson et al.**⁶⁷. A proteína foi dosada pelo método de **Bradford**⁶⁶, usando albumina sérica bovina como padrão.

3.5.1.3. Determinação da absorção molecular das soluções de corantes e do efluente têxtil

Os espectros das soluções aquosas (25 mg L⁻¹) dos corantes e do efluente estudado foram registrados na região do UV-visível com a finalidade de identificar o comprimento de onda de máxima absorção e avaliar o decaimento da cor absorciométrica, em função dos processos aplicados.

Os cálculos para redução de cor aparente foram feitos em função do decréscimo de intensidade da absorbância obtida para estas soluções no comprimento de onda máximo⁶⁸.

3.5.2. Caracterização química e física do efluente têxtil bruto

As determinações dos teores de cloretos, de bicarbonatos, fósforo, reduções dos índices de DQO, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e pH foram feitas de acordo com as recomendações de **Apha-Awwa**⁶⁰.

3.5.3. Imobilização do TiO₂ sobre os discos

O TiO₂ foi fixado aos discos de vidro jateados de acordo com a técnica 'spin coating', descrita por **Hachem et al.**⁶⁹ Esta técnica baseia-se na fixação do catalisador aos discos de vidros por imersão destes em uma suspensão aquosa de TiO₂ e posterior vaporização térmica.

3.6. Fotorreatores investigados

O tratamento fotocatalítico das soluções de corantes industriais e do efluente têxtil foi feito em três tipos diferentes de reatores. Os estudos realizados neste trabalho se referem ao tratamento fotocatalítico do efluente e dos corantes, utilizando o sistema UV-TiO₂, com o semicondutor nas formas:

- de suspensão, em fotorreator tanque agitado e fotorreator tubular helicoidal;
- imobilizada, em fotorreator de discos rotativos.

3.6.1. Fotorreator do tipo tanque agitado

Neste estudo, o sistema foi irradiado com a lâmpada de vapor de mercúrio imersa na suspensão aquosa contendo TiO_2 e corante (25 mg L^{-1}) ou TiO_2 e efluente concentrado. As amostragens, de 8 mL, foram feitas em intervalos de tempo estipulados de acordo com as condições experimentais. As amostras foram, então, centrifugadas por 10 min a 6000 rpm e, depois, filtradas com filtro de poro $0,2 \mu\text{m}$.

Nos experimentos realizados com os corantes no fotorreator tanque agitado foram mantidos constante a temperatura, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e a concentração dos corantes, 25 mg L^{-1} . Os experimentos realizados com os corantes tiveram como variáveis o pH e a quantidade de TiO_2 ; as condições experimentais podem ser vistas na Tab. 7. O parâmetro usado para avaliar a eficiência do processo em estudo foi a cor absorciométrica.

Para o tratamento do efluente estipulou-se como variáveis: a massa de TiO_2 , o pH e a temperatura, enquanto que o tempo de cada experimento (120 min) e a concentração do efluente foram mantidos constantes, sendo este tratado sem diluição, as condições experimentais estão de acordo com a Tab. 7. Para avaliar o desempenho do processo aplicado para a degradar compostos do efluente foi utilizado a redução da DQO.

Tabela 7- Condições experimentais para tratamento dos corantes (25 mg L^{-1}) e do efluente têxtil (concentrado) em fotorreator do tipo tanque agitado (1 L).

	Condições experimentais		
	pH	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	TiO_2 (mg)
Tratamento de efluente	2, 5, 7 e 9	30, 50 e 60	100, 200, 300 e 400
Tratamento de corante	3, 5, 7 e 9	50	100, 250, 400 e 550

O tratamento quimiométrico planejamento fatorial foi aplicado para uma melhor adequação das variáveis, conseqüentemente, melhorando os resultados obtidos nos processos fotocatalíticos, tanto para a descoloração dos corantes, como para a degradação de compostos no efluente.

3.6.2. Fotorreator tubular helicoidal

Com o propósito de testar o potencial da fotocatalise heterogênea em outras condições experimentais, foram realizados estudos com fotorreator tubular helicoidal.

Em fotorreator tipo tubular, com o TiO_2 em suspensão, o sistema foi irradiado com a lâmpada de vapor de mercúrio localizada ao centro da espiral de silicone. As amostragens, de 8 mL, foram feitas ao longo dos procedimentos, em intervalos de tempo estipulados de acordo com as condições experimentais. Ao final as amostras foram primeiramente centrifugadas por 10 min a 6000 rpm e, depois, filtradas.

Um estudo de adequação das variáveis experimentais foi realizado com o efluente, em fotorreator tubular helicoidal. As variáveis pH, quantidade de TiO_2 e taxa de recirculação foram as escolhidas, devido à importância destas na situação; os experimentos foram realizados em 120 min de tratamento.

As condições experimentais, para o tratamento do efluente e dos corantes, em fotorreator tubular helicoidal, podem ser vistas na Tab. 8.

Tabela 8- Condições experimentais para tratamento dos corantes (25 mg L⁻¹) e do efluente têxtil (concentrado) em fotorreator tubular helicoidal (450 mL).

Condições experimentais				
	pH	Taxa de recirculação (Lh⁻¹)	Temperatura (°C)	TiO₂ (mg)
Efluente	2 e 9	1,5; 5; 8,5 e 12	50	50; 125; 200; 275
Corantes	3	5	50	200

3.6.3. Fotorreator de discos rotativos

Diferente do tratamento realizado em fotorreator do tipo tanque agitado e tipo tubular helicoidal, que utilizam o TiO₂ na forma suspensa, o fotorreator de discos rotativos tem o TiO₂ imobilizado em discos de vidro. A irradiação foi feita por duas lâmpadas, a de mercúrio ou a de xenônio. A lâmpada de mercúrio é alimentada por uma potência de 125 W de potência, sem bulbo de proteção externo; a lâmpada de xenônio apresenta uma potência bastante superior, 720 W.

No processo de fotocatalise em fotorreator de discos rotativos, quando aplicado para a degradação dos poluentes constituintes do efluente têxtil, utilizou-se soluções com pH 2, estipulado a partir da adequação de experimentos realizados nos fotorreatores do tipo tanque agitado e tubular helicoidal; a temperatura, 30 °C; 120 min de tratamento. As variáveis testadas foram rotação dos discos e o tipo de lâmpada. O parâmetro indicador da eficiência do processo em estudo foi a redução da DQO.

As condições experimentais, para o tratamento do efluente e dos corantes, estão expostas na Tab. 9. Nestes estudos, o sistema foi irradiado fora da solução, localizando-se a lâmpada posicionada sobre a solução a uma distância fixa de 7 cm.

Tabela 9- Condições experimentais para tratamento dos corantes (25 mg L^{-1}) e do efluente têxtil (concentrado) em fotorreator de discos rotativos (2 L).

Condições experimentais				
	pH	Rotação dos discos (rpm)	Temperatura (°C)	Tipo de lâmpada
Efluente têxtil	2	5,16	30	Xe ou Hg
Corante	3, 5, 7 e 9	16	30	Xe ou Hg

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Tratamento fotocatalítico de corantes

Neste trabalho foi utilizado tratamento por processo de fotocatalise heterogênea, onde foi estudo o potencial de descoloração dos corantes reativos: vermelho reativo 4 e azul reativo 2, os experimentos foram realizados utilizando a concentração de 25 mg L⁻¹, baseados na concentração de corantes utilizada pela industria têxtil.

Os corantes classificados como reativos foram os escolhidos para este trabalho, devido a apresentarem caráter refratário em efluentes têxteis, ou seja, apresentam estabilidade química e fotolítica e a pequena afinidade física destes corantes com vários adsorventes, dificultando a aplicação de métodos convencionais de tratamento, como o microbiológico⁷⁰, que é incapaz de degradar muitos dos corantes reativos e, outro problema, é que alguns corantes reativos passam a ser tóxicos quando modificados biologicamente.

Cerca de 70% dos corantes reativos são do tipo azo; estes corantes são resistentes ao biotratamento aeróbico, mas são descoloridos anaerobicamente através da clivagem da banda N=N e um posterior tratamento aeróbico⁷¹.

4.1.1. Fotorreator tanque agitado

Com o intuito de adequar as condições experimentais para melhorar o processo aplicado à descoloração dos corantes vermelho reativo 4 e azul reativo 2, no fotorreator tanque agitado, foi realizado um tratamento estatístico por meio de planejamento fatorial. Devido ao fato da eficiência dos

processos de fotocatalise no tratamento de corantes estar, principalmente, relacionada ao pH e a concentração do catalisador⁷² escolheu-se estes como variáveis experimentais para que fosse aplicado o tratamento estatístico de adequa o. Considerou-se como constantes a concentra o dos corantes (25 mg L⁻¹), a temperatura, 50  C, o tempo de cada experimento, 5 min e 1 L de soluço corante, na Tab. 10 as condi es experimentais podem ser vistas. O parâmetro usado para avaliar a eficiência do processo em estudo foi a remo o da cor absorciométrica medida entre 200 e 800 nm.

Tabela 10- Condi es experimentais para o tratamento (5 min) dos corantes (25 mg L⁻¹) em fotorreator tipo tanque agitado (1 L).

Condi�es experimentais		
pH	Temperatura (�C)	TiO₂ (mg)
3, 5, 7 e 9	50	100, 250, 400 e 550

4.1.1.1. Descolora o do corante vermelho reativo 4

No estudo da descolora o do corante vermelho reativo 4, inicialmente, realizou-se um planejamento fatorial 2²; os níveis de cada variável estão expostos na Tab. 11 e na Fig. 34-a está a representa o geométrica do planejamento.

Tabela 11- Condições experimentais do primeiro planejamento 2², descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	5	9
Massa de TiO₂, mg	100	400

Pelo gráfico geométrico (Fig. 34-a) é possível observar que a descoloração máxima, no conjunto de testes feitos para o primeiro planejamento, foi de 48% (pH 5 e 400 mg de TiO₂). Pelo valor calculado para o efeito principal é possível afirmar que em pH ácido há uma maior eficiência do processo na descoloração do vermelho reativo 4. O cálculo do efeito principal da variável massa de TiO₂ indica que ocorrerá um pequeno favorecimento no desempenho do processo com o aumento da massa de TiO₂.

A partir, das conclusões extraídas do primeiro planejamento realizado, um segundo planejamento 2² foi montado (Fig. 34-b), a fim de se alcançar melhores condições experimentais de tratamento. Os níveis estipulados para as variáveis estão de acordo com a Tab. 12.

Tabela 12- Condições experimentais do segundo planejamento 2^2 , descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	3	7
Massa de TiO_2 , mg	250	550

Visualizando a representação geométrica dos dois planejamentos (Fig. 34) realizados é possível notar um aumento na eficiência do processo de 48% de descoloração para 90% (Fig. 33).

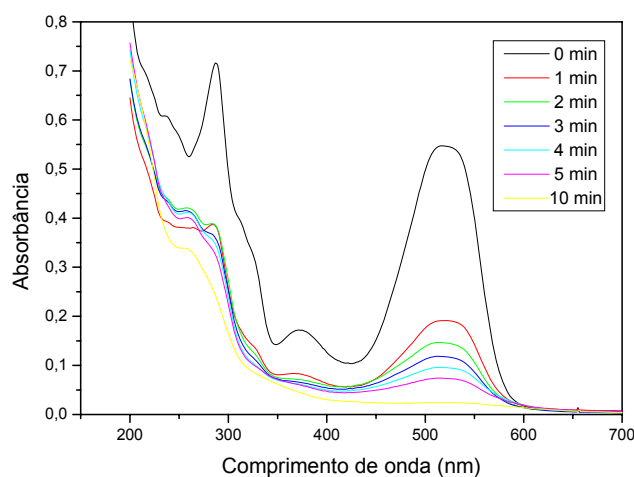


Figura 33- Cinética de descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator tanque agitado, 25 mg L^{-1} ; 1 L; 550 mg de TiO_2 ; 50 °C; lâmpada de mercúrio 125 W de potência; pH 3.

Interpretando os valores obtidos nos cálculos dos efeitos principais se conclui que a redução dos valores do pH favorece a obtenção de melhores resultados, uma vez que o corante vermelho reativo 4 é um corante aniônico, e uma maior adsorção do corante pelo TiO_2 ocorre em meio ácido. **Guillard et al.**³⁰, investigaram a influência da estrutura química de corantes e do pH na degradação fotocatalítica mediada por TiO_2 . Verificaram que, o pH exerce influência na fotocatalise em consequência da quantidade maior ou menor de corante adsorvido no TiO_2 . Sendo que em pH inferior ao pH_{zpc} do TiO_2 fornecido pela Degussa ($\sim 6,5$)²⁹, a superfície torna-se positivamente carregada; deste modo, em corantes aniônicos, como o vermelho reativo 4, é concebível que em baixos valores de pH a adsorção seja favorecida melhorando o desempenho do processo.

Outra conclusão elaborada a partir do cálculo dos efeitos, é o aumento da descoloração à medida que a quantidade de massa de TiO_2 é acrescentada junto à solução corante. De acordo com **Konstantinou et al.**⁷³, em trabalho feito sobre o mecanismo e a cinética de azo corantes degradados por fotocatalise com TiO_2 , a velocidade de reação aumenta com adição de maiores quantidades de catalisador até um certo limite, acima deste, a partir de $2000 \text{ mg de TiO}_2 \text{ L}^{-1}$, a velocidade da reação é diminuída. Para eles, a disponibilidade de sítios ativados aumenta com a adição de catalisador, mas a penetração da luz e, conseqüentemente, o volume fotoativado de suspensão se retrai. Além disso, a diminuição na percentagem de degradação com a adição de excesso de catalisador (acima de 2000 mg L^{-1}) pode ser devido a redução da atividade molecular pela colisão com outras moléculas.

O efeito de interação entre as variáveis pH e quantidade de catalisador foi de 10%, com a possibilidade de ocorrer um aumento de interação entre estas variáveis a medida em que a faixa de trabalho for aumentada.

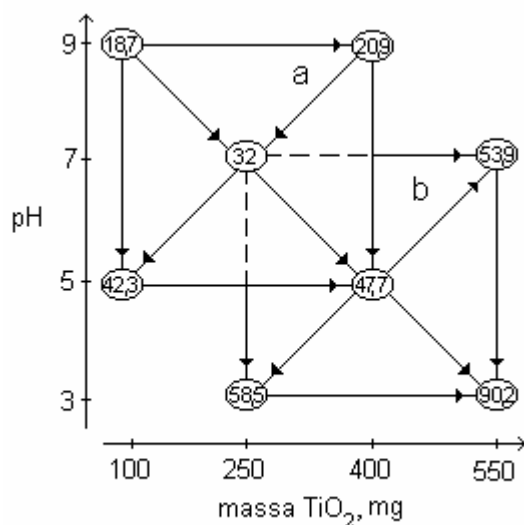


Figura 34- Representação geométrica dos dois planejamentos 2² realizados para descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator tanque agitado. **Parâmetro de avaliação:** redução da cor absorciométrica. **Efeitos principais:** pH: -62,78; massa TiO₂: +53,58. **Efeitos de interação:** pHXmassa TiO₂: -9,7.

Como mostra a Fig. 35 e, confirmando os resultados da adequação de variáveis realizada em testes de descoloração do corante vermelho reativo 4, há descoloração em menores valores de pH, sendo possível uma descoloração de 90%, em apenas 5 min de tratamento, 550 mg L⁻¹, quando o pH da solução corante é ajustado para 3. À medida que o valor do pH é elevado a descoloração se dá de modo mais lento; com o corante vermelho reativo em pH 9 e, usando as demais condições iguais ao teste em pH 3, é possível uma descoloração de 21%.

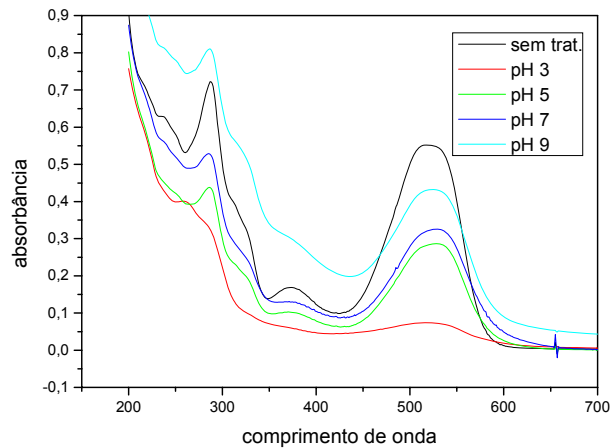


Figura 35- Estudo da influência do pH na descoloração do corante vermelho reativo 4, em fotorreator tanque agitado: 25 mg L⁻¹; 1 L; 550 mg de TiO₂; 50 °C; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W de potência; tempo de tratamento: 5 min.

4.1.1.2. Descoloração do corante azul reativo 2

Semelhante aos experimentos feitos com o corante vermelho reativo 4, aplicou-se o tratamento estatístico planejamento fatorial 2², também para os testes feitos com o corante azul reativo 2. Os níveis de cada variável e a representação geométrica do primeiro planejamento estão expostos, respectivamente, na Tab. 13 e na Fig. 36-a.

Tabela 13- Condições experimentais do primeiro planejamento 2², descoloração do corante azul reativo 2 em fotorreator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	5	9
Massa de TiO ₂ , mg	100	400

No primeiro planejamento foi possível uma descoloração máxima de 49%, com as variáveis estipuladas nas seguintes condições: pH 5 e 400 mg L⁻¹. Interpretando o cálculo dos efeitos principais, conclui-se que menores valores de pH e maiores quantidades de massas de TiO₂ são responsáveis por descolorações mais acentuadas. Partindo-se da interpretação feita com o primeiro planejamento um segundo planejamento (Fig.36-b) foi construído, as condições das variáveis experimentais estão de acordo com a Fig. 14.

Tabela 14- Condições experimentais do segundo planejamento 2², descoloração do corante azul reativo 2 em fotorreator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	3	7
Massa de TiO ₂ , mg	250	550

Com este segundo planejamento a porcentagem de descoloração aumentou de 49% para 83% (Fig. 37), isto se deve à utilização de pH mais ácido, pH 3, e a maior quantidade de TiO_2 , 550 mg do catalisador nestes experimentos. Os resultados obtidos com o planejamento fatorial estão de acordo com a explicação teórica apresentada no item 4.1.1.1, referente à descoloração do corante vermelho reativo 4.

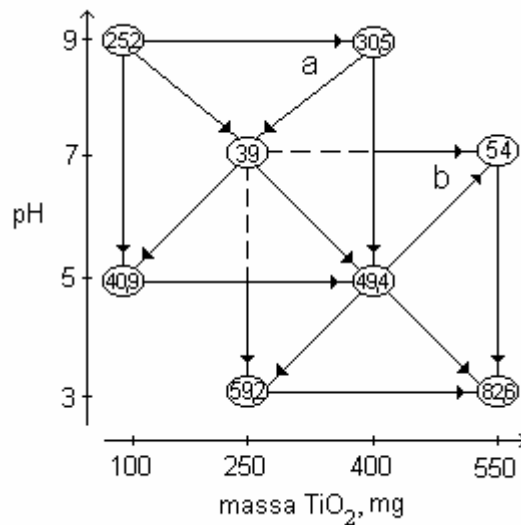


Figura 36- Representação geométrica dos dois planejamentos 2^2 realizados para descoloração do corante azul reativo 2 em fotorreator tanque agitado. **Parâmetro de avaliação:** redução da cor absorciométrica. **Efeitos principais:** pH: -48,85; massa TiO_2 : +38,45. **Efeitos de interação:** pHXmassa TiO_2 : -2,17.

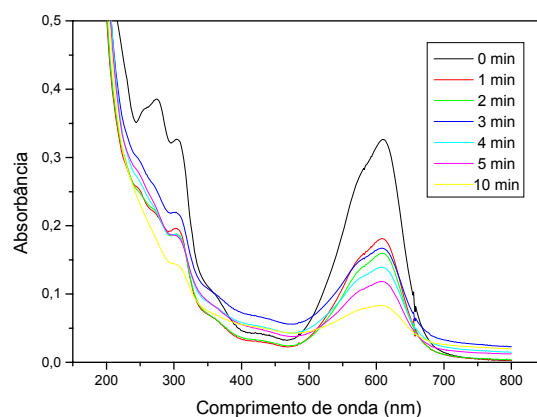


Figura 37- Cinética de descoloração do corante azul reativo 2 em fotorreator tanque agitado,: 25 mg L⁻¹; 1 L; 550 mg de TiO₂; 50 °C; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W de potência; pH 3.

No processo fotocatalítico para a descoloração das soluções corante, com as variáveis nas melhores condições, alcançadas com a adequação efetuada a partir do planejamento fatorial, o corante vermelho reativo 4 apresentou uma descoloração de 90% e o corante azul reativo 2 teve uma descoloração de 82,6, no mesmo tempo de tratamento (5 min). A maior resistência à descoloração, apresentada pelo corante azul reativo 2, possivelmente, seja devido à existência dos grupos antraquinona e anel benzênico, caracterizados por grande estabilidade química⁷⁴. A antraquinona e o anel benzênico podem ter atribuído maior estabilidade por ressonância ao grupo cromóforo carbono-nitrogênio.

4.1.2. Fotorreator tubular helicoidal

Com base nos melhores resultados obtidos em processos fotocatalíticos conduzidos em fotorreator tipo tanque agitado, realizou-se experimentos em pH 3. Para este reator, tomou-se como constantes a temperatura, 50 °C; a massa de TiO₂, 200 mg; a concentração dos corantes, 25 mg L⁻¹; volume de solução a ser tratada: 450 mL; lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W potência (Tab. 15).

Tabela 15- Condições experimentais para tratamento dos corantes (25 mg L⁻¹) em fotorreator tubular helicoidal (450 mL).

pH	Taxa de recirculação (Lh ⁻¹)	Temperatura (°C)	TiO ₂ (mg)
3	5	50	200

Para acompanhar o desempenho do tratamento estabeleceu-se como parâmetro indicador da eficiência do processo a redução da cor absorciométrica.

Em 20 min de tratamento em fotorreator do tipo tubular helicoidal houve uma descoloração de 90% do corante vermelho reativo 4 (Fig. 38), enquanto que o corante azul reativo apresentou uma descoloração de apenas 72% nos mesmos 20 min de tratamento (Fig. 39). A maior resistência à descoloração do corante reativo 2 pode ser devido a sua estrutura química que tem o grupo antraquinona e anéis benzênicos que são capazes de dar maior estabilidade, por meio de ressonância, para o grupo cromóforo carbono-nitrogênio.

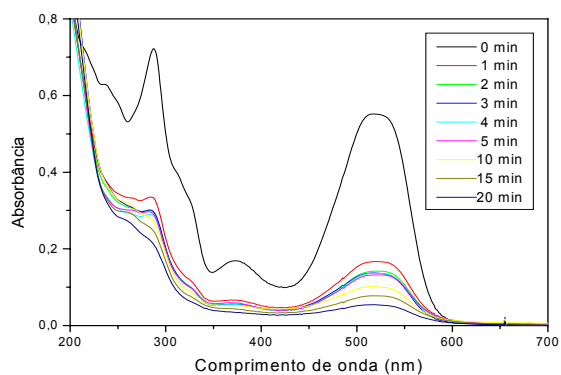


Figura 38-Cinética de descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator tubular helicoidal: 25 mg L⁻¹; 450 mL; 200 mg de TiO₂; 50 °C; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W de potência; pH 3.

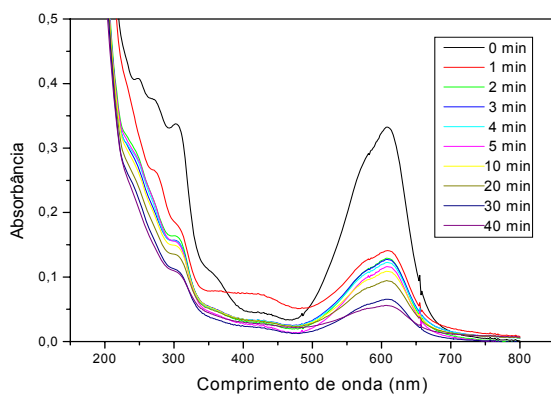


Figura 39-Cinética de descoloração do corante azul reativo 2 em fotorreator tubular helicoidal: 25 mg L⁻¹; 450 mL; 200 mg de TiO₂; 50 °C; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W de potência; pH 3.

4.1.3. Fotorreator de discos rotativos

Verificada a eficiência dos fotorreatores tipo tanque agitado e do tipo tubular helicoidal, investigou-se o potencial do processo com TiO_2 na forma imobilizada em fotorreator do tipo discos rotativos, para tal, os experimentos foram conduzidos com dois tipos de lâmpadas geradoras de radiação ultravioleta, podendo ser visto as condições experimentais na Tab.16.

Tabela 16- Condições experimentais para tratamento dos corantes (25 mg L^{-1}) em fotorreator de discos rotativos (2 L).

Condições experimentais			
pH	Rotação dos discos (rpm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tipo de lâmpada
3, 5, 7 e 9	16	30	Xe ou Hg

Em fotorreator de discos rotativos, 120 min de tratamento, obteve-se uma descoloração de 90% para o corante vermelho reativo 4 (Fig. 40) nas seguintes condições experimentais: pH 3, lâmpada de xenônio, 50°C . Nas mesmas condições experimentais também foram obtidos os melhores resultados ao tratar o corante azul reativo 2, 78% de descoloração, de acordo com a Fig 41.

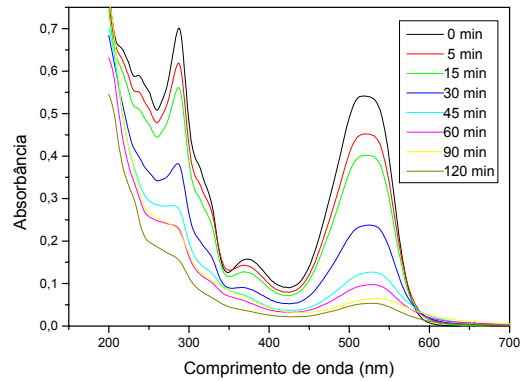


Figura 40- Cinética de descoloração do corante vermelho reativo 4 em fotorreator de discos rotatórios: 25 mgL⁻¹; 2 L; 50 °C; lâmpada de xenônio 720 W de potência; pH 3.

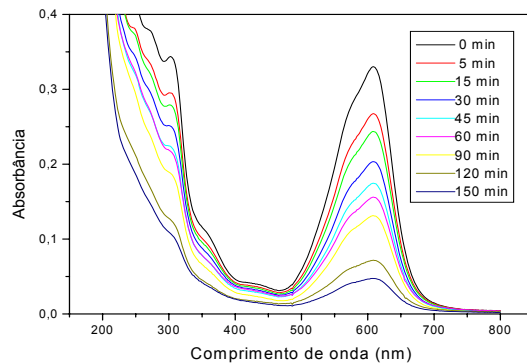


Figura 41- Cinética de descoloração do corante azul reativo em fotorreator de discos rotativos: 25 mg L⁻¹; 2 L; 50 °C; lâmpada de xenônio 720 W de potência; pH 3.

4.2. Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil

Para a degradação de compostos do efluente bruto foi empregada a fotocatalise heterogênea com o TiO_2 imobilizado ou em suspensão, utilizando os três fotorreatores: tanque agitado, tubular helicoidal e de discos rotativos.

A não biodegradabilidade de efluentes têxteis é devido à alta concentração de corantes, surfactantes e aditivos. Para obter uma eficiente degradação destes compostos é necessário aplicar, inicialmente, um tratamento capaz de destruir os compostos recalcitrantes, como a fotocatalise heterogênea e, posteriormente, um tratamento que apresenta menor custo, como o microbiológico⁷⁵.

Aplicou-se tratamento quimiométrico de planejamento fatorial para a adequação das condições experimentais nos fotorreatores tanque agitado e tubular helicoidal. A velocidade de rotação dos discos e o tipo de lâmpada, xenônio ou mercúrio, foram as variáveis dos testes feitos em fotorreator de discos rotativos. O parâmetro indicador escolhido para avaliar a eficiência do processo foi a DQO.

4.2.1. Fotorreator tipo tanque agitado

Tratou-se o efluente em fotorreator tanque agitado com TiO_2 em suspensão. O direcionamento das reações, bem como a sua eficiência, estão diretamente relacionados à variáveis experimentais como pH e concentração do catalisador^{28, 76, 77}. Por serem estas variáveis importantes para um melhor rendimento da degradação fotocatalítica de substrato, e com o objetivo de melhorar o desempenho do processo, foi realizado um estudo preliminar de adequação das variáveis (Tab.17), através de um planejamento fatorial 2^3 , cuja representação geométrica pode ser vista na Fig. 42.

Tabela 17 - Variáveis estabelecidas para o primeiro planejamento 2^3 para a degradação fotocatalítica do efluente em reator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	5	9
Massa de TiO_2 , mg	100	400
Temperatura, °C	30	50

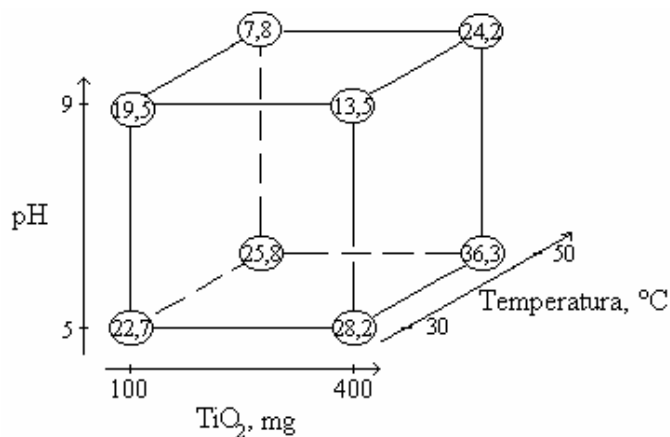


Figura 42 - Representação geométrica do primeiro planejamento fatorial 2^3 para o processo de fotocatalise utilizando TiO_2 em suspensão, em fotorreator tanque agitado, aplicado a efluente têxtil. **Parâmetro de avaliação:** redução de DQO. **Condições:** 1 L de amostra; lâmpada de vapor de mercúrio; 120 min de tratamento; agitação magnética. **Efeitos principais:** pH: -12; massa TiO_2 : 6,6 e temperatura: 2,55.

Pela interpretação do gráfico geométrico e dos cálculos dos efeitos do primeiro planejamento é possível observar uma tendência de melhora na eficiência do processo, quando as condições experimentais são as de menores valores de pH, maiores concentrações de TiO₂ e maiores temperaturas. A partir desta tendência, estipularam-se as condições (Tab. 18) para a construção de um segundo planejamento, podendo ser vista sua representação geométrica na Fig. 43.

Tabela 18 - Condições experimentais do segundo planejamento 2³ para o efluente em fotorreator tanque agitado.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	2	7
Massa de TiO ₂ , mg	200	500
Temperatura, °C	30	60

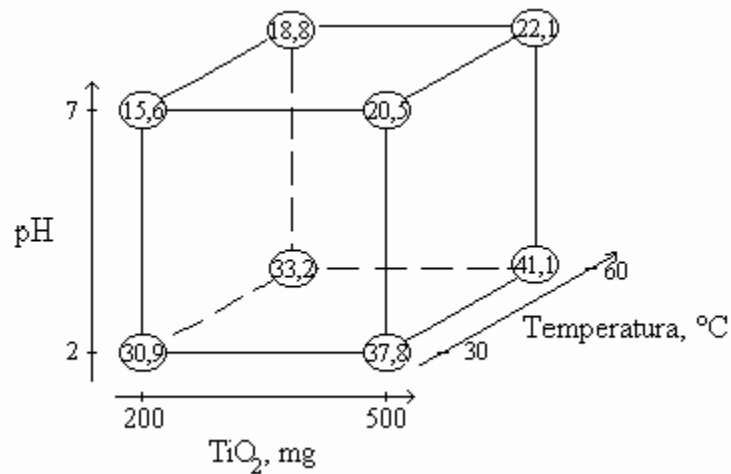


Figura 43 - Representação geométrica do segundo planejamento fatorial 2^3 para o processo de fotocatalise utilizando TiO_2 em suspensão em fotorreator tipo tanque agitado aplicado a efluente têxtil. **Parâmetro de avaliação:** DQO. **Condições:** 1 L de amostra; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W; 120 min de tratamento; agitação magnética. **Efeitos principais:** pH: -16,5; massa de TiO_2 : 5,5; temperatura: 2,5. **Efeitos de interação:** pHXmassa TiO_2 : -2.

No segundo planejamento fatorial, os resultados obtidos evidenciam um melhor desempenho do processo fotocatalítico com um aumento da redução máxima da DQO de 34% para 41% (Fig. 44) e pelo espectro de absorção do efluente pós-tratamento, exposto na Fig. 45, observando-se decomposição parcial de espécies que absorvem na região de UV-visível.

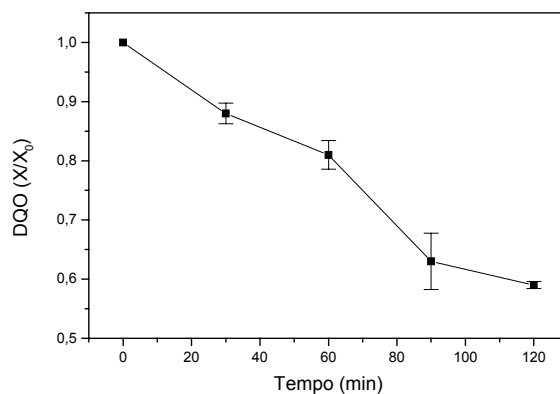


Figura 44 – Decaimento da DQO do efluente têxtil quando tratado em fotoreator tipo tanque agitado. Condições: pH 2; 500 mg de TiO₂; 60 °C; 1 L; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

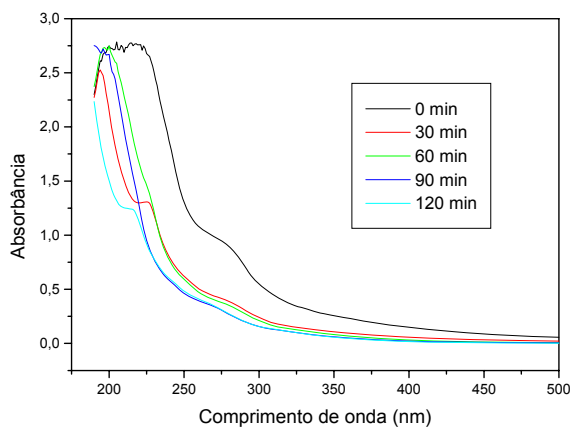


Figura 45 - Acompanhamento espectrofotométrico do processo de degradação fotocatalítica do efluente (pH 2, 500 mg de TiO₂, 60 °C, lâmpada 125 W de potência) em fotoreator tanque agitado.

A interpretação dos resultados do planejamento (Fig. 43) demonstra que um abatimento de até 41% da DQO é obtido quando são utilizadas soluções em pH 2 e 500 mg de TiO₂. Os experimentos realizados em pH 2 apresentam desempenho no tratamento 17% melhor que os experimentos realizados em pH 7. A menor influência da massa de TiO₂, com relação à registrada na literatura⁴⁰, pode ser justificada pelo fato de efluentes apresentarem grande quantidade de compostos, muitos deles inibidores da ação do TiO₂^{29, 33}, como sulfatos, bicarbonatos, cloretos e fosfatos. Na interpretação dos dados observa-se que a temperatura não apresenta efeito significativo no tratamento.

Avaliação da toxicidade aguda do efluente tratado

Testes prévios utilizando *Artemia salina* como indicador mostraram ausência de toxicidade por parte do efluente; a partir daí, procurou-se escolher um teste mais sensível, que não apenas determinasse a DL₅₀. Foram realizados testes em triplicatas com a *Artemia salina*, não havendo efeito no branco, tanto para o efluente sem tratamento como para o efluente tratado.

Nas melhores condições de tratamento do efluente (pH 2, 60 °C, 500 mg L⁻¹ e 120 min de tratamento; fotorreator tanque agitado), foi feito um estudo analítico de determinação de metabólicos e enzimas do *Leporinus obtusidens*, de acordo com a Tab. 19, avaliando-se a toxicidade do efluente têxtil comparando os resultados do efluente sem tratamento, do tratado e do controle (branco).

Tabela 19- Parâmetros metabólicos e enzimáticos avaliados com o bioindicador.

Discriminação			Sistema 1: efluente sem trat.	Sistema 2: Efluente tratado	Sistema 3: controle (branco)
parâmetros metabólicos / enzimáticos	lactato	fígado	4,59	4,45	6,1
		músculo	11,56	10,02	11,92
		plasma	1,53	2,21	2,06
	catalase	fígado	28,85	31,02	37,17
	proteína	plasma	22,85	21,19	23,84
		fígado	135,15	106,66	116,9
		músculo	184,48	170,59	164,3
	acetil colinesterase	cérebro	14,84	20,8	19,75
		músculo	3,8	5,63	5,64
	glicose	plasma	58,1	57,5	74,57
		fígado	126,46	116,12	129,7
		músculo	2,16	1,98	2,05
	glicogênio	fígado	4,91	3,53	6,71
		músculo	3,18	2,01	1,12

Através da análise dos resultados da determinação de acetilcolinesterase em músculo e em cérebro, nos três sistemas, observou-se uma diminuição da acetilcolinesterase (músculo = 32% e cérebro = 29%) no efluente sem tratamento, comparado com o efluente tratado. Conclui-se, então, que o efluente apresenta toxicidade. No efluente têxtil existe um grande número de compostos, como surfactantes disruptores endócrinos,

substâncias que, quando absorvidas pelo organismo, são capazes de acelerar o rearranjo dos hormônios naturais¹.

Os resultados das determinações de catalase realizadas no fígado apresentam uma diminuição (7%) nos experimentos realizados com o efluente sem tratamento. Conclui-se que, possivelmente, ocorreu uma redução da atividade da catalase no fígado, um indicativo da presença de compostos antioxidantes no efluente.

4.2.2. Fotorreator tipo tubular helicoidal

Com o propósito de testar o potencial da fotocatalise heterogênea em outras condições experimentais foram realizados estudos com fotorreator tubular helicoidal.

Para o estudo de adequação dos experimentos em fotorreator tubular helicoidal foram escolhidas as variáveis pH, quantidade de TiO₂ e taxa de recirculação (Tab. 20), devido à importância destas no presente caso.

Tabela 20- Condições experimentais do primeiro planejamento 2³ para o efluente em fotorreator tubular helicoidal.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
pH	2	9
Massa de TiO ₂ , mg	50	200
Taxa de recirculação, L h ⁻¹	5	12

A interpretação geométrica dos resultados obtidos (Fig. 46) confirma a influência da variável pH no tratamento em reator tanque agitado. Diminuindo o pH (face inferior do cubo) ocorre um favorecimento bastante acentuado da reação de degradação do efluente. Através do cálculo do efeito principal da variável taxa de recirculação é possível concluir que, com o aumento do tempo de permanência do substrato no reator há um aumento da eficiência de degradação do sistema proposto.

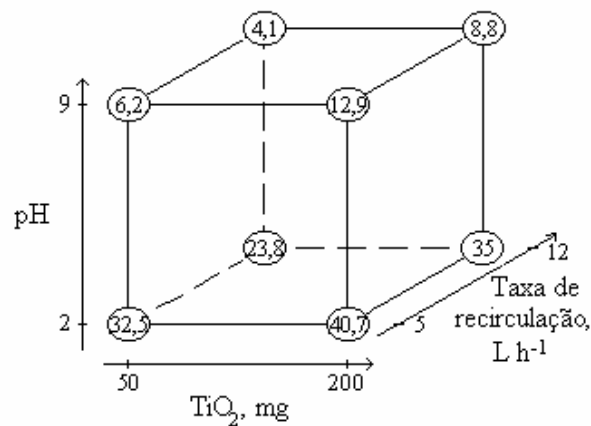


Figura 46- Representação geométrica do primeiro planejamento fatorial 2^3 para o processo de fotocatalise utilizando TiO_2 em suspensão, em reator tubular helicoidal aplicado a efluente têxtil. **Parâmetro de avaliação:** DQO. **Condições:** 450 mL; lâmpada de mercúrio 125 W; 120 min; 50 °C. **Efeitos principais:** pH: -41,5; massa TiO_2 : 4; vazão: -5. **Efeito de interação:** pH x massa de TiO_2 : 36.

Com o aumento da quantidade de TiO_2 obtém-se melhor condição experimental. Pelo cálculo de interação entre variáveis, é possível verificar que os efeitos do pH e da quantidade de TiO_2 não podem ser interpretados

separadamente, ou seja, tanto em pH 9 como em pH 2 faz-se necessária a utilização de 200 mg para que obter-se um melhor desempenho, e, utilizando-se tanto uma quantidade de 50 mg como de 200 mg, para atingir melhores resultados é necessário utilizar pH 2.

Verificadas as melhores condições experimentais através do primeiro planejamento, fez-se um segundo planejamento variando a taxa de recirculação e a quantidade de TiO₂, como mostra a Tab. 21; para o segundo planejamento 2², em pH 2 (Fig. 47), partiu-se da base inferior do cubo do primeiro planejamento (Fig. 46).

Tabela 21- Condições experimentais do segundo planejamento 2² para o tratamento do efluente em fotorreator tubular helicoidal.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
TiO ₂ , mg	125	275
Taxa de recirculação, L h ⁻¹	1,5	8,5

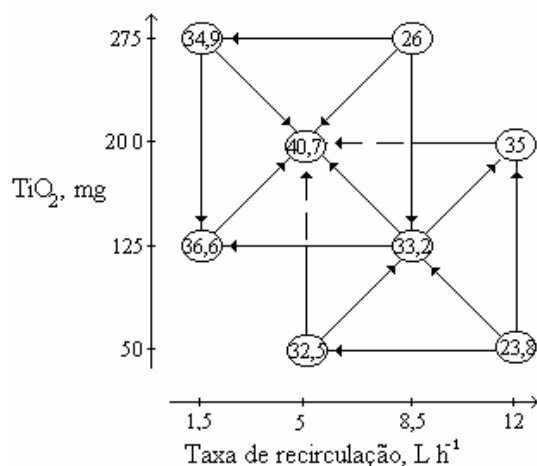


Figura 47- Representação geométrica do segundo planejamento fatorial 2^2 (quadrado superior) para o processo de fotocatalise com TiO_2 em suspensão, em fotorreator tubular helicoidal aplicado a efluente têxtil. **Parâmetro de avaliação:** DQO. **Condições:** pH 2; 450 mL; lâmpada de mercúrio de 125 W; 120 min; 50 °C. **Efeitos principais:** quantidade de TiO_2 : 2,2; taxa de recirculação: 3. **Efeito de interação:** massa de TiO_2 x vazão: -1,37.

Pelo cálculo dos efeitos principais do segundo planejamento realizado com experimentos em reator tubular helicoidal observa-se que, com a diminuição da massa de TiO_2 , ocorre um favorecimento da degradação do efluente. Com base na interpretação dos dois planejamentos conclui-se que melhores resultados são atingidos em experimentos onde 200 mg de TiO_2 são utilizados e, aumentando-se a quantidade para 275 mg, ocorre um desfavorecimento da reação. Neppolian *et al.*⁷⁷ estudaram a degradação fotocatalítica de corantes utilizando radiação solar/UV. Com base no decaimento da DQO, obtiveram as melhores condições em função do pH,

quantidade de catalisador, concentração de corantes e intensidade de irradiação. Observaram que a degradação dos corantes aumentou gradativamente com o aumento da quantidade de catalisador até um certo ponto; acima disto, houve estagnação da degradação. Concluíram que, a partir de uma certa quantidade de catalisador, existe maior dificuldade de penetração da radiação na suspensão, impossibilitando a ativação da superfície do TiO_2 .

Pelo cálculo do efeito principal para a variável taxa de recirculação observou-se que experimentos com maior taxa de recirculação possibilitam melhores resultados. Com uma taxa de recirculação muito reduzida ($1,5 \text{ L h}^{-1}$), o semicondutor deposita-se no interior do reator, diminuindo a superfície de contato com o substrato e a própria irradiação efetiva. Na Fig. 48 está exposta curva de decaimento para as melhores condições experimentais obtidas por meio de adequação do processo fotocatalítico de tratamento do efluente em fotorreator tubular helicoidal.

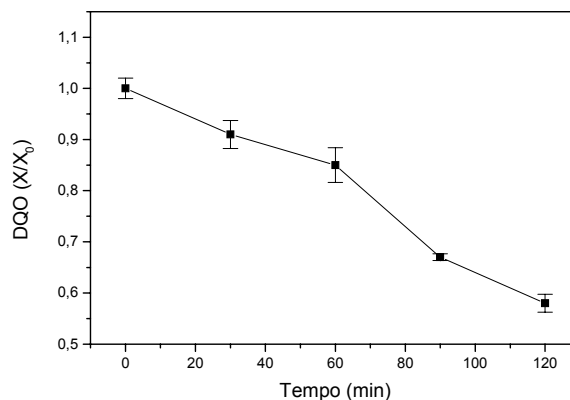


Figura 48- Decaimento da DQO do efluente têxtil tratado em reator tubular helicoidal. Condições: pH 2; 200 mg de TiO_2 ; 50 °C; 450 mL; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

4.2.3. Fotorreator de discos rotativos

Os processos de fotocatalise heterogênea apresentam a desvantagem da dificuldade de remoção do fotocatalisador ao final do tratamento. Desta forma, a utilização de fotocatalisadores imobilizados surge como uma boa e simples alternativa para resolver os problemas de separação física posterior, necessária nos tratamentos com catalisador em suspensão⁵⁷.

A irradiação foi feita por duas lâmpadas, de mercúrio e de xenônio, cujos espectros estão ilustrados na Fig. 49⁵⁵.

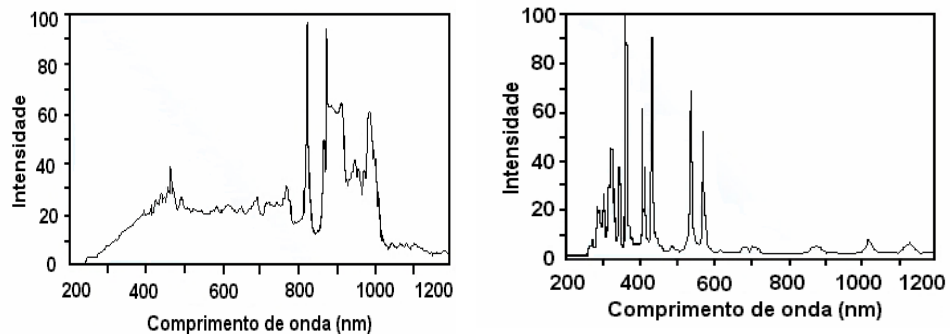


Figura 49- Espectros de emissão das lâmpadas de xenônio (esquerda) e de mercúrio (direita).

Estudando os efeitos dos parâmetros experimentais (Tab. 22), envolvidos no processo fotocatalítico, em reator de discos rotativos, de degradação de poluentes constituintes do efluente têxtil, utilizaram-se soluções com pH 2, estipulado a partir da adequação de experimentos realizados nos fotorreatores do tipo tanque agitado e tubular helicoidal. As condições experimentais foram: 30 °C; 2 L de amostra; 120 min de tratamento. As variáveis testadas foram a velocidade de rotação dos discos e o tipo de lâmpada (Tab. 22), sendo estas as de maior importância. O parâmetro indicador da eficiência do processo em estudo foi a redução da DQO.

Tabela 22- Condições experimentais para o tratamento do efluente em fotorreator de discos rotativos.

Experimento	Variáveis		
	rpm	lâmpada	DQO (%)
1	16	Xe	36,2
2	16	Hg	14,6
3	5	Xe	25,1
4	5	Hg	7,3

Com o estudo do processo de mineralização durante o tratamento fotocatalítico em fotorreator de discos rotativos, através da redução da DQO (Fig. 50), demonstra-se que a lâmpada de xenônio é responsável por melhores resultados.

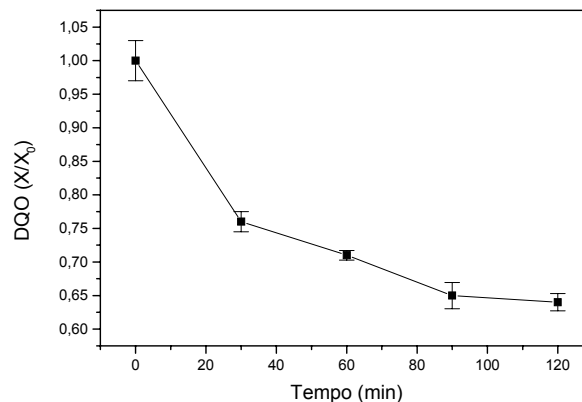


Figura 50- Decaimento da DQO do efluente têxtil tratado em reator de discos rotativos. Condições: pH 2; 120 min; 30 °C; 2 L; lâmpada de xenônio 720 W.

O maior número de sítios ativados no TiO₂ com a lâmpada de xenônio deve-se ao seu espectro com raias bastante próximas (Fig. 51 a) e, também, pela elevação de intensidade de irradiação durante o pulso luminoso (Fig. 51 b)⁷⁸.

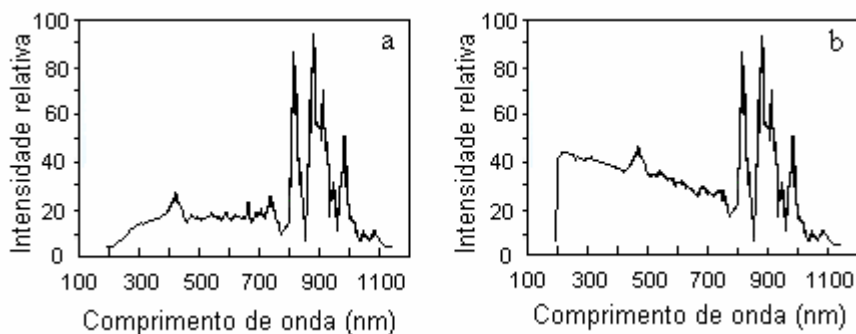


Figura 51- Espectros de emissão de lâmpadas de xenônio com alta impedância (a) e durante o relâmpago (b).

Com o aumento da velocidade dos discos para 16 rpm há uma maior residência do efluente sobre os mesmos, favorecendo a adsorção dissociativa, reação fundamental no processo de degradação fotocatalítica⁵; como consequência, o aumento da velocidade de rotação dos discos, de 5 para 16 rpm, melhora o desempenho do processo.

Na Tab. 23 estão expostos os resultados obtidos nos três fotorreatores, usados no tratamento dos corantes vermelho reativo 4, azul reativo 2 e do efluente, nas melhores condições. Índices de DQO não foram medidos no tratamento de solução de corantes, uma vez que a concentração de trabalho (25 mg L⁻¹) fica abaixo da faixa de aplicação do teste de DQO.

Tabela 23- Resultados obtidos nos três fotorreatores nas melhores condições experimentais.

condições experimentais				descoloração	redução DQO (%) em 120 min
fotorreator tanque agitado (1L)	corantes	vermelho reativo 4	pH 3; 25 mg L ⁻¹ ; 550 mg TiO ₂ ; 50 °C; lamp Hg;	5 min	—
		azul reativo 2	pH 3; 25 mg L ⁻¹ ; 550 mg TiO ₂ ; 50 °C; lamp Hg;	10 min	—
	efluente	bruto	pH 2; 500 mg TiO ₂ ; 60 °C; lamp Hg	—	41,1%
fotorreator tubular helicoidal (450 mL)	corantes	vermelho reativo 4	pH 3; 25 mg L ⁻¹ ; 200 mg TiO ₂ ; 50 °C; lâmpada Hg;	20 min	—
		azul reativo 2	pH 3; 25 mg L ⁻¹ ; 200 mg TiO ₂ ; 50 °C; lâmpada Hg;	40 min	—
	efluente	bruto	pH 2; 200 mg TiO ₂ ; 50 °C; lâmpada Hg; taxa de recirculação: 5L h ⁻¹ ;	—	40,7%
fotorreator de discos rotativos (2 L)	corantes	vermelho reativo 4	pH 2; lâmpada Xe; 30 °C; velocidade dos discos: 16 rpm;	120 min	—
		azul reativo 2	pH 2; lâmpada Xe; 30 °C; velocidade dos discos: 16 rpm;	150 min	—
	efluente	bruto	pH 2; lâmpada Xe; 30 °C; velocidade dos discos: 16 rpm;	—	36,2%

5. CONCLUSÃO

No desenvolvimento do presente trabalho foram feitos experimentos com solução de corantes industriais e com amostras de efluente têxtil, em três diferentes tipos de reatores fotoquímicos. Como cada fotorreator apresenta um conjunto diferente de características operacionais, diferentes desempenhos foram constatados.

O fotorreator tanque agitado, em que o TiO_2 foi utilizado em suspensão na solução a ser tratada, permitiu a obtenção de bons resultados, levando a uma expressiva descoloração das soluções de corantes em estudo em tempos de reação inferiores a 10 min, com auxílio da adequação proporcionada pelo planejamento fatorial (nas melhores condições experimentais). No tratamento do efluente, onde tempos maiores de reação são necessários para uma efetiva mineralização da complexa mistura de constituintes, com a adequação proporcionada pelo planejamento fatorial foi possível atingir redução da DQO bastante significativa: 41%.

Testes de toxicidade aguda com o bioindicador *Leporinus obtusidens* permitiram comprovar da eficiência do tratamento fotocatalítico em fotorreator tanque agitado no processo de destoxificação; os peixes expostos ao efluente sem tratamento apresentaram uma inibição da atividade das enzimas catalase e acetilcolinesterase, indicando toxicidade no efluente. O teste de toxicidade é necessário para verificar a possibilidade de ocorrência de prejuízos aos organismos que por ventura entrarem em contato com o efluente têxtil sem prévio tratamento, com eficiência comprovada.

O fotorreator tubular helicoidal foi uma alternativa eficiente para a degradação do efluente têxtil e descoloração das soluções corantes em estudo. Através da adequação por meio de planejamento fatorial foram obtidos melhores resultados nos experimentos com o efluente têxtil utilizando-se redução da taxa de recirculação de 12 L h^{-1} para 5 L h^{-1} .

Um dos principais problemas do fotorreator tanque agitado e, também, do fotorreator tubular helicoidal, está na dificuldade de remoção do fotocatalisador ao final do procedimento – que pode ser contornada pela utilização do catalisador na forma imobilizada, sem perda significativa de eficiência no tratamento do efluente.

O sistema utilizando o fotorreator de discos rotativos possui mantém boa eficiência de degradação, especialmente, quando conduzido com irradiação por meio de lâmpada de xenônio. Neste caso, foi obtida redução de até 36% da DQO do efluente têxtil. A descoloração das soluções corantes neste fotorreator se deu de forma mais amena, quando comparada com os testes em fotorreatores tubular helicoidal e tanque agitado. O depósito das soluções coloridas sobre os discos impregnados com TiO_2 pode ter gerado dificuldade na ativação do catalisador pela irradiação.

O fotorreator com TiO_2 na forma imobilizada elimina a etapa dispendiosa de filtração das soluções de corante e do efluente, após o tratamento, possibilitando a reutilização do catalisador e evitando a geração de resíduos.

A utilização da ferramenta estatística planejamento fatorial proporcionou a adequação de variáveis, como o pH, a concentração de TiO_2 e a taxa de recirculação no fotorreator tubular helicoidal, decisivas para o bom desempenho do tratamento fotocatalítico.

Para a construção dos fotorreatores de discos rotativos, tubular helicoidal e tanque agitado foram necessários, basicamente, materiais disponíveis no laboratório, de baixo custo. Foram confeccionados três fotorreatores em escala de bancada, com eficiência suficiente para produzirem resultados satisfatórios em termos de degradação e detoxificação de soluções recalcitrantes e efluente de composição complexa.

6. PERSPECTIVAS

- Construção e adequação de outros tipos de fotorreatores, com utilização de outras modalidades de irradiação (solar, outras lâmpadas), dando prosseguimento ao aperfeiçoamento de sistemas e avaliação de desempenho.
- Aprofundar os estudos de toxicidade de amostras de efluentes e de soluções de corantes, submetidas a diversos tipos de procedimentos de degradação e destoxificação;
- Investigar o uso combinado de UV/H₂O₂/TiO₂, com dosagem de oxigênio no meio reacional, no tratamento de efluentes e de soluções corantes.
- Investigar o uso combinado de ozonização e UV/H₂O₂/TiO₂, com dosagem de oxigênio no meio reacional, no tratamento de efluentes e de soluções corantes.
- Investigar o uso combinado de eletrocoagulação e UV/H₂O₂/TiO₂, com dosagem de oxigênio no meio reacional, no tratamento de efluentes e de soluções corantes.
- Investigar outras combinações possíveis, p. ex., com tratamento microbiológico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Baird, C. Química Ambiental, 2ª ed., Bookman, 2002.
2. <http://www.abit.org.br>.
3. Bali, U., Application of Box Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, 2004, **60**, 187-95.
4. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **157**, 111-116.
5. Silva Filho, M.N., Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica., *Quím. Têxtil.*, 1994, **2**, 1-16.
6. Manaham, S.E., Hazardous waste chemistry, toxicology and treatment, Chelsea-USA, 1990.
7. Styliidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2003, **40**, 271–286.
8. Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Duran, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Quím.Nova*, 2002, **25**, 78-82. Baird, C. Química Ambiental, 2ª ed., Bookman, 2002.
9. Scheeren, C.W., Investigação da degradação de corantes industriais por meio de processos avançados de oxidação, RS. 2002. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Santa Maria.
10. Guaratini, C.I., Zanoni, M.V.B., Corantes têxteis, *Quím. Nova*, 2000, **23**, 71-78.
11. <http://www.química.matrix.com.br/>.
12. Alcântara, M.R., Daltin, D., A química do processamento têxtil, *Quím. Nova* 1996, **19**, 320-330.

13. Kamyli, V., Phillips, D.A.S., Renfrew, A.H.M., Reactive dyes containing a 4-m -carboxypyridinium-1,3,5-triazine-2-oxide reactive group: exhaust dyeing of cotton under alkaline and neutral fixation conditions, *Dyes and Pigments*, 2004, **61**, 165-175.
14. Vasconcelos, T.G., Ferro-processos aplicados à degradação de efluente da produção da trifluralina, RS. 2002. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Santa Maria, RS.
15. Sottoriva, P.R.S., Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados, PR. 2002. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Paraná, PR.
16. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., MaiZhi, F., Zong, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, *Chemosphere*, 2000, **41**, 303-309.
17. Tian, H. et al. Photodegradation of cyanine and merocyanine dyes, *Dyes and Pigments*, 2001, **49**, 93-101.
18. Moon, J., Yun, C.Y., Chung, K., Kang, M., Yi, J., Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44, *Catalysis Today*, 2003, **87**, 77–86.
19. Guillard, C., Photocatalytic degradation mechanism for heterocyclic derivatives of triazolidine and triazole, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **149**, 155-168.
20. Alhakimi, G., Gebril, S., Studnicki, L.H., Comparative Photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light 4-clophenol as a representative compound in refinery wastewater, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **157**, 103-109.
21. Da Rosa, M.B., Fe-aeração combinado a sistemas fotoquímicos no tratamento oxidativo de efluente na produção do herbicida trifluralina,

- RS. 1999. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Santa Maria, RS.
22. Horikoshi, S., Hidaka, H., Serpone, N., Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO₂ dispersions, *Chemical Physics Letters*, 2003, **376**, 475-480.
 23. Nogueira, R.P., Jardim, W.F., A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Quím. Nova* 1998, **21**, 69-72.
 24. Mohseni, M., David, A., Gas phase vinyl chloride (VC) oxidation using TiO₂-based photocatalysis, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2003, **46**, 219-228;).
 25. Lim, H.T., Kim, S.D., Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors, *Chemosphere*, 2004, **54**, 305-312.
 26. Ziolli, R.L., Jardim, W.F., Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos atalizada por TiO₂, *Química Nova*, 1997, **21**, n. 3, 319-325.
 27. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **77**, 65 –82.
 28. Mills, A., Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **108** 1-35.
 29. Rabindranathan, S., Devipriya, S., Yesodharan, Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides, *J. Hazardous Mater.*, 2003, **B102**, 217-229.
 30. Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrman, J., Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **158**, 27-36.

31. Balasubramanian, G., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Baudin, I., Lainé, J., Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2004, **47**, 73-84.
32. Tryba, B., Morawski, A. W., Inagaki, M., A new route for preparation of TiO₂-mounted activated carbon, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2003, **46**, 203-208.
33. Romero, M., Blanco, J., Sánchez, B., Vidal, A., Malato, S., Cardona, A. I., Garcia, E., Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives, *Solar Energy*, 1999, **66**, 169-182.
34. Arslan, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2000, **26**, 193-206.
35. Epling, G.A., Lin, C., Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system, *Chemosphere*, 2002, **46**, 937-944.
36. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface science reports*, 2003, **48**, 53-229.
37. Atkins, P. W., Físico-química, 6^a ed., vol. 2, Ed. LTC S. A., Rio de Janeiro, 1997.
38. <http://www.proext.ufpe.br/>.
39. <http://www.cnea.gov.ar/cyted/>.
40. Sauer, T., Cesconeto Neto, G., José, H.J., Moreire, R.F.P.M., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **149**, 147-154.
41. <http://www.cresesb.cepel.br/>.
42. Lee, D., Cho I., Characterization of TiO₂ thin film immobilized on glass 2 tube and its application to PCE photocatalytic destruction, *Microchemical Journal*, 2001, **68**, 215-223.

43. Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Wat. Res.*, 2001, **35**, 1022-1028.
44. Lee, J.H., Kang, M., Choung S., Ogino K., Miyata, S., Kim, M., Park, J., Kim, J., The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*, *Wat. Res.*, 2004, **38**, 713- 719.
45. Aris, A., Md Din, M.F., Salim, M.R., Yunus, S., Abu Bakar, W.A., Influence of varying reacting conditions in the degradation of azo dye using immobilized TiO₂ photocatalyst, *Water Science and Technology*, 2002, **46**, 255–262.
46. Franke, R., Franke, C., Model reactor photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and waste water, *Chemosphere*, **39**, 2651-2659, 1999.
47. Grzechulska, J., Morawski, W., Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO₂ bed for removal of phenol from water, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2003, **46**, 415–419.
48. Hamill, N.A., Weatherley, R.L., Hardacre, C., Use of a batch rotating photocatalytic contactor for the degradation of organic pollutants in wastewater, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2001, **30**, 49–60.
49. Nakashima, T., Ohko, Y., Tryk, D.A., Fujishima, A., Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **151**, 207–212.
50. <http://www.cendotec.org.br/>.
51. <http://www.drpez.com/>.
52. Sancho, E.; Cerón, J.J., Ferrando, M.D. Cholinesterase activity and hematological parameters as biomarkers of sublethal molinate exposure

- in *Anguilla anguilla*, *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2000, **46**, 81-86.
53. Dutta, H.M.; Arends, D.A. Effects of endosulfan on brain acetylcholinesterase activity in juvenile bluegill sunfish, *Environmental Research*, 2003, **91**, 157-162.
 54. Winston, G.W.; Di Giulio, R.T. Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology*, 1991, **19**, 137-161.
 55. [http: www.chemkeys.com/](http://www.chemkeys.com/)
 56. [http: www.eps.ufsc.br/](http://www.eps.ufsc.br/).
 57. Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K., Kottegoda, I.R.M., Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst, *Wat. Res.*, 1997, **31**, 1909-1912.
 58. Chen, F., Xie, Y., Zhao, J., Lu, G. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation, *Chemosphere*, 2001, **44**, 1159-1168.
 59. [http: //www.Phillips.com](http://www.Phillips.com).
 60. Apha-Awwa, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19 th ed., American public Health Association, 1995.
 61. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analitical Chemistry*, 1956, **28**, 350-358.
 62. Harrower, J.R., Brown, C.H., Blood lactic acid. A micromethod adaptales to field collection of microliter sample. *Journal of Applied Phisiology*, 1972, **32**, 224-228.
 63. Lowry, O. H., Rosebrough, N.J., Farr, A. L.; Randall, R. J. Folin Phenol Reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, **193**, 265-275.
 64. Bidinotto, P.M., Moraes, G., Souza, R.H.S., Hepatic glycogen and glucose in eight tropical freshwater teleost fish: A procedure for field

- determinations of micro samples. *Boletim Técnico CEPTA*, Pirassununga, 1998, **10**, 53-60.
65. Villescas, R., Oswald, R., Marimoto, H., Effects of neonatal undernutrition and cold stress on behavior and biochemical brain parameters in rats. *Journal of Nutrition*, 1981, **111**, 1103-1110.
 66. Bradford, M.M., A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 1976, **72**, 248-254.
 67. Nelson, D.P., Kiesow, L.A., Enthalphy of decomposition of hydrogen peroxide by catalase at 25°C (with molar extinction coefficients of H₂O₂ solution in the UV). *Analytical Biochemistry*, 1972, **49**, 474-478.
 68. Wu, J., Wang, T., Efects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of reactive dye solutions by ozone. *J. Environ. Sci. Health*, 2001, **36**, 1335-1347.
 69. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 2001, **49**, 117-125.
 70. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., MaiZhi, F., Zong, H.; Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution; *Chemosphere*, 2000, **41**, 303-309.
 71. Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S.; The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation; *Journal of Biotechnology*, 2003, **101**. 49- 56.
 72. Chiou, M., Ho, P., Li, H., Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes and Pigments*, 2004, **60**, 69– 84.

73. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation; *Appl. Catal.B: Environ.*, 2004, **49**, 1–14.
74. Ewing, G. W, Métodos Instrumentais de Análise Química, 1^a ed., vol. 1, Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.
75. Fernández, J, Kiwi, J., Baeza, J., Freer, J., Lizama, C., Mansilla, H.D., Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂ effect of the pH and H₂O₂, *Appl. Catal.B: Environ.*, 2004, **48**, 205–211.
76. Ge, J., Qu, J., Degradation of azo dye acid red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation, *J. Hazardous Mater.*, 2003, **100**, 197-207.
77. Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazardous Mater.*, 2002, **B89**, 303-317.
78. <http://www.xetrans.ind.br/>.