



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENERGIAS**  
**RENOVÁVEIS**



**ELSON SANTOS DA SILVA**

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR**  
**HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**  
**INDUSTRIAIS**

**JOÃO PESSOA-PB**  
**2016**

**PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / Nº 11**

**ELSON SANTOS DA SILVA**

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR  
HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, área de concentração em Meio Ambiente, Economia e Aproveitamento Energético, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr<sup>a</sup> Silvia Layara Floriani Andersen  
Orientador

Prof. Dr Raphael Abrahão  
Coorientador

**JOÃO PESSOA – PB  
2016**

S586u Silva, Elson Santos da.  
Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais / Elson Santos da Silva.- João Pessoa, 2016.  
91f. : il.  
Orientadora: Silvia Layara Floriani Andersen  
Coorientador: Raphael Abrahão  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR  
1. Energias renováveis. 2. Meio ambiente - aproveitamento energético. 3. Efluentes industriais. 4. Fotocatalise heterogênea. 5. Radiação solar.

UFPB/BC


CDU: 620.91(043)


**ELSON SANTOS DA SILVA**

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR  
HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS**


Dissertação apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, área de concentração em Meio Ambiente, Economia e Aproveitamento Energético, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de Agosto de 2016.

  
Prof. Dr. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes  
UFPB  
Examinador Interno

  
Prof. Dr.. Elisângela Maria Rocha  
UFPB  
Examinador Externo

  
Prof. Dr<sup>a</sup> Silvia Layara Floriani Andersen  
UFPB  
Orientador

  
Prof. Dr Raphael Abrahão  
UFPB  
Coorientador

**JOÃO PESSOA – PB  
2016**

A minha família, que sem dúvida é meu alicerce, dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela minha vida, minha perseverança e meus dons.

A minha família, pelo apoio incondicional e minha eterna motivação.

A professora Silvia Layara Floriani Andersen, minha orientadora, que dividiu seus saberes e experiências na construção deste trabalho.

Ao professor Raphael Abrahão, meu co-orientador, pelo auxílio e empenho durante todo trabalho.

A professora Vivian Stumpf Madeira, que gentilmente nos cedeu o laboratório para que fosse possível a realização dos testes.

A minha gestora Carmem Lúcia Moreira Gadelha, pela compreensão com relação à flexibilidade dos nossos horários em alguns momentos e utilização de materiais e equipamentos do laboratório de saneamento para a realização dos testes.

A Engenheira química e Servidora Debora Jamila, que com gentileza e presteza nos cedeu material e equipamento para leitura dos testes.

Aos discentes, Brener Gomes, Islanny Ouriques, Jerlan Alves e Romário Everton, pela ajuda constante na realização dos testes.

A todos, que diretamente e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho acadêmico, eu agradeço.

## RESUMO

O tratamento de efluentes têxteis e da indústria de biodiesel tem um grande interesse do ponto de vista ambiental, não só pelo volume de efluentes gerado, mas pela sua composição. O efluente da indústria têxtil tem como característica a geração de grandes volumes de resíduos, principalmente corantes oriundos do tingimento de fios e tecidos. O efluente da indústria de biodiesel é considerado grande poluidor do meio ambiente. Os tratamentos convencionais desses efluentes são ineficazes na degradação da maioria dos componentes. A fotocatalise heterogênea com a utilização do dióxido de titânio vem surgindo como alternativa promissora no tratamento desses efluentes. Neste trabalho estudou-se a utilização da fotocatalise heterogênea com a utilização do dióxido de titânio na degradação do efluente bruto da indústria de biodiesel e na descoloração do corante sintético azul de metileno. Nos experimentos, os parâmetros de pH, tempo de exposição ao sol, concentração do catalisador, concentração do poluente e intensidade de radiação foram monitorados no período de 4 horas de experimento. Os resultados de descoloração do azul de metileno apresentou valores significativos de remoção de 98,67% e 99,39% para as concentrações do corante de 50 mg.L<sup>-1</sup> e concentração do catalisador de 0,5 g.L<sup>-1</sup>. As concentrações de azul de metileno de até 20 mg.L<sup>-1</sup> apresentou 100% de remoção da cor. Foi obtido os melhores resultados da degradação da demanda química de oxigênio do efluente do biodiesel (74,82% e 42,85%) nas condições de pH 3,0 e concentrações do catalisador de 0,5 g.L<sup>-1</sup> e 0,3 g.L<sup>-1</sup> respectivamente e 45,75% nas condições de pH 5,0 e concentração do catalisador de 0,7 g.L<sup>-1</sup>. Os resultados de degradação do efluente do biodiesel foram condicionados à demanda química de oxigênio inicial e a concentração de sais no efluente.

Palavras chave: Efluentes Industriais, fotocatalise heterogênea, Radiação solar

## ABSTRACT

Treatment of textile wastewater and biodiesel industry has a great interest from an environmental point of view, not only by the volume of waste generated, but its composition. The textile industry has the characteristic of generating huge amounts of residues, mainly the ones from yarns and fabrics dyeing operations. The effluent from the biodiesel industry is considered the major polluter of the environment. Conventional treatments of those wastewaters are inefficient for degrading the majority of the compounds. Heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide has been arising as a promising alternative for treating this kind of pollutants. In this work, the use of heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide in the degradation of biodiesel industry effluent and discoloration of methylene blue dye was studied. In the experiments, the parameters of pH, time of exposure to the sun, catalyst concentration, pollutant concentration, and radiation levels were monitored during 4 hour of experiment period. The methylene blue decoloration results showed significant values removal of 98.67% and 99.39% for the dye concentrations of 50 mg.L<sup>-1</sup> and with the catalyst concentration of 0.5 g.L<sup>-1</sup>. The methylene blue concentration up to 20 mg.L<sup>-1</sup> showed 100% color removal. The best results from the degradation of chemical oxygen demand of the biodiesel effluent (74.82% and 42.85%) were obtained at pH 3.0 conditions and concentrations of the catalyst of 0.5 g. L<sup>-1</sup> and 0.3 g. L<sup>-1</sup> respectively and 45.75% in the conditions of pH 5.0 and the catalyst concentration of 0.7 g.L<sup>-1</sup>. The results of the biodiesel effluent degradation have been conditioned to the initial chemical oxygen demand and the concentration of the salts in the effluent.

Key words: Industrial Effluent, Heterogeneous Photocatalysis, Solar Radiation

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais matérias primas na produção de biodiesel no Brasil.....	20
<b>Figura 2.</b> Reação de transesterificação.....	22
<b>Figura 3.</b> Fluxograma das cadeias produtivas para a produção de biodiesel.....	23
<b>Figura 4.</b> Níveis energéticos dos diferentes tipos de materiais.....	34
<b>Figura 5.</b> Mecanismo para a fotoativação do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	35
<b>Figura 6.</b> Principais estruturas para o TiO <sub>2</sub> : (a) anatase e (b) e rutilo.....	35
<b>Figura 7.</b> Estrutura molecular do corante azul de metileno .....	46
<b>Figura 8.</b> Fluxograma das etapas do processo produtivo têxtil.....	50
<b>Figura 9.</b> Experimento de fotocatalise do corante azul de metileno (logo ao iniciar aos testes) .....	58
<b>Figura 10.</b> Experimento de fotocatalise do corante azul de metileno (após 4 h de exposição ao Sol) .....	59
<b>Figura 11.</b> Experimento de fotocatalise do efluente do biodiesel.....	60
<b>Figura 12.</b> Descoloração de azul de metileno (50 mg.L <sup>-1</sup> ) em diferentes concentrações do catalisador.....	63
<b>Figura 13.</b> Descoloração de azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de catalisador. ....	65
<b>Figura 14.</b> Descoloração de azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de catalisador. ....	66
<b>Figura 15.</b> Resultados da degradação da DQO inicial de 2446,86 mg. L <sup>-1</sup> do efluente do biodiesel com concentração inicial de TiO <sub>2</sub> de 0,1 g. L <sup>-1</sup> . ....	68
<b>Figura 16.</b> Resultados da degradação da DQO inicial de 3256,41 mg.L <sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO <sub>2</sub> de 0,3 g. L <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Figura 17.</b> Resultados da degradação da DQO inicial de 1746,67 mg.L <sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO <sub>2</sub> de 0,5 g. L <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 18.</b> Resultados da degradação da DQO inicial de 2723,81 mg.L <sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO <sub>2</sub> de 0,7 g. L <sup>-1</sup> . ....	72
<b>Figura 19.</b> Resultados da degradação da DQO inicial de 3256,41 mg.L <sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO <sub>2</sub> de 0,9 g. L <sup>-1</sup> . ....	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Produção brasileira de óleos vegetais em 2002.....	20
<b>Tabela 2.</b> Principais processos oxidativos avançados.....	31
<b>Tabela 3.</b> Potenciais de Oxidação.....	32
<b>Tabela 4.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 50 mg.L <sup>-1</sup> de concentração de azul de metileno.....	62
<b>Tabela 5.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de concentração do catalisador.....	64
<b>Tabela 6.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de catalisador e 50 mg.L <sup>-1</sup> de concentração do azul de metileno.....	65
<b>Tabela 7.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,1 g.L <sup>-1</sup> de catalisador.....	67
<b>Tabela 8.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,3 g.L <sup>-1</sup> de catalisador.....	68
<b>Tabela 9.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de catalisador.....	70
<b>Tabela 10.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,7 g.L <sup>-1</sup> de catalisado.....	71
<b>Tabela 11.</b> Melhores condições favoráveis utilizando 0,9 g.L <sup>-1</sup> de catalisador.....	72

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIE: Agência internacional de energia  
Ag: Prata  
ANP: Agência nacional do petróleo  
ATCC: Escherichia coli (Migula) Castellani and Chalmers  
BC: Banda de condução  
BV: Banda de valência  
CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente  
COV's: Compostos orgânicos voláteis  
C/Co: Concentração final e inicial do contaminante  
DQO: Demanda química de oxigênio  
DBO: Demanda bioquímica de oxigênio  
E<sub>bg</sub>: Energia de band gap  
E<sub>bc</sub><sup>-</sup>: Eletron gerado na banda de condução  
EPR: Eletroscopia de ressonância paramagnética  
e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> : eletron/lacuna  
h<sup>+</sup>: lacuna  
h<sub>bv</sub><sup>+</sup>: lacuna gerada na banda de valência  
ICI: Imperial chemical industries  
INMET: Instituto nacional de meteorologia  
IV: Infravermelho  
MF: Microfiltração  
Mn: Manganês  
NF: Nanofiltração  
OR: Osmose reserva  
pH: Potencial de hidrogênio  
POA's: Processos oxidativos avançados  
POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes  
PZC: Ponto de carga zero  
R: Substrato  
R<sup>+</sup>: Substrato oxidado  
rpm: Rotações por minuto  
UF: Ultrafiltração  
UV: Ultravioleta  
VUV: Vacuum ultraviolet

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1 Objetivos</b> .....	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	17
<b>2.1 Biodiesel</b> .....	18
<b>2.2 Geração e Tratamento de Efluentes da Indústria de Biodiesel</b> .....	23
<b>2.3 Radiação Solar</b> .....	28
<b>2.4 Fotólise</b> .....	29
<b>2.5 Fotocatálise Solar Heterogênea</b> .....	30
2.5.1 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	33
<b>2.6 Parâmetros utilizados na fotocatalise heterogênea</b> .....	38
2.6.1 Oxigênio dissolvido.....	38
2.6.2 pH.....	39
2.6.3 Concentração do contaminante .....	40
2.6.4 Concentração do catalisador.....	40
2.6.5 Temperatura.....	41
<b>2.7 Presença de substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador</b> .....	41
<b>2.8 Corantes</b> .....	42
2.8.1 Classificação dos Corantes.....	43
2.8.2 Azul de Metileno.....	45
2.8.3 Cor .....	47
2.8.4 Padrões de lançamento.....	49
<b>2.9 Geração e Tratamento de efluentes da Industria têxtil</b> .....	49
<b>2.10 Últimos avanços no tratamento de efluentes têxteis</b> .....	52
2.10.1 Tratamento com ozônio.....	53
2.10.2 Biodegradação.....	54
2.10.3 Processos físicos.....	55
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	56

<b>3.1 Azul de metileno</b> .....	56
3.1.1 Concentração do corante sintético.....	56
3.1.2 pH.....	57
3.1.3 Concentração do catalisador.....	57
3.1.4 Tempo de reação e radiação solar.....	57
3.1.5 Testes de fotocatalise.....	57
<b>3.2 Efluente do biodiesel</b> .....	59
3.2.1 Testes de fotocatalise.....	60
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	62
<b>4.1 Azul de Metileno</b> .....	62
4.1.1 Efeito da Concentração de Catalisador.....	62
4.1.2 Efeito da Concentração do Azul de Metileno.....	63
4.1.3 Efeito do pH.....	65
<b>4.2 Efluente do Biodiesel</b> .....	66
4.2.1 Efeito do pH em diferentes Concentrações do TiO <sub>2</sub> .....	66
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	74
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	75
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	76
<b>APÊNDICE</b> .....	91

## 1. INTRODUÇÃO

A água é o elemento fundamental para a vida, imprescindível à sobrevivência dos seres vivos e indispensável às atividades humanas, incluindo o abastecimento público e industrial, irrigação agrícola, produção de energia elétrica, entre outros.

A disponibilidade de água doce na natureza é limitada e, considerando que este recurso corresponde a apenas 2,5% da quantidade total dos recursos hídricos disponíveis no planeta, sua obtenção a partir da água do mar, através de tecnologias como troca iônica, osmose reversa ou destilação, envolve altos custos. Este fator ficou ainda mais crítico com a crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas, que ocorreu sem um planejamento ambiental adequado (GRZECHULSKA; MORAWSKI, 2003).

A contaminação ambiental, em particular a das águas, é uma das maiores preocupações da sociedade contemporânea. A concentração da população em áreas urbanas e o desenvolvimento das indústrias provocaram um aumento da poluição das águas devido à geração de efluentes domésticos e industriais. Além disso, várias indústrias utilizam grandes volumes de águas em seus processos de produção e, nem sempre possuem os tratamentos adequados para lançar os seus efluentes nos corpos d'água (FREIRE; PEREIRA, 2005).

Desta maneira, a limitação das reservas de água doce do planeta, o aumento de sua demanda para atender, principalmente, o consumo humano, agrícola e industrial, a prioridade de sua utilização no abastecimento público e as restrições impostas ao lançamento de efluentes no meio ambiente, tornam necessária a adoção de estratégias que visem racionalizar a utilização dos recursos hídricos e minimizar os impactos negativos relativos às gerações de efluentes pelas indústrias (OHNO *et al.*, 2003).

Atualmente, estudos promovendo alternativas de tratamento de efluentes estão cada vez mais frequentes, com a utilização de energias renováveis e materiais recicláveis ou de baixo custo, voltados principalmente para atender populações de baixa renda e que não possuem saneamento básico (SILVA; NOUR, 2005). Esses tratamentos são desenvolvidos em pequenas e grandes escalas, de fácil operação e visando melhorar a qualidade de água para o reúso, ou até mesmo para o consumo humano.

O descarte de resíduos industriais merece destaque por geralmente possuírem características tóxicas, baixa biodegradabilidade e propriedades que tornam possível sua interação com água (rápida contaminação dos recursos hídricos).

A indústria têxtil, por exemplo, tem grande relevância a nível nacional em termos de capacidade produtiva, de emprego e de comercialização. Devido à expansão das atividades do

ramo, há um aumento de insumos, energia, água e materiais e o conseqüente aumento de resíduos na cadeia produtiva. A grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes sintéticos torna-os difíceis para serem tratados em processos de tratamento convencionais.

Outra atividade industrial que vem crescendo nos últimos anos é a indústria de biodiesel, pois devido a grande preocupação com o meio ambiente, o aumento do preço do petróleo e a crescente diminuição das reservas de combustíveis fósseis, surgiu a necessidade de explorar os óleos vegetais para a produção de combustíveis alternativos e renováveis, tais como o biodiesel. Porém, um problema ambiental ocorre, por exemplo, quando é utilizado o metanol na síntese do biodiesel, pois acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem. Desta maneira, a água de lavagem do biocombustível é rica em metanol, além de outros subprodutos. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de complexa avaliação, por causa da variedade de compostos oriundos da matéria-prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo.

As usinas produtoras de biodiesel fazem o possível para recuperar os compostos que causam impactos ao meio ambiente. Todavia, ainda não é possível recuperar por completo os compostos que compõe o efluente, traços desses compostos dependendo do regime de funcionamento dos reatores usados na produção de biodiesel (batelada ou contínuo) e dos sistemas de recuperação, remanescem nos efluentes gerados por esses sistemas (NEVES, 2011).

Por meio do exposto, verifica-se que existe a necessidade de tratamento desses efluentes industriais de difícil degradação por processos convencionais, com intuito de estabelecer metodologias que possam promover a remoção dos contaminantes dos efluentes, visando assim à sustentabilidade ambiental. Atualmente, estão sendo realizados diversos estudos que usam diferentes técnicas de tratamento desses efluentes.

Nas últimas décadas, foram desenvolvidos alguns processos, chamados de processos oxidativos avançados (POA), que consistem em uma tecnologia efetiva para o tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos que não podem ser totalmente tratados nas estações de tratamento convencionais devido a sua baixa biodegradabilidade e toxicidade elevada.

Um dos processos oxidativos avançados é a fotocatalise que foi introduzido na literatura científica na década de 30, fazendo parte de uma divisão da química que estuda as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da radiação. A radiação solar é a energia radiativa recebida pela Terra na forma de ondas eletromagnéticas provenientes do Sol, cuja constante

solar é em torno de  $1367 \text{ W.m}^{-2}$ . A radiação solar nos processos de fotocatalise é importantíssima, pois quando contaminantes orgânicos absorvem luz, principalmente na região do ultravioleta, eles podem se tornar susceptíveis à degradação por meio de reações de redução/oxidação.

Existem 2 principais processos de fotocatalise: a fotocatalise homogênea e heterogênea. O aumento no interesse acerca da fotocatalise heterogênea ocorreu a partir da década de 70 (SILVA, 2012). No entanto, atualmente, a fotocatalise heterogênea vem se consolidando como uma alternativa eficaz para a oxidação de moléculas orgânicas e redução de compostos inorgânicos, o que lhe conferiu grande destaque dentre os processos oxidativos avançados (POAs) existentes.

Dessa forma, há a necessidade de estudos que envolvam a fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes contendo substâncias de degradação difícil nos processos de tratamento de efluentes convencionais.

É neste contexto que se insere o presente trabalho, cujo objetivo principal consistiu em avaliar a utilização de um processo de fotocatalise solar heterogênea, usando dióxido de titânio, na remoção da cor do corante sintético azul de metileno e para o tratamento de efluentes líquidos da indústria de biodiesel.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

O objetivo do presente trabalho de pesquisa foi utilizar o processo de fotocatalise solar heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no tratamento de efluentes industriais, sendo os objetos de estudo a remoção de corante azul de metileno e remoção de DQO de efluente da produção de biodiesel.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar o processo de fotocatalise solar na descoloração do azul de metileno em escala de laboratório e verificar os parâmetros operacionais que influenciam no processo;

- Avaliar os processos de fotocatalise solar como opção de tratamento de efluentes da indústria de biodiesel em escala de laboratório, verificando efeitos de concentração inicial do catalisador e pH na remoção da matéria orgânica (DQO) do efluente bruto.
- Monitorar e avaliar a remoção da matéria orgânica (DQO) do efluente da produção de biodiesel, através do acompanhamento da redução da DQO do efluente no período dos experimentos utilizando o processo de fotocatalise solar heterogênea;
- Estudar a remoção dos poluentes do efluente da produção de biodiesel;

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

A maior parte da produção energética mundial provém de fontes de energia não renováveis, tais como o petróleo e o carvão mineral. A crise energética na década de 1970 causou uma consciência mundial da valorização e conservação de energia, devido aos aumentos sucessivos do preço do barril de petróleo e sua provável escassez. Tornava-se, então, necessário desenvolver tecnologias em busca de combustíveis não convencionais e renováveis para conter a crise: os biocombustíveis (BRAGA, 2012).

A percepção de que os recursos naturais disponíveis no meio ambiente possam se esgotar se não forem utilizados de maneira consciente está gerando novas formas de produção e de consumo, que fazem parte do desenvolvimento sustentável (LEITE, 2009). Para que se entenda o desenvolvimento sustentável, é necessário compreender suas dimensões e estabelecer objetivos que englobem as reais necessidades.

Diariamente nas indústrias, ocorre a geração de resíduos em volumes e composições que variam conforme seu segmento de atuação e nível produtivo. Entende-se como resíduo os restos ou as sobras provenientes de um processo produtivo, e que são considerados como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Podem se apresentar sob estado sólido, semi-sólido ou semi-líquido (JARDIM *et al.*, 2000). O desenvolvimento industrial introduziu padrões de geração de resíduos que surgem em volumes maiores que a capacidade de absorção da natureza.

De acordo com a Norma Brasileira (NBR 9800/1987) os efluentes líquidos industriais são os despejos líquidos provenientes do estabelecimento industrial, compreendendo efluentes de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Possui características, tanto físicas (sólidos sedimentáveis, temperatura, cor, turbidez etc.), quanto químicas (pH, alcalinidade, acidez, metais pesados etc.) ou biológicas (coliformes totais e fecais etc.), variando de acordo com o tipo de atividade industrial, com a matéria prima utilizada etc.

O descarte de efluentes domésticos e industriais, sem tratamento prévio, contaminam rios e mananciais, provocando redução do oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças do pH, entre outros efeitos (WEIGEL *et al.*, 2004). Muitos destes efluentes podem conter também poluentes que apresentam estabilidade à decomposição natural e persistência, com consequências ainda mais preocupantes (QAMAR *et al.*, 2005).

Constantes desenvolvimentos no domínio do tratamento de efluentes líquidos levaram a uma melhoria dos procedimentos de degradação oxidativa para compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos no meio aquático, pela aplicação de métodos catalíticos e fotoquímicos (EGERTON; CHISTENSEN, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2002; PICHAT *et al.*, 1995; PASCOAL *et al.*, 2007). Estes processos demonstram grande potencial no tratamento de poluentes em altas taxas ou baixas de concentração e tem encontrado aplicações em diversas áreas como tratamento de águas superficiais, esgotos domésticos e no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV'S) (PARSONS *et al.*, 2004).

## 2.1 Biodiesel

De acordo com Agência Internacional de Energia (AIE), aproximadamente 87% de todo o combustível que é consumido no mundo é de origem fóssil: carvão mineral, petróleo e gás natural. No entanto, além dessas substâncias serem exatamente poluentes, também são finitas. Portanto, é de fundamental importância o desenvolvimento de novas matrizes energéticas cuja origem seja renovável (PINHEIRO *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis oriundas de produtos de origem biológica não fóssil, isto é, produzido a partir de fontes renováveis, mais especificamente da biomassa. No Brasil a lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética e o definiu no seu artigo 4º, inciso XXIV como “Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, considerado como substituto do diesel derivado do petróleo. No Brasil, os investimentos na produção aumentaram a capacidade de produção de 760 m<sup>3</sup> por dia em 2005 para 22.000 m<sup>3</sup> por dia em 2013 (ANP, 2013).

Em 2014, a capacidade nominal para produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 7,7 milhões de m<sup>3</sup> (21,2 mil m<sup>3</sup>/ dia). Entretanto, a produção nacional foi de 3,4 milhões de m<sup>3</sup>, o que correspondeu a 44,3% da capacidade total (ANP, 2015).

A utilização do biodiesel como forma de combustível aponta algumas vantagens e desvantagens (GRANGERO, 2009; FERNANDES *et al.*, 2008).

Como vantagens:

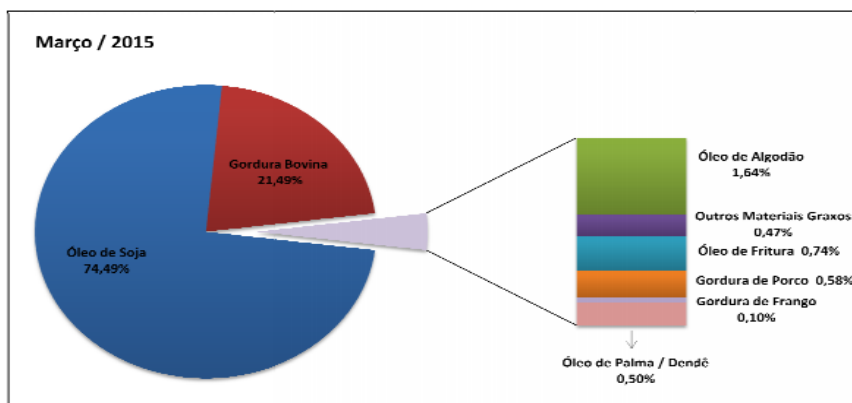
- Alto número de cetanos, que proporciona um ponto de combustão apropriado e excelente lubricidade;
- Ausência de enxofre e compostos aromáticos, que proporciona uma combustão limpa e sem a formação de SO<sub>2</sub> (um dos gases que provoca a chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Não tóxico e biodegradável;
- Possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%, e composição química homogênea favorecendo combustão mais completa e eficiente;
- Reduz sensivelmente as emissões de partículas de carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
- Reduz aquecimento global, pois o gás liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão atmosférica.

Como desvantagens:

- Ocorrência de cristalizações em altas temperaturas. Assim, em regiões de clima muito frio a viscosidade do biodiesel aumenta;
- Menor poder calorífico, em torno de 5% em relação ao diesel convencional.

A produção de biodiesel é realizada a partir de oleaginosas como o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, a colza, mamona e também de gorduras animais ou resíduos de óleos utilizados em cozinhas.

De acordo com a agencia nacional do petróleo (ANP), no Brasil, as matérias primas mais utilizadas para a produção do biodiesel até o mês de março de 2015 foram óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de porco, gordura de frango, óleo de palma, como ilustrado na Figura 1.



**Figura 1.** Principais matérias primas na produção de biodiesel no Brasil

**Fonte:** Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: março/2015.

No Brasil, as alternativas para a obtenção de óleos vegetais são diversas e dependem das espécies cultivadas em cada região. No momento, apenas a soja é cultivada em escala suficiente para a produção comercial de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da atual produção brasileira de óleos vegetais provém dessa leguminosa (Tabela 1). Entretanto, a maior parte das oleaginosas que poderiam ser utilizadas, como girassol, amendoim, dendê e mamona, apresentam rendimento superior, sendo, portanto, importantes fontes a serem melhores analisadas (MOTHÉ *et al.*, 2005).

**Tabela 1.** Produção brasileira de óleos vegetais em 2002

TIPO	Quantidade ( mil ton )	%
Algodão	193	3,5
Amendoim	28	0,5
Coco	2	0,0
Colza (Canola)	17	0,3
Girassol	56	1,0
Mamona	41	0,8
Milho	46	0,8
Palma ( Dendê)	118	2,2
Palmiste	13	0,2
Soja	4937	90,60
Total	5451	100

**Fonte:** (MOTHÉ *et al.*, 2005)

Segundo a Lei n° N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a produção e utilização do biodiesel ganha mais espaço na substituição do óleo diesel em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A adição de biodiesel ao diesel de petróleo se faz com a intenção de diminuir a emissão dos gases do efeito estufa e garantir maior lubrificação ao motor (ALMEIDA, *et al.*, 2006). O biodiesel possui características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel, sendo miscível no mesmo podendo ser misturado em quaisquer proporções do ciclo diesel (PARENTE, 2003). Quando levado em comparação ao óleo diesel, se destaca devido à biodegradabilidade e maior ponto de fulgor (COSTA NETO, *et al.*, 2000).

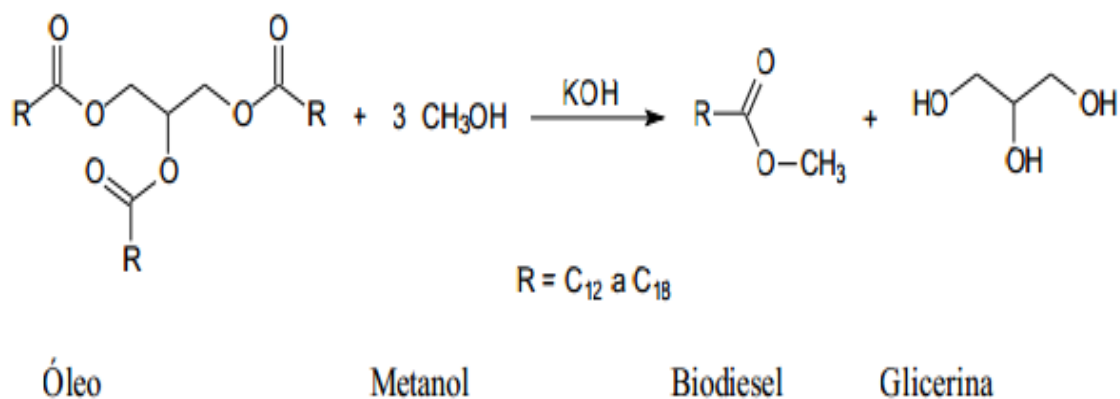
As misturas de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BY, onde Y é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B20 é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 20%, B5 possui 5% de biodiesel. As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usadas, sendo que para a mistura B5, não é necessário nenhuma adaptação dos motores (ANP, 2010).

A utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem sido feita em quatro níveis: puro (B100), misturas (B20 – B30), aditivo (B5), aditivo de lubricidade (B2). Em 2010, foi aprovada pelo governo federal e sobre responsabilidade da ANP a mistura de 5% de biodiesel no óleo diesel, sendo que comprovado a capacidade de uso dessa quantidade sem danos a vida útil do motor. A utilização do B5 deverá reduzir as importações do diesel convencional em até 33% e o tornar o país o segundo maior produtor de biodiesel no mundo (ANP, 2010).

Algumas propriedades físicas, como alta viscosidade e baixa volatilidade, limitam a aplicação direta dos óleos vegetais em motores, por causarem alguns problemas nos mesmos, como também a combustão incompleta. Para a redução da viscosidade dos óleos vegetais, são considerados diferentes alternativas como: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol e metanol. Das alternativas citadas, a transesterificação se enquadra como melhor opção, isso porque o processo é relativamente simples para se obter o combustível, biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (FERRARI *et al.*, 2005).

O biodiesel pode ser produzido por meio de vários processos: hidrólise seguida de esterificação (hidro esterificação), esterificação e transesterificação, entre outros. As rotas de produção são baseadas em reações catalíticas homogêneas, com catalisadores ácidos ou alcalinos; heterogêneas, com catalisadores químicos ou bioquímicos (enzimas); ou mesmo, na ausência de meios catalíticos, na presença de condições supercríticas (CASTRO, 2009;

FALCÃO, 2011). A principal rota de produção utilizada atualmente no mundo se baseia no uso da reação de transesterificação em presença de catalisador alcalino e de um álcool de cadeia curta, em geral, metanol (CASTRO, 2009; CAVALCANTE, 2010; KNOTHE *et al.*, 2006), como ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Reação de transesterificação

Fonte: (CASTRO, 2009)

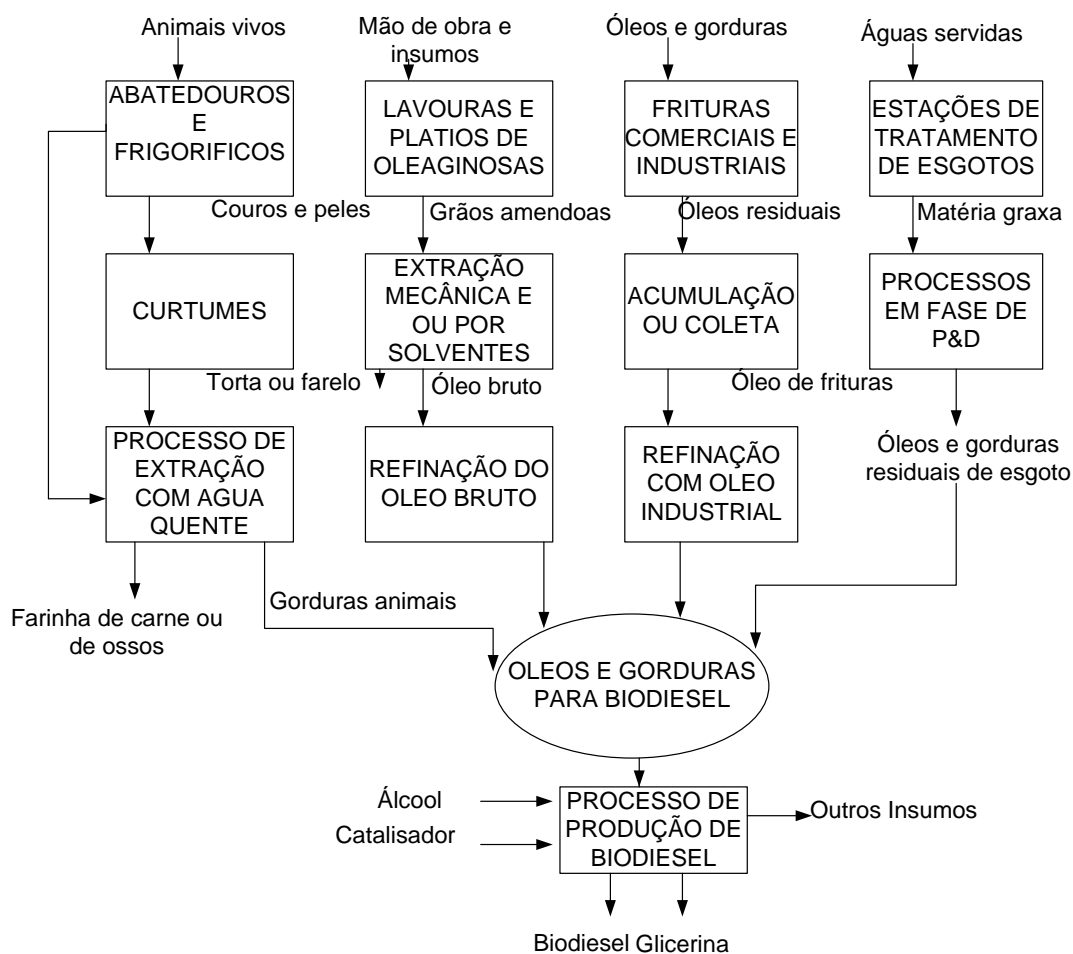
Dentre as matérias-primas destinadas à produção de biodiesel, têm-se os óleos vegetais. Estas fontes de triglicerídeos também apresentam, em menores proporções, componentes como, ácidos graxos livres, água, fosfolipídios, esteróis, assim como produtos de reações oxidativas e hidrolíticas, que podem ocasionar problemas na qualidade do biodiesel gerado (RAMOS *et al.*, 2011).

O processo de obtenção dos óleos vegetais consiste na realização de etapas físicas, como a prensagem, e químicas, como a extração por solventes. Vale citar que durante a etapa de purificação, alguns antioxidantes naturais, como os tocoferóis, são removidos junto às demais impurezas, o que torna necessária a inclusão de aditivos, que presentes na formulação do biodiesel, favorecem sua estabilidade oxidativa (CASTRO, 2009). Dessa forma, a obtenção dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel consiste na extração do óleo da oleaginosa e no refino do óleo produzido a fim de eliminar as impurezas supracitadas (BARROSO, 2010).

A matéria-prima também apresenta influência na tecnologia a ser adotada no processo de produção de biodiesel. Cargas mais ácidas requerem uma reação em duas etapas: um pré-tratamento (esterificação com catalisadores ácidos) e uma posterior transesterificação (com catalisador alcalino). Isto porque, a presença de material alcalino em meio ácido conduz a formação de saponatos que irão prejudicar a purificação do biodiesel, uma vez que dificultam

sua separação da fase glicerol, co-produto da reação (KNOTHE *et al.*, 2006). Dessa forma, somente as matérias-primas com baixo teor de acidez permitem uma transesterificação alcalina direta (KNOTHE *et al.*, 2006).

Assim como a matéria-prima, o processamento industrial está intimamente relacionado à qualidade do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). A Figura 3 representa um fluxograma dos diversos elos das cadeias produtivas do biodiesel, considerando os grupos ou fontes de matérias-primas.



**Figura 3.** Fluxograma das cadeias produtivas para a produção de biodiesel

Fonte: (AGE e DONNINI, 2006)

## 2.2 Geração e Tratamento de Efluentes da Indústria de Biodiesel

Nas indústrias as águas podem ser utilizadas de diversas formas, tais como: incorporação aos produtos; limpezas de pisos, tubulações e equipamentos; resfriamento; esgotos sanitários dos funcionários e etc. Com exceção dos volumes de águas incorporados

aos produtos e das perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos (GIORDANO, 2004).

Além da utilização industrial da água, esta também é utilizada para fins sanitários, sendo gerados os esgotos que na maior parte das vezes são tratados internamente pela indústria, separados em tratamentos específicos ou tratados até conjuntamente nas etapas biológicas dos tratamentos de efluentes industriais. As águas residuárias, neste caso os esgotos sanitários, contêm excrementos humanos líquidos e sólidos, produtos diversos de limpezas, resíduos alimentícios, produtos desinfetantes e pesticidas (GIORDANO, 2004).

Os sistemas de tratamento de efluentes são baseados na transformação dos poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes e ou sólidos sedimentáveis para a posterior separação das fases sólida/líquida. Os sistemas de tratamento devem ser utilizados não só com o objetivo mínimo de tratar os efluentes, mas também atender a outras premissas. A estação de tratamento não deve gerar incômodos seja por ruídos ou odores, nem causar impacto visual negativo. Deve-se sempre tratar também os esgotos sanitários gerados na própria indústria, evitando-se assim a sobrecarga no sistema público. Os efluentes gerados nas atividades industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea (HASSEMER; SENS, 2002), no entanto apresentam algumas inconveniências no seu processo final.

Cada tipo de efluente industrial apresenta características distintas e a escolha do tratamento mais adequado deve considerar essas peculiaridades. Os tratamentos mais estudados para águas residuárias oleosas, por exemplo, têm sido a eletrocoagulação (BRITO *et al.*, 2012; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011; SILES *et al.*, 2011); os processos oxidativos (RIZZO *et al.*, 2012); o biológico (SUEHARA *et al.*, 2005) e o processo de coagulação/floculação usando como coagulantes os sais metálicos ou polímeros sintéticos (AL-SHAMRANI *et al.*, 2002; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011), além de alguns trabalhos em que tem avaliado o uso de polímeros naturais como coagulantes (AHMAD *et al.*, 2006; BRATSKAYA *et al.*, 2006).

Segundo Freire *et al.*, (2000) os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- Transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;

- Transferência de fases: adsorção, extração por solventes;
- Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

Os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, no entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, elas são apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja reduzido, os poluentes ainda se encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE *et al.*, 2000).

Os processos de tratamento químicos consistem na oxidação das substâncias contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) e permanganato ( $MnO_4^-$ ). No entanto, a utilização desse tipo de tratamento também não promovem a degradação completa dos contaminantes à  $CO_2$ , promovendo uma grande formação de subprodutos, na maioria das vezes, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização do  $Cl_2$ , em contato com a matéria orgânica proporciona a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos e extremamente cancerígenos, sendo estes um dos principais inconvenientes quanto ao uso deste oxidante (MELO *et al.*, 2009).

No que diz respeito aos processos biológicos, atualmente são os mais utilizados para o tratamento de efluentes, pois caracterizam-se pela simplicidade, eficiência e baixo custo. O tratamento biológico consiste na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção dos microrganismos.

Dependendo da natureza do acceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de  $CO_2$  e  $H_2O$ , o acceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex.  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ ) (FREIRE *et al.*, 2000). No entanto, alguns efluentes apresentam compostos recalcitrantes que podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos fazendo com que o sistema deixe de funcionar.

O tratamento biológico visa acelerar o processo de degradação da matéria orgânica na água residuária de forma controlada em intervalo de tempo reduzido se comparado ao sistema natural. Para que o processo de biodegradação da matéria orgânica seja efetivo é preciso que as condições dentro dos bioreatores sejam propícias à atividade microbiana. Nesse sentido parâmetros como pH do meio, tempo de contato, temperatura e, em condições aeróbicas, oxigênio devem ser controlados (VON-SPERLING, 2005). Especificamente, a água residuária oleosa apresenta grau de dificuldade para que a decomposição pela via biológica

aconteça de forma satisfatória. Isso é devido, por exemplo, a presença de óleos e/ou gorduras que reduzem a taxa de troca gasosa entre o meio líquido e a atmosfera e a baixa concentração de substâncias nitrogenadas (SUEHARA *et al.*, 2005).

Tratamentos de efluentes industriais baseados em processos biológicos são frequentemente utilizados, já que permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , nos processos aeróbios, ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  nos anaeróbios, com custos relativamente baixos. Contudo, são procedimentos que requerem longo tempo de operação para que o efluente atinja os padrões exigidos (ZAMORA *et al.*, 1997).

A purificação do biodiesel por meio do método de lavagem úmida, amplamente empregado, gera um efluente, com composição variável em função do tipo e qualidade da matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, além da forma de produção (contínua ou descontínua). O efluente gerado caracteriza-se por pH elevado, devido aos níveis significativos de catalisador alcalino residual, apresenta coloração branca opaca, presença de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina, elevado teor de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato), carga orgânica elevada, e baixas concentrações de nitrogênio. Os componentes do efluente podem inibir o crescimento da maior parte dos microrganismos, impedindo assim o condução direta ao tratamento biológico (SUEHARA *et al.*, 2005; JARUWAT; KONGJAO; HUNSOM, 2010), além do mais, a maioria dos parâmetros apresentam-se impróprios para o lançamento direto em corpos hídricos.

Os ácidos mais utilizados nas reações de transesterificação são o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido clorídrico (HCl) e ácidos sulfônicos orgânicos. Embora as reações de transesterificações catalisadas por ácidos necessitem de um longo tempo de reação e temperaturas altas, os catalisadores ácidos possuem uma importante vantagem em relação aos catalisadores básicos: o desempenho dos catalisadores ácidos, não é fortemente afetado pela presença de ácidos graxos livres do óleo, sendo mais eficientes que os catalisadores alcalinos, quando a quantidade de ácidos graxos livres no óleo, excede 1% (GAMBA, 2009).

No processo de catálise ácida, os resíduos do catalisador, devem ser eliminados completamente do produto final, pois um sério problema é causado aos equipamentos. A contaminação do biodiesel com catalisadores ácidos residuais pode atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão. A eliminação do problema implica muitas etapas de purificação, fazendo-se necessária a utilização de grande quantidade de água (GAMBA, 2009).

Estima-se, que no processo de transesterificação, para cada 100 litros de biodiesel produzido, possam ser gerados entre 20 L (SUEHARA *et al.*, 2005), 20 a 120 L (CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009) e 300 L (DE BONI *et al.*, 2007) de efluentes. De acordo com, Barcelar Junior (2012) para cada litro de biodiesel produzido são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem, o que ocasiona na produção de uma grande quantidade de efluente a ser tratado, e em seguida ser feita a sua destinação final.

Segundo ANP, existem 68 plantas produtoras de biodiesel em operação, no Brasil, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 22.300 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> (ANP, 2013), levando a uma estimativa (conservadora) de geração de 15.600 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> de efluentes. Diante desse perspectiva ressalta-se a extrema importância em propor processos eficientes de tratamento desses efluentes.

O tratamento de efluentes que contenham substâncias de difícil degradação, tóxicos bem como compostos recalcitrantes (efluente de indústrias do biodiesel, por exemplo), muitas vezes só é possível por meio de técnicas não convencionais. Uma alternativa às tecnologias estabelecidas são os processos oxidativos avançados (POAs), que baseiam-se na formação de radicais hidroxilas (OH•), espécie oxidante extremamente forte, com potencial de oxidação superior a oxidantes como o cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio entre outros (HUANG *et al.*, 1993).

Como os recursos não renováveis de energia estão se esgotando, fontes alternativas, como energia solar, eólica, e energia geotérmica, vão adquirir um papel cada vez mais importante no futuro próximo. A energia solar, por exemplo, pode ser convertida em energia química por meio de reações naturais assistida foto-solares. Entre as fotoreações solares, a fotocatalise é a mais amplamente estudado, e é aplicado em diferentes níveis e indústrias como a produção de química fina, arquitetura e construção, água e tratamento de ar, higiene e saneamento, proteção ambiental e da indústria automotiva (SPASIANO *et al.*, 2015).

O termo fotocatalise indica a aceleração de uma fotorreação devido à presença de um catalisador. Esta definição também leva em conta a fotossensibilização, um processo químico pelo qual uma entidade molecular é alterada fotoquimicamente seguindo a absorção de radiação por outra entidade molecular chamado um fotossensibilizador. No entanto, ao contrário de um processo fotocatalítico, fotossensibilização exclui a aceleração do fóton de uma reação química, independentemente de ela ocorrer em uma fase homogênea ou heterogênea (SPASIANO *et al.*, 2015).

Nos processos de fotocatalise, também podem ser utilizadas fontes artificiais de radiação ultravioleta, além da radiação solar, tais como as lâmpadas de baixa pressão de vapor

de mercúrio (monocromáticas) que emitem a energia no comprimento de onda em sua maioria de 253,4 nm e as lâmpadas de média pressão de vapor de mercúrio (policromáticas) que emitem num espectro mais amplo variando entre 180 a 1370 nm. A radiação artificial utilizando lâmpadas de UV tem demonstrado bons resultados na fotocatalise heterogênea devido a sua velocidade de reação para fotodegradação.

Já foram publicados alguns trabalhos com a aplicação da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes do biodiesel. No trabalho de Barcelar Junior (2012) que realizou o tratamento da água de lavagem do biodiesel utilizando o dióxido de titânio como catalisador, alcançou uma remoção de DQO e DBO de 80 e 78% respectivamente após 4 horas de irradiação.

No trabalho de Melo (2010), o melhor desempenho foi verificado no experimento envolvendo as seguintes condições: pH 5,0, carga de 0,1% do catalisador, com rotação média.

Já o trabalho de Alves Filho (2013), utilizando a fotocatalise heterogênea com radiação ultravioleta artificial com comprimento de onda de 254 nm, obteve uma remoção de DQO de 62% com efluente do biodiesel.

Ainda se necessita de mais trabalhos sobre fotocatalise solar heterogênea utilizando dióxido de titânio no tratamento de efluentes das indústrias de biodiesel para melhorar a eficiência do processo.

### **2.3 Radiação Solar**

Radiação solar é toda radiação eletromagnética proveniente do Sol que atinge o planeta (QUERINO *et al.*, 2011). O fluxo de radiação solar no topo da atmosfera varia entre os valores de 1350 a 1400 W.m<sup>-2</sup>. O fluxo de radiação solar na superfície é menor quando comparado com o fluxo no topo da atmosfera. Isto acontece porque há uma atenuação da radiação ao passar pela atmosfera, principalmente na presença de nuvens e a turbidez atmosférica, a qual refere-se a algumas situações atmosféricas (excluindo a condição de presença de nebulosidade), que diminuem a transparência da *Stratus* que são muito baixas (1000 a 2000m). Outro fator importante responsável pela diminuição da radiação solar na atmosfera para a onda curta (MOURA, 2007).

O uso direto de radiação solar é altamente atraente para a produção fotoquímica industrial de alguns produtos de química fina. As oportunidades para a indústria são dois: processos químicos solares podem ser utilizados diretamente nos países industrializados onde

há luz solar suficiente disponível, ou eles podem ser exportados para países em processo de industrialização com um bom recurso solar.

A aplicação da radiação ultravioleta UV em esgotos industriais e domésticos tem crescido nos últimos anos devido ao seu grande potencial de desinfecção (PABLOS *et al.*, 2013) e de remoção de compostos orgânicos de efluentes industriais através da oxidação (NASUHOGLU *et al.*, 2011).

O espectro solar é formado predominantemente por radiação ultravioleta (100-400 nm), espectro visível (400-800 nm) e o infravermelho (acima de 8200 nm). A radiação infravermelha(IV) é percebida na forma de calor, radiação visível através de cores que são detectadas pelos olhos, e a radiação ultravioleta (UV) pelas reações fotoquímicas (FLOR *et al.*, 2007).

Na radiação solar, os espectros IV e UV são conhecidos pela sua capacidade de destruir ou inativar células, assim, degrada vários tipos de compostos químicos pelas reações termoquímicas e fotoquímicas, respectivamente (SANTOS, 2010). Por causa dessas propriedades, a radiação UV pode ser utilizada, como componente principal, em pós tratamentos de efluentes (como na lagoa de maturação) de uma unidade de tratamento biológico, por exemplo, ou como tratamento de desinfecção em estações de tratamento de água para abastecimento.

A energia vinda da radiação solar aumenta a medida que o comprimento de onda diminui, portanto, a radiação UV é a mais energética, assim consegue facilmente produzir reações fotoquímicas. A faixa de radiação UV divide-se em: UVA (320 a 400 nm), UVB (280 A 320 nm) e UVC (100 a 280 nm) (FLOR *et al.*, 2007).

Podem ser consideradas também a radiação UV artificial, através de algumas lâmpadas que são usadas para o mesmo fim, tais como: reações fotoquímicas, a desinfecção (inativação de células de microrganismos); isso é possível porque tais lâmpadas emitem radiações com comprimento de ondas que estão dentro das faixas emitidas pela radiação UV (BILOTTA; DANIEL, 2012). Assim, seria possível a substituição da radiação natural vinda do sol, utilizando-se lâmpadas apropriadas. Como por exemplo, em casos de regiões em que não se tem a luz do sol constantemente ou com o tempo necessário para se efetuar tratamento de águas residuárias, seria bastante importante essa substituição.

## 2.4 Fotólise

Chama-se fotólise, foto-dissociação ou ainda foto-decomposição, a dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação eletromagnética. Ambientes aquáticos contaminados com microrganismos patogênicos, hormônios e compostos orgânicos podem ser remediados por fotólise utilizando radiação de comprimento de onda da faixa do ultravioleta (UV) (TAGHIPOUR; SOZZI, 2005). O mecanismo de fotólise envolve o rompimento das ligações de moléculas através de radiação eletromagnética. Por exemplo, se uma radiação de comprimento de onda de 185 nm (radiação VUV, Vacuum Ultra-violet) incide sobre a água, ocorre uma reação de homólise que resulta na formação de radical  $\bullet\text{OH}$ , espécie que oxida substâncias orgânicas a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (HAN *et al.*, 2004).

Existem muitos métodos disponíveis para geração de radicais livres  $\bullet\text{OH}$ . Estes podem ser não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz UV) (MUNTER, 2001). Dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ :

- Fotocatálise homogênea: Soluções homogêneas contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou uma combinação dos dois são submetidos a luz ultravioleta.
- Fotocatálise heterogênea: partículas coloidais de semicondutor, como o  $\text{TiO}_2$ , absorvem a luz ultravioleta gerando o radical  $\bullet\text{OH}$  na interface partícula/solução. Neste caso, a foto excitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como foto receptor.

## 2.5 Fotocatálise Solar Heterogênea

A fotocatálise teve sua gênese em 1972 no trabalho pioneiro de Fujishima e Honda, no qual realizaram um estudo de oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula foto-eletrolítica, gerando como produtos o oxigênio e o hidrogênio. Desde então, muitos estudos foram e estão sendo realizados para elucidar e desenvolver esse processo (BUTH, 2009).

A fotocatálise heterogênea pode ser empregada com radiação ultravioleta artificial ou solar e é baseada na irradiação de um foto catalisador, um semicondutor inorgânico, no qual lacunas são geradas em sua banda de valência (BV) enquanto elétrons são promovidos para a banda de condução (BC), devido à absorção de energia pelos elétrons proveniente do aumento de temperatura, levando à formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação e redução na interface sólido/líquido.

A quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição entre as bandas de valência e de condução é chamada de *band gap*. Neste processo, acontece a formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) de alto poder oxidante que são responsáveis pela degradação de compostos orgânicos.

Na fotocatalise heterogênea o catalisador mais utilizado é o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) devido às suas propriedades, tais como: natureza não tóxica, baixo custo, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH etc. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) continua proporcionando resultados eficientes na oxidação de orgânicos e outros compostos, tais como redução de metais pesados. As vantagens justificam a utilização do  $\text{TiO}_2$  como principal foto catalisador em reações fotocatalíticas que envolvam a remediação de resíduos com alto potencial poluidor, tais como: efluentes provenientes de indústrias têxteis e indústrias de biodiesel.

Os POAs são divididos em processos que contam com a presença de catalisadores em fase diferente do reagente, processos heterogêneos, mais usados, pois são mais facilmente separados dos produtos e dos reagentes restantes, enquanto que os processos que contam com catalisadores e reagentes na mesma fase são os homogêneos (KOTZ; TREICHEL, 1998). Na Tabela 2 é mostrado os principais processos oxidativos avançados (POAs):

**Tabela 2.** Principais processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
UV	US	$\text{TiO}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
VUV	$\text{O}_3$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	
US/UV	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$			
<b>Feixe de Elétrons</b>			

Fonte: (JUNIOR, 2012)

A eficiência dos processos oxidativos avançados processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares (RODRIGUES, 2007). Os potenciais de oxidação das principais espécies podem ser observados na Tabela 3:

**Tabela 3.** Potenciais de Oxidação

<b>ESPÉCIE</b>	<b>E° (V, 25°C)</b>
Flúor (F <sub>2</sub> )	<b>3,03</b>
Radical Hidroxila (OH·)	<b>2,80</b>
Oxigênio Atômico (O <sub>2</sub> )	<b>2,42</b>
Ozônio (O <sub>3</sub> )	<b>2,07</b>
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<b>1,78</b>
Radical Hidroperoxila (HO <sub>2</sub> ·)	<b>1,70</b>
Permanganato de Potássio (KMnO <sub>4</sub> )	<b>1,68</b>
Ácido Hipobromoso (HBrO)	<b>1,59</b>
Dióxido de Cloro	<b>1,57</b>
Ácido Hipocloroso (HClO)	<b>1,49</b>
Ácido Hipoiódoso	<b>1,45</b>
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	<b>1,36</b>
Bromo (Br <sub>2</sub> )	<b>1,09</b>

**Fonte:** (ALVES, 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem mais efetivos e sustentáveis a longo prazo. São tecnologias que geralmente utilizam um forte agente oxidante (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO<sub>2</sub>) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais hidroxilas (OH·), altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Os POAs são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Dentre os processos oxidativos avançados se destaca a fotocatalise heterogênea, que consiste na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, como o dióxido de titânio, por meio de luz UV contida na solar, gerando radicais hidroxilas, responsáveis por oxidar a matéria orgânica. Por meio de uma sequência de reações em cadeia, iniciadas principalmente por radicais livres, tais como radicais hidroxilas e superóxido, o efluente pode ser oxidado até sua mineralização (OLIVEIRA *et al.*, 2012; MACHADO *et al.*, 2012).

Os elétrons foto gerados podem ser transferidos para espéciesceptoras de elétrons como, por exemplo, o oxigênio dissolvido na água, gerando o radical superóxido  $O_2^{\cdot-}$ , ou íons metálicos. Este íon metálico pode ser reduzido a menores estados de valência e serem depositados na superfície do catalisador. O processo de transferência de elétrons será mais eficiente se as espécies (doadoras eceptoras de elétrons) estiverem pré-adsorvidas na superfície (SILVA, 2012).

Ao longo dos últimos anos, a fotocatalise solar heterogênea com  $TiO_2$  como foto catalisador tem recebido considerável atenção para o tratamento de água e de águas residuais (PARSONS, 2004; OPPENLANDER, 2003). O processo pode facilmente descolorir e reduzir consideravelmente a carga orgânica de efluentes têxteis e efluentes semelhantes (Konstantinou e Albanis, 2004; Parsons, 2004). A fotocatalise solar merece uma atenção especial, uma vez que o sol é uma fonte praticamente inesgotável de energia sem nenhum custo (MACHADO *et al.*, 2012).

### 2.5.1 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

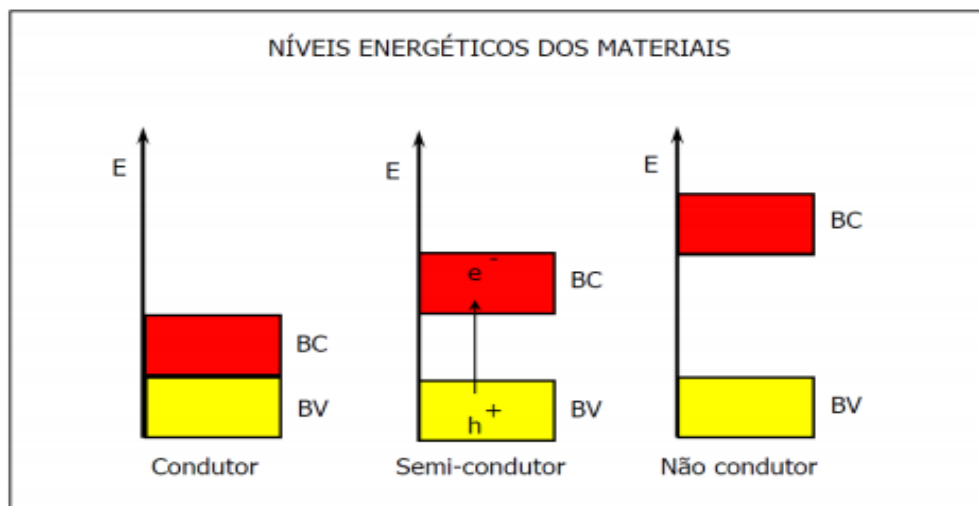
O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente; apresenta insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, e ausência de toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por estas razões o  $TiO_2$  tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: catálise, fotocatalise, foto eletroquímica, sensores e células solares. Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos de material (GONZÁLEZ *et al.*, 2004).

Para uma explicação do processo de degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso através do uso de semicondutores catalíticos, o modelo de *band gap* mostrou-se ser mais útil (HOFFMANN *et al.*, 1995; LINSEBIGLER *et al.*, 1995; MILLS *et al.*, 2004).

A estrutura eletrônica de um sólido qualquer compreende duas regiões energéticas: uma de energia mais baixa chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimentação livre e outra de energia mais alta chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal produzindo atividade semelhante ao de um metal (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 1998).

Ao contrário dos metais (condutores) que possuem um contínuo de estados eletrônicos, os semicondutores possuem uma região energeticamente vazia entre a banda de valência e a banda de condução, porém não grande o suficiente (como no caso dos isolantes) que os elétrons não possam superá-la (Figura 4) (TEIXEIRA; JARDIM, 2002).

Essa região consiste de um nível de energia onde os elétrons não podem residir e, portanto não há níveis energéticos disponíveis para promover a recombinação entre elétron e a lacuna positiva produzidos pela foto ativação do sólido. Essa diferença de energia é chamada de energia de *band-gap* ( $E_{bg}$ ) (MILLS *et al.*, 2004). A energia de *band gap* é a energia necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



**Figura 4.** Níveis energéticos dos diferentes tipos de materiais

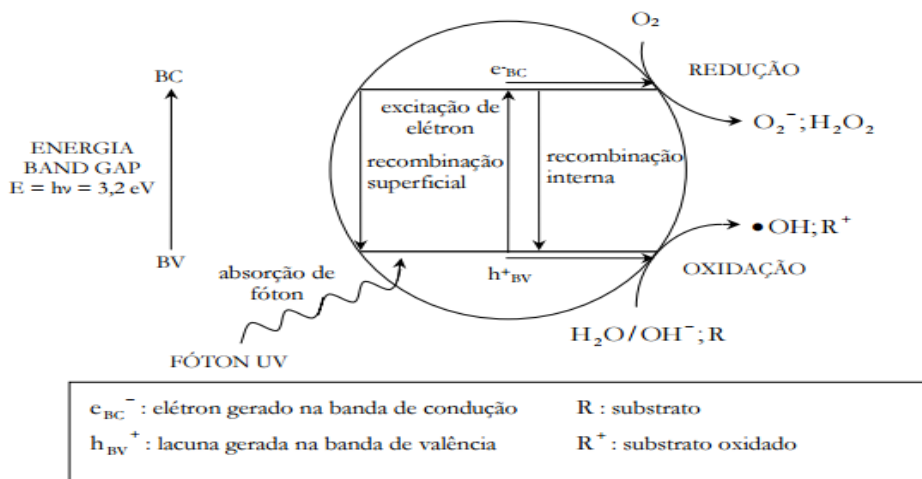
Fonte: (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo amplamente empregado para a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea devido ao seu baixo custo, alta estabilidade contra foto corrosão e baixa reatividade. A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pode ser explicada considerando suas propriedades de semicondutor; quando o óxido recebe radiação de comprimento de onda apropriado, ocorre uma separação de cargas e um elétron é excitado para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência (MALATO *et al.*, 1998).

A lacuna pode gerar radicais  $\bullet\text{OH}$  e oxidar compostos orgânicos adsorvidos na Superfície do óxido. Esta atividade fotocatalítica pode ser utilizada na degradação de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos. Na maioria das pesquisas utiliza-se o foto

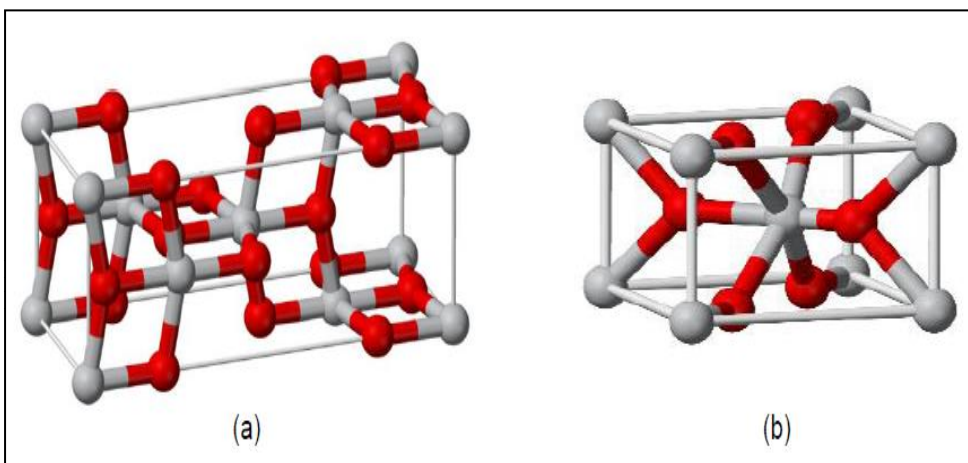
catalisador em suspensão, pois sua elevada área superficial garante uma melhor eficiência (RACHEL; SUBRAHMANYAM; BOULE, 2002).

A representação esquemática da partícula do semiconductor na Figura 5 mostra a absorção de fótons com energia superior à energia de *bande gap* resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência.



**Figura 5.** Mecanismo para a foto ativação do dióxido de titânio ( $TiO_2$ )  
Fonte: (FERREIRA, 2005).

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é encontrado em três fases cristalográficas: anatase, rutilo e brookita. As duas primeiras (Figura 6) podem ser descritas como cadeias de octaedros  $TiO_6$  distorcidos tetragonalmente, onde cada íon  $Ti_{4+}$  está cercado por seis íons  $O_{2-}$  (CHEN; MAO, 2007).



**Figura 6.** Principais estruturas para o  $TiO_2$ : (a) anatase e (b) e rutilo  
Fonte: (SILVA, 2012)

Os cristais das duas estruturas se diferem pelo padrão de montagem das cadeias de octaedros. Na estrutura rutilo, cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos, enquanto que, na estrutura anatase cada octaedro está em contato com oito vizinhos. Além disso, as distâncias Ti-Ti no anatase são maiores, enquanto que as distâncias Ti-O são mais curtas. Estas diferenças nas estruturas de rede causam diferentes estruturas eletrônicas e densidades de massa (SILVA, 2012).

Embora a fase rutilo apresente maior estabilidade térmica, a fase anatase ganhou destaque nos últimos anos devido a sua maior eficiência em processos fotocatalíticos voltados a degradação de poluentes orgânicos ou redução de metais pesados (RONCONI *et al.*, 2008; CARREON *et al.*, 2011).

A razão do melhor desempenho da fase anatase em relação a rutilo em processos fotocatalíticos ainda não está consolidada. No entanto, de acordo com Silva (2012), supõe-se que tal comportamento esteja relacionado com alguns fatores: a) a fase rutilo não ser capaz de adsorver O<sub>2</sub>, que é importante na captura do elétron da banda de condução (BC), reduzindo a taxa de recombinação do par elétron/lacuna; e b) a forma anatase apresenta maior rendimento quântico, o que favorece grande densidade de sítios ativos na superfície.

Apesar da preferência na utilização de materiais que possuam uma quantidade total ou majoritária dos cristais da estrutura anatase, é bastante conhecida e comprovada na literatura a alta foto atividade do TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25 que possui 25% da fase rutilo em sua estrutura (SILVA, 2012).

Devido a isso, Hurum *et al.*, 2003 apud Silva, 2012, propôs um modelo para o entendimento da alta atividade deste foto catalisador em processos envolvendo irradiação na região do visível, utilizando-se a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR). Os resultados encontrado no trabalho sugerem que dentro da fase mista da titânia comercial Degussa P25 há uma morfologia de nanopartículas contendo pequenos cristais de rutilo entrelaçados com cristais anatase.

Segundo Silva (2012) os pontos de transição entre estas duas fases permitem a rápida transferência de elétrons do rutilo para o anatase. Assim, o rutilo atua como uma antena para ampliar a foto atividade na região do visível e o arranjo estrutural dos cristalitos de tamanhos similares do TiO<sub>2</sub> cria "pontos quentes" catalíticos na interface rutilo/anatase.

Além do tipo da fase cristalina, outras propriedades podem conferir ao TiO<sub>2</sub> melhor desempenho em sistemas fotocatalíticos. Dependendo do objetivo da pesquisa, pode-se, de acordo com Silva (2012), desejar a utilização de materiais com funcionalidades específicas adquiridas a partir do método de síntese adequado (distribuição uniforme de tamanho de

partícula, alta área superficial, nanocristalinidade, mesoporosidade, alta capacidade de adsorção) ou por meio de modificações de superfície ou propriedades bulk de materiais pré-existentes (imobilização, dispersão ou impregnação sobre suportes para formar compósitos estáveis, dopagem com metais, quelação superficial, mistura de semicondutores).

A obtenção de materiais nanoestruturados, que são caracterizados por uma estrutura com tamanho e dimensões nanométricas, oferece várias vantagens em relação aos catalisadores comerciais (por exemplo, Degussa P25): a área superficial específica destes materiais e a razão superfície/volume aumentam drasticamente com o decréscimo do tamanho do material resultando em melhores propriedades redutoras dos elétrons foto gerados em meio fotocatalítico (SILVA, 2012).

Alguns metais maximizam a atividade dos catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ . Quando as partículas de  $\text{TiO}_2$  são irradiadas, estes metais modificados fazem as partículas de  $\text{TiO}_2$  funcionar como ânodos transientes. A captura das lacunas ou elétrons pelo íon metálico impede a recombinação  $e^-/h^+$  e ajuda a manter a eletro neutralidade durante o processo fotocatalítico (SILVA, 2012).

Lenzi (2011) adicionaram 2% em massa de Ag numa titânia comercial (marca não especificada) por impregnação e em outra a partir da tentativa de dispersão do metal nos precursores do  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel, sendo ambas calcinadas a duas temperaturas (350 e 500 °C). Os materiais foram testados na redução fotocatalítica do  $\text{Hg}^{+2}$  para  $\text{Hg}^0$  com radiação UV. Foi possível observar que a presença da prata sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  diminuiu a energia de *band gap* e aumentou a taxa de fotoredução em todos os testes realizados na presença do catalisador comercial modificado com o metal.

Byrne e Mazyck 2009, imobilizaram o  $\text{TiO}_2$  em matriz de sílica (denominados de STC) na fotorredução do mercúrio (II) a mercúrio (0). Em suma, os resultados foram equivalentes ou melhores do que os obtidos na presença do catalisador Degussa P25 na mesma reação.

Ku, Lin e Hou, (2011) estudaram o efeito da incorporação de NiO (um semiconductor tipo p) em  $\text{TiO}_2$  por sol-gel na redução fotocatalítica de cromo hexavalente. O fotocatalisador acoplado sintetizado apresentou maior eficiência nas fotoreduções em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro, indicando que a recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados foi retardada pelo campo elétrico interno causado pela região da junção p-n. Observou-se ainda que o acoplamento de NiO afeta no decréscimo do tamanho das partículas, outro fator importante no aumento da eficiência fotocatalítica.

O desenvolvimento de um novo sistema para tratamento de água, foi apresentado por Oliveira (2008), o sistema é constituído por eletrodo de filme poroso  $\text{TiO}_2$  nanocristalino e células solares, que atua na remoção de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida. Especificamente, os objetivos deste projeto incluíram:

- a) A investigação das propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas de eletrodos de filme de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino depositado sobre eletrodos transparentes;
- b) A investigação da degradação de fenol em solução aquosa nas configurações para fotocatalise heterogênea;
- c) A fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida por células solares de  $\text{TiO}_2$ /corante ou células fotovoltaicas de silício.

Inferese-se que a escolha das propriedades finais do catalisador deve estar diretamente relacionada com o sistema fotocatalítico de interesse, já que um conjunto de vários parâmetros reacionais afeta a atividade do fotocatalisador.

## **2.6 Parâmetros utilizados na fotocatalise heterogênea**

No processo de fotocatalise, alguns parâmetros devem ser observados, tais como, oxigênio dissolvido, pH, concentração do contaminante, concentração do catalisador, temperatura etc.

### **2.6.1 Oxigênio dissolvido**

O oxigênio dissolvido é o elemento principal no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais ou os reatores para tratamento biológico de esgotos. Nas águas naturais, o oxigênio é indispensável também para outros seres vivos, especialmente os peixes, onde a maioria das espécies não resiste a concentrações de oxigênio dissolvido na água inferiores a 4,0 mg/L. É, portanto, um parâmetro de extrema relevância na legislação de classificação das águas naturais, bem como na composição de índices de qualidade de águas (IQAs) (PINTO; OLIVEIRA; PEREIRA, 2010).

Com o objetivo de manter o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, o acúmulo de elétrons na banda de condução, que aumenta a recombinação do par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), deve ser evitado na superfície do semicondutor. Então, o oxigênio

age como receptor de elétron gerando íon superóxido, impedindo a recombinação (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

Geralmente o oxigênio é fornecido à reação mediante aeração, que, além de ser fonte econômica de oxigênio, também tem o papel de manter mistura uniforme no reator, quando o catalisador é utilizado na forma de suspensão (GOGATE; PANDIT, 2004).

Segundo Carp *et al.* (2004), na ausência de oxigênio pode haver a formação de hidrocarbonetos como tolueno e benzeno. Logo, um fornecimento contínuo de oxigênio é necessário.

## 2.6.2 pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes para o sucesso do tratamento. O pH do efluente controla o equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e ácido carbônico. Este equilíbrio é importante para a eficiência do tratamento, pois os íons carbonato e bicarbonato são sequestradores de radicais hidroxila, ou seja, são espécies que consomem os radicais livres, resultando em uma diminuição do desempenho do processo.

A reação fotocatalítica pode ocorrer em qualquer pH, porém, dependendo da composição do efluente, ela pode se processar de maneira mais eficiente no pH ácido ou no básico. O melhor desempenho, em determinado pH, pode estar condicionado a uma característica bem particular do  $\text{TiO}_2$ , que em solução apresenta características anfóteras, isto é, possui propriedades ácidas e básicas indiferentes, que favorecem a adsorção do efluente de lavagem de biodiesel sobre a partícula do catalisador (MELO, 2010).

Em meio neutro ou básico, segundo Silva (2012), radicais hidroxila  $\bullet\text{OH}$  são gerados mais facilmente devido a maior presença de íons hidróxido. Assim, é notada o aumento da taxa de fotodegradação nessas condições de pH para a maioria dos corantes AZO catiônicos.

A fotocatalise heterogênea é dependente das propriedades sólido-líquido que, por sua vez, está relacionada com o chamado ponto de carga zero (PZC) do fotocatalisador (ZHAN *et al.*, 1997 apud SILVA, 2012). O PZC do  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) se encontra aproximadamente em pH 6,8 (Poulios, 1999). Assim, a superfície de  $\text{TiO}_2$  P25 é carregada positivamente, em meio ácido (pH < 6,8), enquanto é carregada negativamente sob condições alcalinas (pH > 6,8).

Bekbolet *et al.* (1996), pesquisando o tratamento de chorume por fotocatalise heterogênea com o  $\text{TiO}_2$  imobilizado sobre placa de vidro, verificaram que a melhor taxa de degradação foi observada com o pH 5,0, enquanto que elevados valores de pH (9 a 11), a taxa

de degradação foi muito menor. Para os pesquisadores, a influência do pH está relacionada à concentração de carbono orgânico na solução.

### 2.6.3 Concentração do contaminante

Na fotocatalise heterogênea, a taxa de degradação de substâncias orgânicas segue o comportamento de saturação. Com isso, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do poluente até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial do contaminante, ou seja, a cinética da reação muda de 1º ordem para de ordem zero (OLLIS, 1991 apud BEKBOLET *et al.*, 1996).

Freudenhammer *et al.* (1997) sugerem que para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade. Para obter a máxima taxa de degradação, a concentração inicial de contaminantes deve ser otimizada antes do tratamento fotocatalítico, sempre que possível, sendo muitas vezes necessário recorrer à diluição.

Em baixas concentrações iniciais do poluente, a taxa de degradação aumenta linearmente com a concentração. No entanto, para altas concentrações a taxa de degradação aumenta lentamente com a concentração e, para uma dada intensidade luminosa, até mesmo uma taxa de degradação constante, pode ser observada em função da concentração (CARP, *et al.*, 2004).

A cinética de fotomineralização é dependente da facilidade com o qual o composto é oxidado e de quanto ele consegue adsorver da superfície do catalisador (TiO<sub>2</sub>). Se o contaminante é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada, ele vai agir como um filtro, impedindo assim que a luz atinja a superfície do catalisador. Uma alta concentração inicial renderá uma alta concentração intermediários adsorvidos que vão afetar a taxa de degradação global (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

### 2.6.4 Concentração do catalisador

Existe uma série de fatores que num processo de degradação, o desempenho do catalisador fica dependido. Existe também algumas características dos catalisadores que são consideradas vantajosas: distribuição uniforme do tamanho da partícula, forma esférica da

partícula, alta área superficial específica. A decomposição aumenta geralmente com o teor de catalisador devido ao aumento da área superficial específica disponível para a adsorção e a degradação. Porém, existe um valor ótimo, pois acima desta concentração a opacidade aumenta (devido ao aumento do espalhamento de luz pelas partículas) causando uma redução no espalhamento da luz na solução e diminuição da degradação. Como os radicais OH<sup>-</sup> são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que um aumento da área superficial específica ocasione maior produção de radicais, resultando em taxas de degradação maiores. Isso acontece até um determinado limite, provavelmente porque existe uma área superficial específica ótima que resulta numa remoção dos orgânicos máxima (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 2.6.5 Temperatura

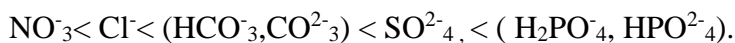
A taxa de oxidação fotocatalítica não é muito afetada por pequenas mudanças de temperatura, esse comportamento é típico de reações iniciadas por adsorção de fótons (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Devido a ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento e a energia de ativação é muito pequena na faixa de temperatura entre 20° C a 80° C (HERRMANN, 1999).

Apesar de a energia de ativação da reação fotocatalítica ser ligeiramente afetada pela temperatura, a reação redox pode ser muito influenciada pela temperatura, influenciando assim tanto o equilíbrio de adsorção, quanto a frequência de colisão entre as moléculas. Logo, o efeito global da temperatura sobre o rendimento fotocatalítico dependerá da importância relativa desses fenômenos (WENHUA et al., 2000).

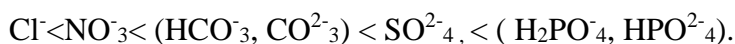
### 2.7 Presença de substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador

A oxidação fotocatalítica pode ser influenciada negativamente pela presença de determinadas espécies inorgânicas no meio reacional como fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos. Tais substâncias são adsorvidas na superfície do TiO<sub>2</sub>, prejudicando sua atividade catalítica (BEKBOLET *et al.*, 1996; CHEN; ZAHRAA; BOUCHY, 1997; NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997; ARANÃ *et al.*, 2002).

Chen, Zahraa, e Bouchy (1997) relataram que os íons inorgânicos inibiram a degradação fotocatalítica do dicloroetano de duas maneiras: A primeira foi pela inibição das reações de fotodegradação na superfície do catalisador. Neste caso, a ordem foi de:



A segunda e mais significativa, foi a afinidade dos íons pelo  $\text{TiO}_2$  e, conseqüentemente, a competição da adsorção do composto a ser degradado. A afinidade dos íons pelo  $\text{TiO}_2$  em ordem crescente foi:



Para Rincón Pulgarin (2004), no processo de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , a presença de íons inorgânicos naturais é mais prejudicial quando o objetivo é a desinfecção do que a degradação da matéria orgânica. Em seus estudos sobre a inativação *E. coli* K12(ATCC 23716) pelo processo de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  determinaram que dentre os íons inorgânicos estudados, os mais prejudiciais foram  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Dois fatores são apontados para tal comportamento: a competição desses íons pelos radicais oxidantes e a elevada adsorção na superfície ativa do catalisador, formando uma camada carregada negativamente que repele as bactérias.

## 2.8 Corantes

Segundo Correia *et al.* (1994), os corantes são geralmente moléculas pequenas compostos de dois grupos: um cromóforo, que é responsável pela cor e um funcional, que une o corante à fibra. Corantes podem ser inorgânicos ou orgânicos, obtidos de fontes naturais ou sintetizados. Corante ou pigmento é toda substância química que absorve luz natural, seletivamente, e a reflete em um determinado comprimento de onda, ou seja, numa cor específica (GALEMBECK *et al.*, 2004).

Conforme Guaratini e Zanoni (2000), corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos (substâncias químicas que estão presentes em pesticidas, inseticidas, defensivos agrícolas e outros produtos artificiais oriundos do mundo moderno), sendo que microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições na presença de ar, mas mesmo sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente. Assim, a necessidade de se obter um processo viável e de alta eficiência para a degradação destes corantes mostra-se essencial.

Segundo GUARATINI e ZANONI (2000) até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e

substâncias extraídas de animais. Mesmo tendo sua origem na Europa desde o século XVI, a indústria de corantes têxteis teve seu primeiro corante sintético descoberto apenas em 1856 na Inglaterra por Perkin. Devido a grande inovação tecnológica tida em torno de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Atualmente a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos.

### 2.8.1 Classificação dos Corantes

Os corantes são classificados por sua estrutura química ou por sua aplicação. Pela estrutura química podem ser classificados como: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina, por aplicação é classificado de acordo com o tipo de fibra a ser tinta (TWARDKUS, 2004). Existem muitos tipos de corantes, os principais classificados pelo modo de fixação são apresentados a seguir (TROTMAN, 1984; ANDRADE FILHO E SANTOS, 1987; GUARATINI E ZANONI, 2000):

*Corantes diretos:* Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose, através de interação de Van de Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corante é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corante. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de descarte.

*Corantes Reativos:* Os corantes deste grupo possuem como característica alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de menor intensidade. A montagem (fixação) se efetua pela adição de um eletrólito.

Os primeiros corantes reativos foram lançados no mercado somente em 1956 pelo fabricante ICI, sendo estes obtidos a partir do Cloreto Cianúrico. Onde os grupos reativos eram os Dicloro triazina e Monocloro triazina. A partir desta descoberta, ocorreu um grande desenvolvimento científico e tecnológico e foram criados inúmeros grupos químicos reativos que possibilitavam ligações mais ou menos estáveis com a celulose. Com o surgimento dos corantes reativos estabeleceu-se um quarto princípio para o tingimento de fibras celulósicas (SALEM, 2000).

*Corantes Azóicos:* São obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento, a partir da aplicação, no material têxtil, de dois compostos, o naftol e uma base. O naftol é um composto aromático insolúvel em água, mas que pela solubilização com hidróxido de sódio, torna-se um naftolato, que monta (fixa) na celulose. Após esta montagem, o material têxtil adquire coloração amarela, que não é sólida à lavagem e luz. A base é um composto químico insolúvel em água, o qual é solubilizado por meio de nitrito de sódio e ácido clorídrico, tornando-se uma base diazotada. Após a obtenção dessa base diazotada, faz-se sua montagem sobre o material têxtil naftolado. A ligação do naftol com a base produz o corante através de um processo que se denomina copulação.

*Corantes diretos ou substantivos:* São corantes solúveis em água. Tingem diretamente as fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através das interações de Van der Waals. O banho aquoso deve ser acrescido de um eletrólito, para aumentar a afinidade pela fibra. A grande vantagem desta classe é o grau de exaustão durante a aplicação.

*Corantes Ácidos:* São solúveis em água. Tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas. O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, cetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

*Corantes a cuba:* Também chamados de corantes à tina e de redução, são insolúveis em água. Através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, se transformam em leuco derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também são utilizados. Como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

*Corantes ao Enxofre:* São insolúveis em água. São aplicados após solubilização com sulfureto de sódio. Após a montagem são oxidados convertendo-se nos corantes insolúveis

originais. São ideais para fibras celulósicas na obtenção de cores intensas (castanho, azul marinho, preto).

*Corantes dispersos:* Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o substrato têxtil. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes.

*Corante Pré-Metalizados:* Tingem principalmente fibras protéicas e poliamida. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

*Corantes Branqueadores:* São também chamados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. São aplicados para diminuir a aparência amarelada das fibras.

### 2.8.2 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante básico e pertence à classe das fenotiazina (Schiavo et al., 2000 apud Poggere, 2011), é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2007). É comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons (FABRICIO et al. 2009). De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), corantes básicos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução, por isso, refere-se a eles como corantes catiônicos.

Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são usados em medicamentos como anti-sépticos (HUNGER, 2003). De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (2014), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

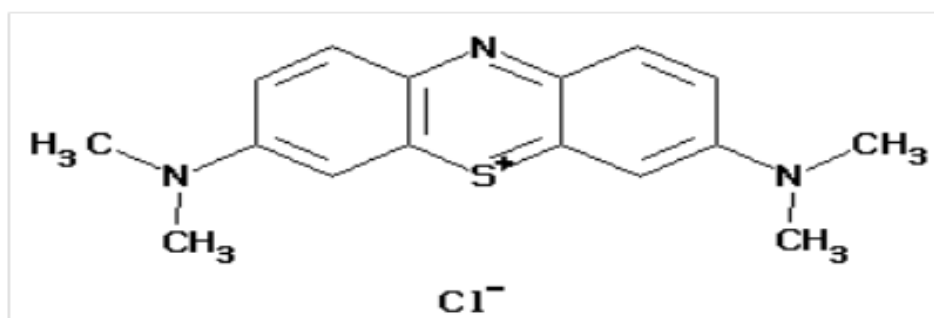
De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), corantes básicos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução, por isso, refere-se a eles como corantes catiônicos. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são usados em medicamentos como anti-sépticos (HUNGER, 2003). De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (2014), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e

óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

Segundo Fabrício *et al.* (2009) o corante azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados como anti-sépticos. O azul de metileno apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em anti-histamínicos e antipsicóticos (SILVA, 2012).

Por todas as características apresentadas, o azul de metileno torna-se um resíduo difícil de ser tratado e, sendo catiônico, tem alta reatividade e capacidade de reagir com praticamente qualquer substrato.

Além disso, durante as sínteses e usos de corantes orgânicos (azul de metileno por exemplo), ao menos 4% da produção de corantes é perdida nos efluentes industriais por ano (PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. U. V, 2006). A Figura 7 ilustra a estrutura molecular do corante azul de metileno.



**Figura 7.** Estrutura molecular do corante azul de metileno

**Fonte:** (MERK, 2011)

O número de trabalhos publicados estudando a fotocatalise solar heterogênea utilizando dióxido de titânio na descoloração do azul de metileno é pequeno. Observou-se que as publicações na área são fragmentadas. No trabalho de Silva (2012), o objetivo foi avaliar a atividade fotocatalítica de amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método Pechini nas reações de fotodegradação do corante alaranjado de metila e fotorredução do mercúrio utilizando o dióxido de titânio.

Estudos de Bergamini (2007) objetivou avaliar a degradação fotocatalítica de dois efluentes de indústria têxtil simulados em laboratório, utilizando-se dióxido de titânio como

fotocatalisador e irradiação UV. Os efluentes foram constituídos de corantes ácidos (efluente I) e reativos (efluente II), além de outros produtos químicos utilizados no tingimento com os respectivos corantes.

### 2.8.3 Cor

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. Em geral, a cor das águas é classificada em cor verdadeira ou cor aparente (APHA, 1995). A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de turbidez ou sólidos suspensos. Entretanto, para a medida de cor verdadeira, é necessário realizar a remoção do material suspenso.

As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (KAO *et al.*, 2001).

A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES *et al.*, 1999). Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) devido à grande exigência do mercado, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Este grande número de corantes é justificado pela diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas, e principalmente devido à grande demanda de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade às fibras.

Existem métodos analíticos diferentes para mensurar a cor de águas e efluentes. Métodos visuais e espectrofotométricos podem ser empregados. A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de 10 comparação com padrões de platina-cobalto,

metodologia válida para águas de coloração próxima à natural. Entretanto os efluentes de processos de tingimento apresentam uma variedade de colorações que dependem do tipo de corante aplicado, tornando a metodologia tradicional não é apropriada (AWWA, 1995).

Para a quantificação da eficiência dos tratamentos pesquisados, quando se trata de redução de cor, costuma se utilizar a análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada (MARMAGNE, 1996).

Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer, como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-800nm) mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos químicos. A redução de cor obtida pelos processos de tratamento por ser determinada por comparação com a amostra não tratada (KAMMRADT, 2004).

Segundo Gogate e Pandit (2004) a dosagem e o tipo de oxidante, concentração inicial do corante, intensidade de radiação e tempo de contato como sendo os principais fatores que influenciam a redução de cor.

A descoloração consiste no parâmetro mais utilizado para o monitoramento do processo de foto decomposição de corantes industriais (GUO *et al.*, 2001; SELVIN *et al.*, 2010; JADHAV *et al.*, 2011), porém ela está associada apenas à ruptura do grupo AZO (-N=N), ou seja, a completa descoloração do corante não garante o seu descarte aceitável em afluentes aquáticos.

De acordo com a literatura, a taxa de degradação do corante (trifenilmetano) aumenta com o aumento de concentração até um determinado nível, quando exhibe um comportamento de saturação (SAQUIB; MUNEER, 2003).

A taxa de degradação é relacionada com a probabilidade de formação de radicais  $\text{OH}\cdot$  na superfície do catalisador, que por sua vez estarão disponíveis para a reação com as moléculas do corante. A fotodegradação é favorecida com o aumento da concentração inicial do corante, pois, um maior número de moléculas estarão disponíveis para que haja a reação com as espécies oxidantes (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004). Porém, a eficiência da degradação pode diminuir após o gradual aumento da concentração do corante. Isso pode ser explicado por três motivos:

- a) O excedente número de moléculas do corante por unidade de sítios ativos, opondo-se ao comportamento discutido anteriormente;

- b) A absorção de uma quantidade significativa de radiação pelas moléculas do corante, evitando que as espécies oxidantes sejam formadas na superfície do catalisador (GRZECHULSKA; MORAWSKI, 2002);
- c) Uma maior concentração inicial produzirá maior concentração de espécies intermediárias adsorvidas, que afetarão a velocidade global da reação.

O efeito da quantidade de  $\text{TiO}_2$  também está relacionado com a disponibilidade de sítios catalíticos da superfície do material por moléculas do corante. Ou seja, o aumento da concentração de catalisador dispõe ao meio um maior número de sítios ativos para a formação das espécies oxidantes e sua conseqüente reação com a molécula do substrato.

Uma quantidade ótima em geral é obtida, pois com o uso de altas dosagens do catalisador em suspensão, a opacidade da solução aumenta, devido ao espalhamento da luz, causando a redução da penetração da luz na solução. O aumento da concentração de catalisador no meio fotocatalítico também pode aumentar os efeitos de aglomeração e sedimentação das partículas de  $\text{TiO}_2$  (SO *et al.*, 2002).

#### 2.8.4 Padrões de lançamento

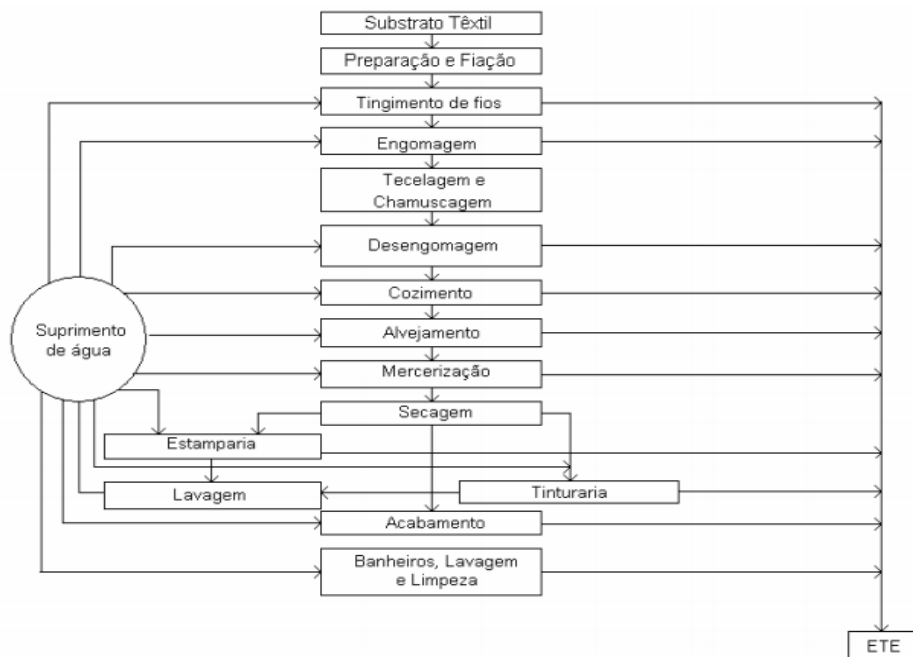
A Resolução CONAMA n° 357 DE 17 de Março de 2005 menciona que não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Já a resolução do CONAMA n° 430/2011 que complementa e altera a Resolução n° 357/2005, estabelecendo os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto estabelece que é vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), observada a legislação em vigor.

### **2.9 Geração e Tratamento de efluentes da Indústria têxtil**

A indústria têxtil representa um extraordinário valor econômico-social, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. No Brasil, por exemplo, há cerca de 5000 indústrias têxteis, assim distribuídas: 11% de grande porte; 21% de pequeno; e 68% como micro-empresas. Situa-se, na economia brasileira, dentre 24 setores de atividades industriais, no quinto lugar em empregos diretos, e no sexto em faturamento (Conchon, 1999).

A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil. A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos contém impurezas inerentes à matéria-prima, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A quantidade e a qualidade da carga poluidora se encontra intimamente relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus (TWARDKUS, 2004).

A utilização da água dentro de uma indústria têxtil, mais especificamente no beneficiamento, ocorre basicamente em todas as etapas, de modo direto nos processos de lavagem, tingimento e amaciamento, e de modo indireto para realizar aquecimento ou resfriamento nos processos do beneficiamento (TWARDKUS, 2004). Na Figura 8 é apresentado um fluxograma do processo produtivo têxtil destacando-se as etapas onde ocorre o consumo de água e geração de efluentes aquosos:



**Figura 8.** Fluxograma das etapas do processo produtivo têxtil  
**Fonte:** (BRAILE e CAVALCANTI, 1993)

A indústria têxtil, especialmente o setor de beneficiamento, é responsável pela poluição, principalmente dos corpos de água, das regiões em que atua. Atualmente, as indústrias utilizam sistemas de gestão ambiental para aumentar a sua produtividade, seja na eficiência das máquinas, na redução dos custos ou agregando alguma característica ao produto

final, que possa valorizá-lo no mercado, gerando a menor quantidade de resíduos possível (Pitoli, 2000; Tralli, 2000).

Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e geralmente não biodegradáveis e resistentes à destruição por métodos de tratamento físico-químico. A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve ao alto conteúdo de corantes, surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas (Ledakowicz e Gonera, 1999).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azo-corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ; ZAMORA, 2002).

A etapa de tingimento é uma das mais importantes dentro do processo produtivo têxtil. Para atender a demanda, são disponibilizados mais de 10.000 corantes, pigmentos e branqueadores ópticos (SILVA, 2012). Dos corantes disponíveis no mercado, aproximadamente 50-70% são compostos do tipo azo, que possuem uma ou mais ligações -N=N- em sua estrutura (VANDEVIVERI *et al.*, 1998 apud SILVA, 2012).

Muitos desses corantes possuem efeito cancerígeno e são poluentes de alto impacto ambiental. A contaminação se dá principalmente devido à perda de cerca de 10-30% do corante que não se fixa nas fibras durante o processo de tingimento sendo descartado como efluente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Devido a isso, a sua remoção tem sido uma questão de considerável interesse.

Segundo Martins (1997), nas operações de tingimento, a poluição é devida principalmente às perdas de corantes e de produtos auxiliares (sais, ácidos, etc.), dependendo da taxa de esgotamento do banho e da massa de tecido tingido por volume de banho, que pode variar de 1:5 a 1:50. As perdas vêm dos banhos parcialmente esgotados e dos corantes não fixados nas fibras, que saem por lavagem e rinçagem após o tingimento. A poluição, devido ao tingimento, representa 30 a 40 % do conjunto da poluição orgânica de uma indústria de beneficiamento têxtil.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis (KUNZ; ZAMORA, 2002).

De acordo com MORAN *et al.* (1997) e TALARPOSHTI *et al.* (2001), as indústrias têxteis possuem uma das mais altas cargas poluidoras em seu efluente, devido às variações em seus processos e produtos utilizados torna seus efluentes um composto complexo.

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (AL-DEGS, 2000).

As técnicas de remoção tradicionalmente utilizadas envolvem, principalmente, processos físicos (adsorção em carvão ativado, ultra filtração, osmose reversa, coagulação química, etc) (GALINDO *et al.*, 2001). No entanto, essas técnicas propiciam apenas transferência de fase, ou seja, não destroem o poluente, o que causa poluição secundária e necessidade de regeneração do material adsorvente.

Em função destes inconvenientes, existe uma certa preferência pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse. Dentro do contexto dos processos destrutivos, cabe aos processos biológicos um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala.

Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (BITTON, 1994). Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo. Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento. Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área de pesquisa.

## **2.10 Últimos avanços no tratamento de efluentes têxteis**

### 2.10.1 Tratamento com ozônio

De acordo com Masten (1994) e Kuns (1999), o ozônio, a forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares. O ozônio é um agente oxidante poderoso ( $E_0 = 2,08 \text{ V}$ ) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como por exemplo  $\text{H}_2 \text{O}_2$  ( $E_0 = 1,78 \text{ V}$ ) permitindo com que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos.

A ozonização é uma técnica que tem sido sugerida na literatura recente, como uma potencial alternativa para a descoloração. Oferece eficiência satisfatória, apresentando um efluente com pouca cor, baixa DQO, e adequado para ser lançado ao meio ambiente ou retornar ao processo. A remoção da cor de águas altamente coloridas varia em função da dosagem de ozônio e da quantidade de material colorido (corantes).

O ozônio é muito efetivo na descoloração de efluentes têxteis porque ele ataca as duplas ligações dos corantes, que estão associadas à cor. O pH e a condutividade praticamente permanecem constantes, enquanto a cor diminui gradualmente durante a ozonização. A remoção da cor pela ozonização é efetiva e razoavelmente rápida. A classe do corante é bastante significativa na determinação do comportamento dos corantes (HASSEMER; SENS, 2012).

A ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, e depois para a descoloração. O pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando-os em degradáveis. Embora muitos trabalhos tenham sido feitos com a oxidação pelo ozônio, bem pouco se sabe sobre a cinética da ozonização e seus produtos da reação com os corantes (LIAKOU *et al.*, 1997).

A adição de um oxidante forte como o ozônio, no efluente têxtil, altera a natureza ou a quantidade de cargas na superfície das partículas, facilitando a coagulação/floculação. De acordo com o pH, pode ocorrer a formação de precipitados metálicos, que são removidos por sedimentação ou filtração. O aumento de grupos carboxílicos e fenólicos decorrentes da ozonização auxiliam a adsorção de compostos orgânicos e hidróxidos metálicos pelos flocos, melhorando a coagulação/floculação (HASSEMER; SENS, 2012).

Lin e Lin (1993) estudaram o tratamento de efluentes têxteis por ozonização e coagulação química, divididos em três tipos, de intensidade baixa, média e alta. Os resultados mostraram que a ozonização é altamente efetiva na remoção de cor destes efluentes. Para o efluente com baixa intensidade de cor, a ozonização foi suficiente na eliminação total da cor e redução da turbidez. Porém, para os efluentes com média e alta intensidade, a ozonização

eliminou totalmente a cor, mas não reduziu a turbidez. Lin e Liu (1994) estudaram a utilização de um processo contínuo de ozonização e coagulação química nos efluentes têxteis de várias plantas de tingimento e acabamento em um reator multicâmara. Esse tratamento combinado foi muito eficiente na descoloração do efluente têxtil e na redução de 66% do conteúdo de DQO.

### 2.10.2 Biodegradação

A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, sabe-se que isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente. Recentemente, pesquisadores tem aumentado o interesse no versátil fungo de decomposição branca *Phanerochaete chrysosporium*, que tem a capacidade de mineralizar, além da lignina, pelo menos parcialmente e em alguns casos completamente, uma variedade de poluentes resistentes a degradação (PASZCZYNSKI, *et al.*, 1999).

Especialmente para efluentes têxteis, alguns estudos tem sido realizados explorando sua capacidade de degradar e mineralizar corantes. Spadaro e Gold (1992) demonstraram que *P. chrysosporium* foi capaz de mineralizar alguns azocorantes, sendo a capacidade de descoloração diretamente relacionada com a natureza dos grupos substituintes dos anéis aromáticos. Kirby (1995) estudando a capacidade de descoloração deste fungo frente a uma amostra de efluente simulada em laboratório, observou a descoloração total deste após 7 dias de tratamento. Couto et al (2000) também observaram uma excelente eficiência no tratamento de uma amostra contendo o corante Poli R-478, alcançando descolorações superiores a 95 % após o tratamento com o fungo *P. chrysosporium*.

A utilização de bactérias, como *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp* tem sido reportadas na degradação de corantes. Estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem reductiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado a enzima azoreductase. Outra alternativa recente para o tratamento de efluentes e compostos resistentes à degradação refere-se ao uso de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias. Estes compostos, denominados sideróforos, apresentam uma alta afinidade por metais, principalmente ferro, formando complexos de alta estabilidade. A função biológica dos

sideróforos é sequestrar ferro em ambientes com deficiência deste (MACHUCA; AOYAMA; DURAN, 1999).

### 2.10.3 Processos físicos

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis, a adsorção com carvão ativado recebe destaque. O carvão ativado é o adsorvente mais usado no tratamento de águas, sendo utilizado sob a forma de granulado ou pó. A sua principal tarefa é remover compostos orgânicos dissolvidos, para além de remover uma grande diversidade de poluentes, sobretudo substâncias apolares. Tem uma considerável eficácia na remoção da cor de efluentes contendo corantes reativos, básicos, azóicos, metalizados e em efluentes domésticos e industriais (FERNANDES *et al.*, 2010).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, onde o material inicial a ser adsorvido é o adsorbato e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (BARROS, 2004). No processo de adsorção de corantes as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

O estudo de alguns adsorventes, tais como oriundos da biomassa, estão sendo estudados recentemente. No trabalho de Nunes (2014), foi possível produzir adsorventes alternativos, na forma de biossorventes e carvão ativado, a partir da casca de amendoim, com características adequadas para aplicação na remoção de corantes orgânicos catiônicos presentes em efluentes industriais. Os adsorventes produzidos apresentaram potencial para remoção do corante violeta cristal em meio aquoso. A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h.

As tecnologias de membranas como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF) tornaram-se atrativas para o tratamento de efluentes e corantes têxteis pelo fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial. Porém, de acordo com Sales *et al.* (2003), a microfiltração envolve discussões devido à incompatibilidade com vários materiais, o que eleva os custos operacionais e diminui a agilidade de execução. Além disso, todos os processos citados acima correspondem a sistemas não-destrutivos, ou seja, só ocorre a transferência de fase dos poluentes e, com isso, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho consiste em duas etapas para o estudo da fotocatalise solar heterogênea para o tratamento de efluentes industriais: A primeira etapa trata da avaliação do processo na degradação de corantes em fase aquosa, mais especificamente o azul de metileno.

A segunda etapa é a avaliação do processo no tratamento de efluentes líquidos de uma usina de biodiesel. Sendo assim, este item será subdividido para melhor entendimento.

#### 3.1 Azul de Metileno

As soluções foram preparadas no laboratório utilizando o corante azul de metileno (marca Synth). As variáveis interferentes no processo foram avaliadas, tais como: concentração do corante sintético, pH, concentração do catalisador e tempo de reação, além do acompanhamento da radiação solar nos dias dos experimentos.

##### 3.1.1 Concentração do corante sintético

Para as análises da concentração do corante, foi utilizado o espectrofotômetro Quimis, modelo Q798DRM no comprimento de onda de 664 nm. Foi realizado uma curva de calibração no espectrofotômetro com as concentrações de azul de metileno de até 10 mg.L<sup>-1</sup>.

O efeito da concentração do corante no experimento foi avaliado variando-se as concentrações do corante sintético: 10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup>, 30 mg.L<sup>-1</sup>, 40 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup> e 100 mg.L<sup>-1</sup>, considerando como variável constante neste experimento o pH e a concentração do catalisador.

Foi utilizada a metodologia C/C<sub>0</sub> (sendo C<sub>0</sub> a concentração inicial e C a concentração instantânea do corante) para a avaliação da descoloração do azul de metileno. Nos experimentos foi fixada a concentração do azul de metileno de 50 mg.L<sup>-1</sup> ao se avaliar as outras variáveis do processo, uma vez que em algumas concentrações abaixo de 50 mg.L<sup>-1</sup>, obteve-se remoção de 100% na descoloração, o que impossibilitaria o conhecimento do melhor pH nos experimentos, caso fosse escolhidas tais concentrações.

### 3.1.2 pH

Para verificar o efeito do pH, os experimentos foram realizados em diferentes valores que variaram entre 2 e 12 em cada amostra. Antes do início dos testes de fotocatalise, o pH das amostras foram aferidos aos valores pré estabelecidos com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,1 N. Para verificar o efeito do pH nos experimentos, a concentração do dióxido de titânio e a concentração do corante foram constantes.

### 3.1.3 Concentração do catalisador

O catalisador utilizado foi o P25, Degussa (TiO<sub>2</sub>, anatase). As concentrações do catalisador nos experimentos foram de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 g.L<sup>-1</sup> respectivamente em cada amostra. Para verificar o efeito do pH nos experimentos, a concentração do dióxido de titânio constante em todas as amostras foi de 0,5 g.L<sup>-1</sup> considerado a concentração que apresentou o melhor resultado junto com a concentração de 0,6 g.L<sup>-1</sup> no experimento, e de acordo com o trabalho de Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2006). Para verificar o efeito da concentração do catalisador nos experimentos, o pH e a concentração do corante nas amostras foram constantes.

### 3.1.4 Tempo de reação e Radiação solar

Os experimentos foram realizados durante 4 horas com exposição ao sol no intervalo das 10:00 h até as 14:00 h, que é o período considerado de maior intensidade de radiação na localidade. Os dados de radiação solar foram obtidos do monitoramento pela estação meteorológica automática localizada na cidade de João Pessoa (Paraíba) e disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

### 3.1.5 Testes de Fotocatalise

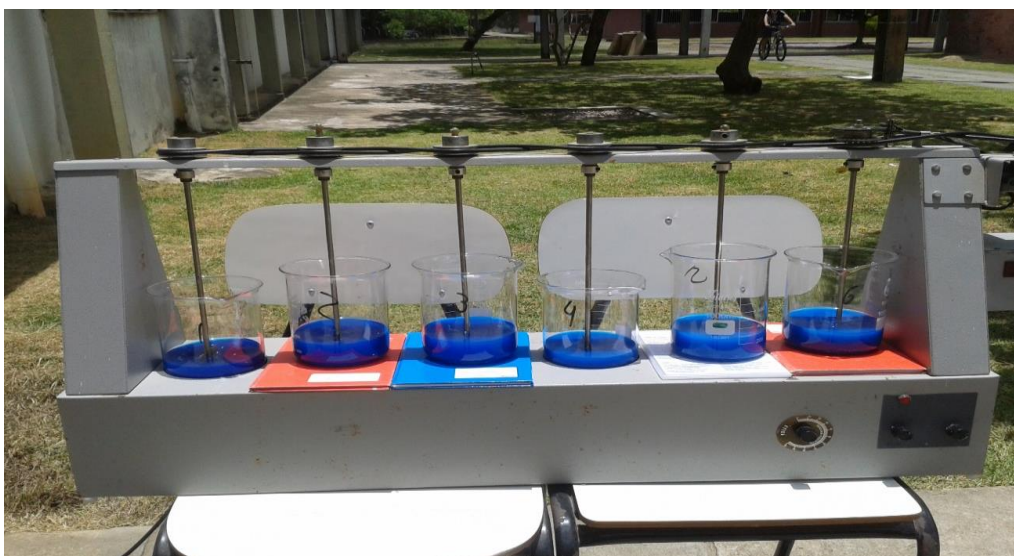
Os testes de fotocatalise foram realizados utilizando um *Jartest* com capacidade para 6 amostras com agitação máxima de 130 rpm, medidos com um tacômetro. Após a adição do catalisador, cujas concentrações foram de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 g.L<sup>-1</sup> respectivamente em cada amostra, as amostras foram mantidas no escuro nos primeiros 30 minutos sob agitação máxima para garantir o equilíbrio e em seguida, logo depois de realizar a análise das

concentrações iniciais do corante após o período que ficaram mantidas no escuro, foram submetidas à radiação solar durante quatro horas no intervalo das 10:00 h até as 14:00 h, que é o período considerado de maior intensidade de radiação na localidade.

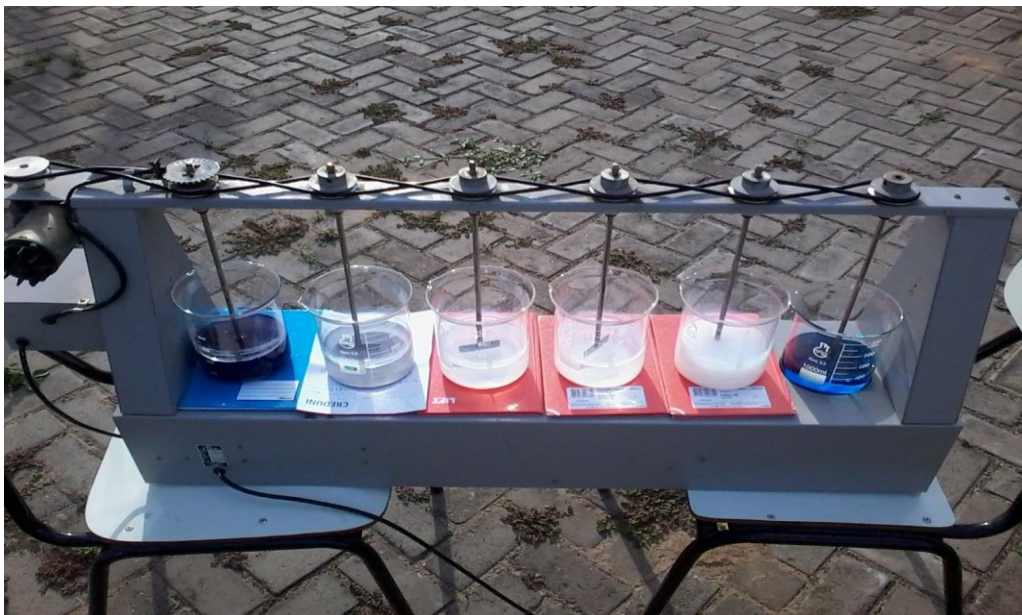
As amostras foram coletadas em intervalos de tempo de 60 minutos e centrifugadas a uma rotação de 3600 rpm para a separação do catalisador da amostra para posterior avaliação da concentração do corante através da leitura da absorbância das amostras no espectrofotômetro e posteriormente calculado os valores das concentrações do corante na curva de calibração. Para isso, antes das leituras das absorbâncias, foi realizado uma diluição nas amostras com concentrações maiores que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para que os valores das absorbâncias estivessem dentro da curva de calibração, com o intuito de evitar erro no cálculo dos resultados.

Com isso, foi verificado a amostra que apresentou a melhor remoção da cor do azul de metileno, em termos percentuais, em relação a concentração inicial do corante, além da porcentagem de degradação de todas as amostras no experimento.

Foi utilizado também uma amostra branco utilizando o processo de fotólise, ou seja, sem a utilização do catalisador para a verificação da eficiência de remoção somente com a exposição à radiação solar no período de tempo avaliado. O volume das amostras utilizadas nos testes foram de 300 mL. Nas Figuras 9 e 10 pode ser observado alguns experimentos realizados com o corante azul de metileno.



**Figura 9.** Experimento de fotocatalise do corante azul de metileno (logo ao iniciar aos testes)



**Figura 10.** Experimento de fotocatalise do corante azul de metileno (após 4 h de exposição ao Sol).

### 3.2 Efluente do biodiesel

As amostras do efluente do biodiesel foram coletadas na Usina de Biodiesel da Petrobrás em Quixadá-CE e armazenadas em bombonas de 50 litros no Centro de Energias Renováveis(CEAR) da UFPB. O efluente coletado foi o efluente líquido bruto do refino do óleo para a produção do biodiesel.

Para os experimentos foi avaliado o parâmetro a seguir conforme metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999):

- **DQO** (demanda química de oxigênio) - mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos que existam em uma amostra líquida. Se expressa em  $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ .

O método que foi utilizado nas análises de DQO nos experimentos é o de refluxação fechada da digestão de pequenas amostras. Foram medidos os seguintes parâmetros do efluente bruto e seus respectivos valores:  $\text{pH} = 0,52$ ;  $\text{DQO} = \text{O resultado teve variações entre } 1746,67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ e } 3256,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cloretos} = 16.880 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{Condutividade Elétrica} = 16930 \text{ }\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

As análises de DQO foram realizadas utilizando os materiais e equipamentos do laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ), no Laboratório de Cromatografia e

Quimiometria Aplicada (LACQUA) e no Laboratório de Saneamento (LABSAN), todos na Universidade Federal da Paraíba.

### 3.2.1 Testes de Fotocatálise

Nos testes de fotocatalise, as variáveis interferentes no processo foram avaliadas, tais como:

- pH;
- Concentração do catalisador;
- Tempo de reação.

Os experimentos foram realizados em um *jartest* (Figura 11) com capacidade para 6 amostras. O volume de cada experimento foi de 300 mL e um tempo mínimo de 4 horas de exposição ao sol, que foi no intervalo entre 10:00 h até as 14:00 hs, considerado o intervalo de maior incidência de radiação solar.



**Figura 11.** Experimento de fotocatalise com o efluente do biodiesel

Inicialmente as amostras foram filtradas com papel filtro da marca Unifil (diâmetro de 24 cm) para a remoção dos sólidos na amostra. Logo em seguida, o pH das amostras foram ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos a 1 N, para os

valores 3, 4, 5, 6, 7 e na amostra bruta, que vai ser utilizada na fotólise, o pH foi corrigido para 7,0. Em cada experimento, com os valores de pH acima mencionados já corrigidos, a concentração de catalisador em cada amostra foi ajustada para valores de: 0,1; 0,3, 0,5, 0,7, e 0,9 g.L<sup>-1</sup>. Logo, foram realizados 5 experimentos com cada concentração de catalisador acima constante em cada experimento.

Após o início dos testes, as amostras foram coletadas nos intervalos pré-determinados de 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos respectivamente, e centrifugadas a uma rotação de 6000 rpm para a separação do catalisador da amostra e logo em seguida foram realizadas as análises da DQO das amostras e comparados com o resultado inicial das análises de DQO da amostra bruta. Com isso, foi verificado a amostra que apresentou a melhor remoção da DQO, em termos percentuais, em relação a DQO inicial do efluente, além da porcentagem de remoção da DQO de todas as amostras no experimento.

Uma vez conhecido os resultados da DQO das amostras, os resultados foram apresentados em gráficos considerando a porcentagem de remoção de DQO nos experimentos considerando a metodologia  $C/C_0$  (sendo  $C_0$  a concentração inicial e  $C$  a concentração instantânea do corante).

Os dados de radiação solar foram obtidos do monitoramento pela estação meteorológica automática localizada na cidade de João Pessoa (Paraíba) e disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Azul de Metileno

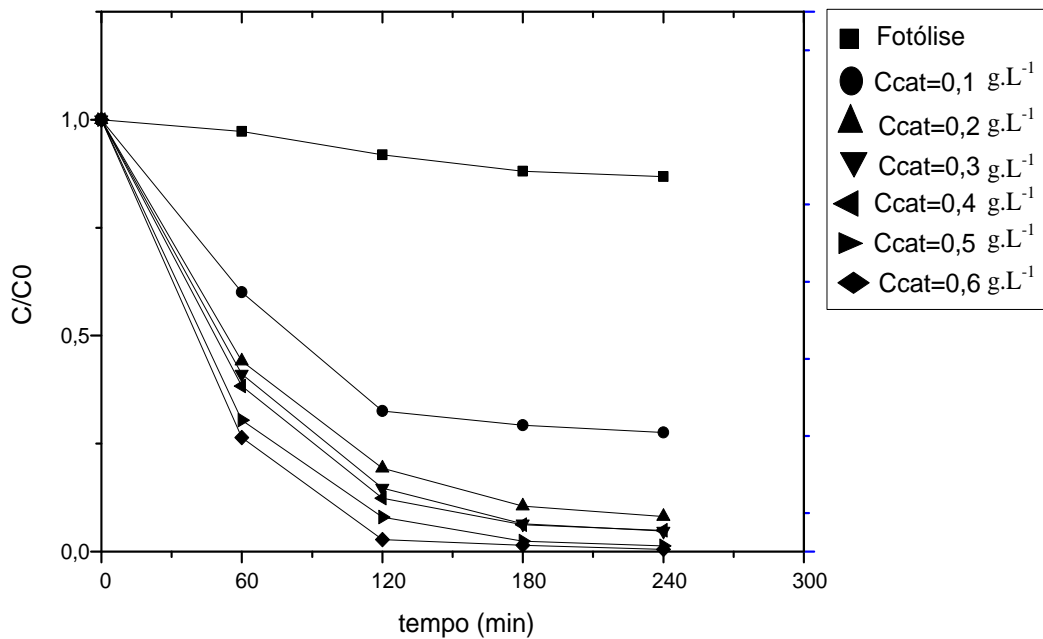
#### 4.1.1 Efeito da Concentração de Catalisador

Na Figura 12 observa-se a degradação do azul de metileno ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em diferentes concentrações do dióxido de titânio e pH inicial de 5,74 e ao longo do processo durante quatro horas nos experimentos, que foram realizados em duplicata. Verifica-se que a eficiência de 99,49% na remoção do corante ocorreu para a concentração de  $\text{TiO}_2$  de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ , no intervalo de duas horas após iniciado o experimento, tendo em vista que nas demais duas horas, a porcentagem de remoção permaneceu praticamente constante. Na Tabela 4 pode ser observado as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 4:** Melhores condições favoráveis utilizando  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração de azul de metileno

Parâmetros	Valores	Eficiência de Descoloração
pH	5,74	99,49%
Concentração do catalisador	$0,6 \text{ g.L}^{-1}$	99,49%
Concentração inicial do corante	$50 \text{ mg.L}^{-1}$	99,49%
Tempo de reação	4 horas	99,49%

A amostra branco (fotólise), sem a presença do catalisador, apresentou remoção da cor (13,15%) quando exposto à radiação solar. A concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  do catalisador também apresentou valores muito próximos (98,67%) aos obtidos na concentração de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ . As médias da radiação solar durante o período do experimento foram de  $894,27 \text{ W.m}^{-2}$ . A amostra 2 apresentou a menor eficiência de remoção da cor durante o experimento, cuja concentração inicial do catalisador foi de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ , obtendo-se o resultado de 72,42% de remoção.



**Figura 12.** Descoloração de azul de metileno ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em diferentes concentrações do catalisador

Segundo Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2006), utilizando efluente têxtil e irradiação artificial proveniente de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W ( $256 \text{ W/m}^2$ ), foi capaz de reduzir completamente a cor do efluente, como também reduziu a Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em torno de 40 a 90%, nas condições de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de dióxido de titânio e  $\text{pH} = 3,0$ . A melhor eficiência de remoção da cor foi para a concentração do dióxido de titânio de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ . Para as concentrações acima de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  utilizadas nos experimentos, a degradação praticamente permaneceu a mesma, atingindo um limite. O grau de conversão dependeu das condições de operação empregadas, tais como o tipo e concentração do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{pH}$ .

No presente experimento utilizou-se também como melhor concentração do dióxido de titânio de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e conseqüentemente obteve-se 98,67% de descoloração em  $\text{pH}$  ácido, semelhante ao trabalho de Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2006).

#### 4.1.2 Efeito da Concentração do Azul de Metileno

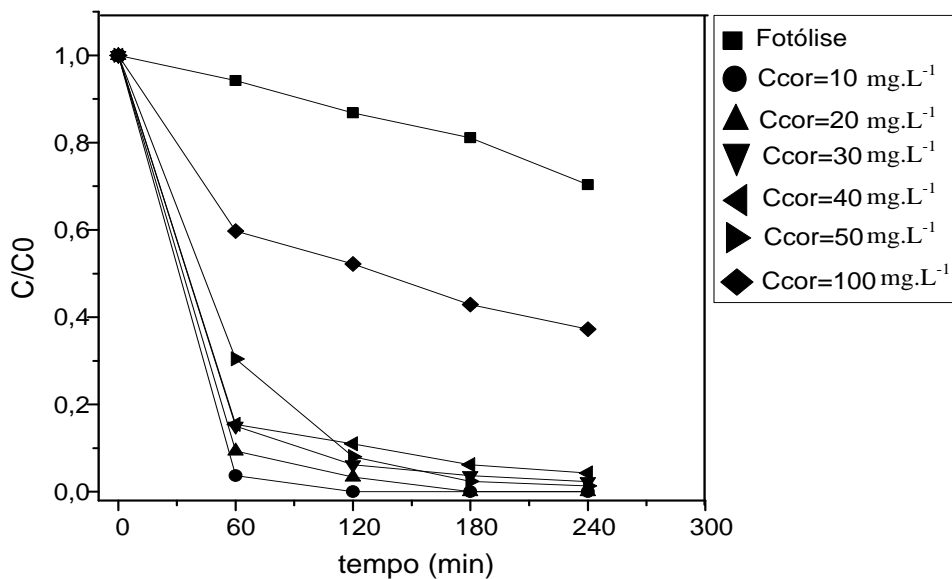
Na Figura 13 observa-se a redução na cor de azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador e  $\text{pH}$  inicial de 5,81, cujos experimentos realizados em duplicata. Foi verificado que para a concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  do

corante sintético, foi obtido como resultado na remoção da cor de 98,67%. Na Tabela 5 pode ser observado as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 5:** Melhores condições favoráveis utilizando 0,5 g.L<sup>-1</sup> de concentração do catalisador

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Eficiência de Descoloração</b>
<b>pH</b>	5,81	98,67%
<b>Concentração do catalisador</b>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	98,67%
<b>Concentração inicial do corante</b>	50 mg.L <sup>-1</sup>	98,67%
<b>Tempo de reação</b>	4 horas	98,67%

Foi verificado também as melhores eficiências de remoção no intervalo das primeiras duas horas do experimento, pois nas últimas duas horas, a porcentagem de remoção permaneceu praticamente constante para as concentrações do corante de até 50 mg.L<sup>-1</sup>. A amostra que apresentou menor eficiência de remoção da cor, de acordo com as condições pré estabelecidas, foi a amostra com a concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>, cuja eficiência de remoção foi de 62,71%. A baixa eficiência em relação as outras amostras do experimento, foi provavelmente devido a concentração ter sido acima de 50 mg.L<sup>-1</sup>, pois segundo Kuo e Ho (2001), com o aumento da concentração de azul de metileno há uma diminuição na eficiência de descoloração. Isto pode ser devido ao fato de que o catalisador TiO<sub>2</sub> desempenhou um papel importante na depreciação do efeito da redução aparente de penetração da luz na solução com o aumentando da concentração de corante. As melhores eficiências foram para as concentrações de azul de metileno de 10 e 20 mg.L<sup>-1</sup>, apresentando 100% de remoção da cor. A média da radiação solar no experimento foi de 878,83 W.m<sup>-2</sup>.



**Figura 13.** Descoloração de azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador

#### 4.1.3 Efeito do pH

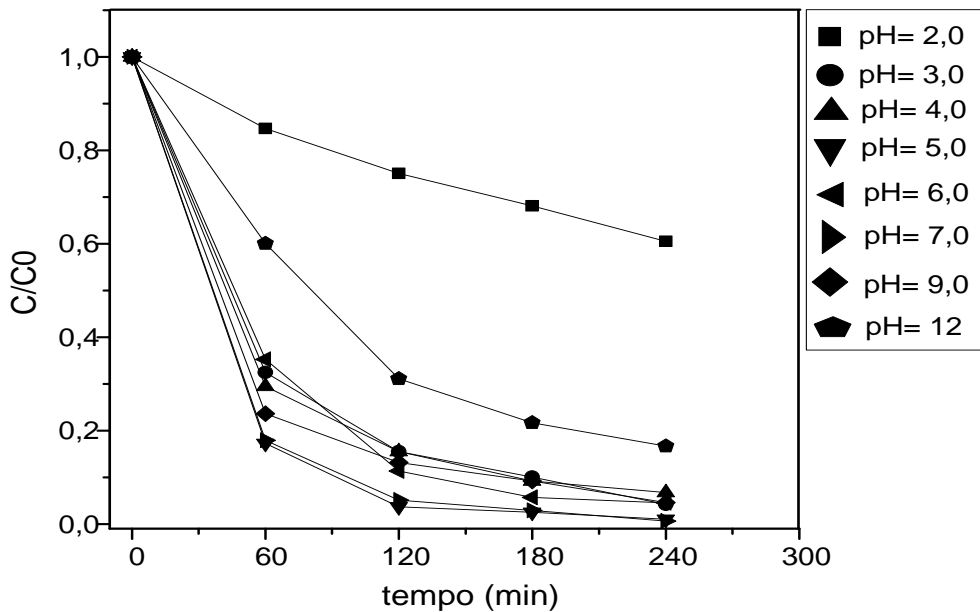
Na Figura 14 observa-se a redução de azul de metileno ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em diferentes valores de pH com  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  da concentração do catalisador. As melhores eficiências de remoção da cor (para a concentração do corante sintético de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e na concentração do dióxido de titânio de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) foram obtidas no  $\text{pH} = 5,0$  (99%) e  $\text{pH} = 7,0$  (99,39%).

As amostras com o  $\text{pH} 2,0$  e  $\text{pH} 12,0$  apresentaram as menores eficiências de remoção de 39,49% e 83,31% respectivamente. A média da radiação solar no experimento foi de  $747,11 \text{ W.m}^{-2}$ . Na Tabela 6 pode ser observado as melhores condições nesse experimento:

**Tabela 6:** Melhores condições favoráveis utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração do azul de metileno

Parâmetros	Valores	Eficiência de Descoloração
pH	7,0	99,39%
Concentração do catalisador	$0,5 \text{ g.L}^{-1}$	99,39%
Concentração inicial do corante	$50 \text{ mg.L}^{-1}$	99,39%
Tempo de reação	4 horas	99,39%

Para Kuo e Ho (2001), a melhor eficiência de remoção na cor do azul de metileno foi alcançada com o pH 4,0 utilizando fonte de luz artificial de  $30 \text{ W.m}^{-2}$ . Isso se deve a uma maior quantidade de íons do azul de metileno absorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$ , pois a eletricidade natural na superfície do  $\text{TiO}_2$  é afetada pelo pH.



**Figura 14.** Descoloração de azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador

## 4.2 Efluente do Biodiesel

### 4.2.1 Efeito do pH em diferentes Concentrações do $\text{TiO}_2$

Na Figura 15, pode ser observado os resultados da degradação da matéria orgânica (DQO) do efluente da indústria do biodiesel com a concentração fixa do catalisador de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  em todas as amostras no experimento. A DQO inicial do efluente bruto analisada foi de  $2446,86 \text{ mg.L}^{-1}$  e o melhor resultado obtido na degradação foi de 12,84% com o pH 3. Tivemos como o menor resultado de degradação na condição de pH 5,0, com eficiência de 3,04%. A amostra Bruta sem a presença do catalisador (fotólise), teve eficiência de 10,88%. Na Tabela 7 observa-se as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 7:** Melhores condições favoráveis utilizando 0,1 g.L<sup>-1</sup> de catalisador

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Eficiência de Remoção</b>
<b>pH</b>	3,0	12,84%
<b>Concentração do catalisador</b>	0,1 g.L <sup>-1</sup>	12,84%
<b>Concentração de DQO inicial</b>	2446,86 mg. L <sup>-1</sup>	12,84%
<b>Tempo de reação</b>	4 horas	12,84%

Hincapié-Mejía *et al.*, (2010), utilizando a fotocatalise heterogênea com o TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) em efluente de lavagem do biodiesel de palma, diluído 100 vezes em relação a DQO do efluente bruto (160.000 mg.L<sup>-1</sup>), obteve valor de 60% na remoção da DQO com uma dosagem adicional de 1ml.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Utilizando uma diluição de 25 vezes, a remoção da DQO caiu para 3%, concluindo assim que a fotocatalise heterogênea não é uma tecnologia apropriada por causa das altas cargas orgânica da produção de biodiesel.

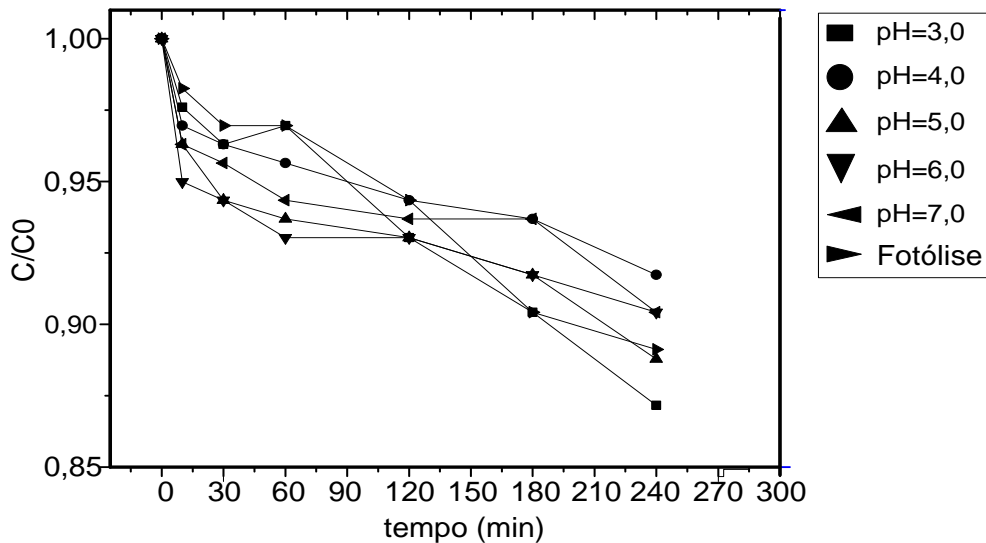
Segundo Lucena *et al* (2014), utilizando a fotocatalise heterogênea no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, os testes com TiO<sub>2</sub> apresentaram baixa eficiência na remoção de matéria orgânica, com a maior redução da DQO em cerca de 15,46%.

De acordo com Freudenhammer *et al.* (1997), para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade. Para obter a máxima taxa de degradação, a concentração inicial de contaminantes deve ser otimizada antes do tratamento fotocatalítico, sempre que possível, sendo muitas vezes necessário recorrer à diluição.

Segundo OLLIS, 1991 apud BEKBOLET *et al.*, 1996, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do poluente até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial do contaminante.

Segundo Melo (2010), a reação fotocatalítica pode ocorrer em qualquer pH, porém, dependendo da composição do efluente, ela pode se processar de maneira mais eficiente no pH ácido ou no básico. O melhor desempenho, em determinado pH, pode estar condicionado a uma característica bem particular do TiO<sub>2</sub>, que em solução, possui propriedades ácidas e

básicas indiferentes, que favorecem a adsorção do efluente de lavagem de biodiesel sobre a partícula do catalisador.



**Figura 15.** Resultados da degradação da DQO inicial de 2446,86 mg. L<sup>-1</sup> do efluente do biodiesel com concentração inicial de TiO<sub>2</sub> de 0,1 g. L<sup>-1</sup>

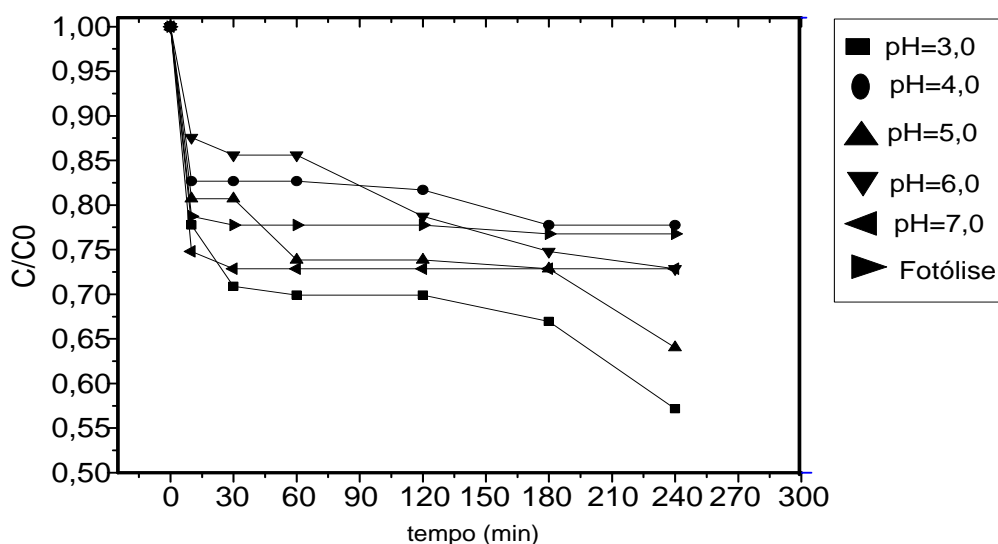
Na Figura 16, pode ser observado os resultados da degradação da matéria orgânica (DQO) em função do pH do efluente da indústria do biodiesel para concentração de TiO<sub>2</sub> de 0,3 g.L<sup>-1</sup>. A DQO inicial do efluente bruto analisada foi de 3256,41 mg.L<sup>-1</sup> e o melhor resultado na degradação obtido foi de 42,85% em pH 3,0. A amostra que obteve o menor resultado de degradação no experimento foi a amostra em pH 4,0 com eficiência de remoção de 22,24%. A amostra bruta (fotólise) apresentou remoção de 23,22%, bem próximo da remoção em pH 4,0. Na Tabela 8 mostra as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 8:** Melhores condições favoráveis utilizando 0,3 g.L<sup>-1</sup> de catalisador

Parâmetros	Valores	Eficiência de Remoção
<b>pH</b>	3,0	42,85%
<b>Concentração do catalisador</b>	0,3 g.L <sup>-1</sup>	42,85%
<b>Concentração de DQO inicial</b>	3256,41 mg. L <sup>-1</sup>	42,85%
<b>Tempo de reação</b>	4 horas	42,85%

A amostra em pH 7,0 obteve o resultado de degradação de 27,15%. A baixa eficiência pode ser devido à elevada concentração de compostos, impedindo a formação do radical hidroxila, uma vez que as concentrações de sais no efluente do biodiesel foram elevadas de acordo com os respectivos resultados: Cloretos = 16880 mg. L<sup>-1</sup> e Condutividade Elétrica = 16930 µs/cm.

Segundo BEKBOLET *et al.*, (1996); CHEN; ZAHRAA; BOUCHY, (1997); NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, (1997); ARANÃ *et al.*, (2002), a oxidação fotocatalítica pode ser influenciada negativamente pela presença de determinadas espécies inorgânicas no meio reacional como fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos. Tais substâncias são adsorvidas na superfície do TiO<sub>2</sub>, prejudicando sua atividade catalítica.



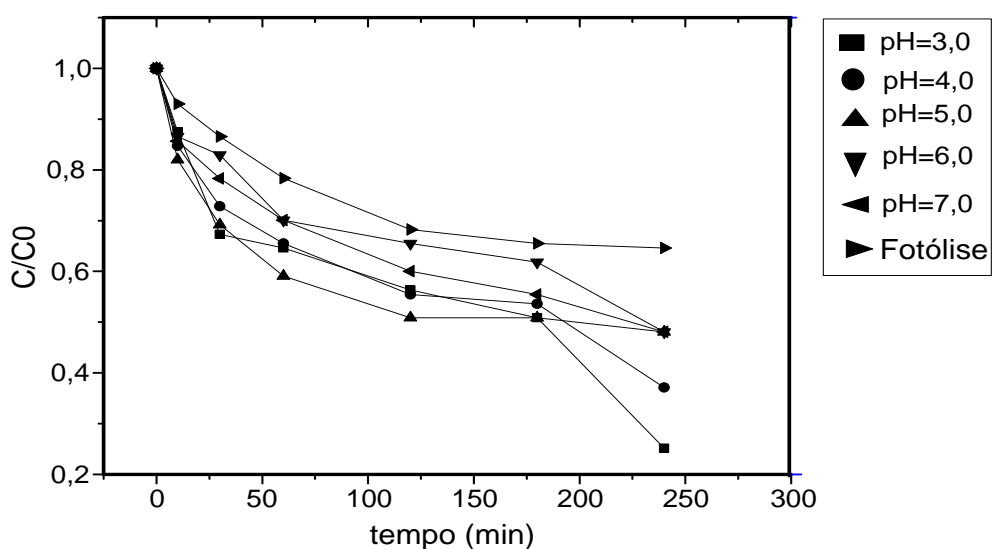
**Figura 16.** Resultados da degradação da DQO inicial de 3256,41 mg.L<sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO<sub>2</sub> de 0,3 g. L<sup>-1</sup>

Na Figura 17, observa-se o gráfico com os resultados da degradação da matéria orgânica (DQO) do efluente da indústria do biodiesel com a concentração do catalisador de 0,5 g. L<sup>-1</sup>. A DQO inicial do efluente bruto analisada foi de 1746,67 mg. L<sup>-1</sup> e o melhor resultado obtido de degradação de 74,82% em pH 3,0. A amostra que apresentou o menor resultado de degradação foi a amostra bruta (fotólise), com eficiência de remoção de 35,42%. A amostra em pH 7,0 e com a presença do catalisador obteve resultado de degradação de 51,91%. Na Tabela 9 mostra as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 9:** Melhores condições favoráveis utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador

Parâmetros	Valores	Eficiência de Remoção
pH	3,0	74,82%
Concentração do catalisador	$0,5 \text{ g.L}^{-1}$	74,82%
Concentração de DQO inicial	$1746,67 \text{ mg. L}^{-1}$	74,82%
Tempo de reação	4 horas	74,82%

Conforme mostrado nas Figuras 14 e 15, não houve remoção significativa da DQO do efluente bruto com valores de DQO inicial acima de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Porém, com um aumento na concentração do catalisador e uma redução da DQO inicial do efluente bruto abaixo de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  consequentemente a remoção foi de 74,82%. Isso mostra que os resultados estão próximos dos valores apresentados por Hincapié-Mejía *et al* (2010), que utilizou inicialmente (com diluição de 100 vezes) uma DQO do efluente bruto de  $1600 \text{ mg.L}^{-1}$  e obteve um valor de 60% de remoção da DQO.

**Figura 17.** Resultados da degradação da DQO inicial de  $1746,67 \text{ mg.L}^{-1}$  do efluente com concentração inicial de  $\text{TiO}_2$  de  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$

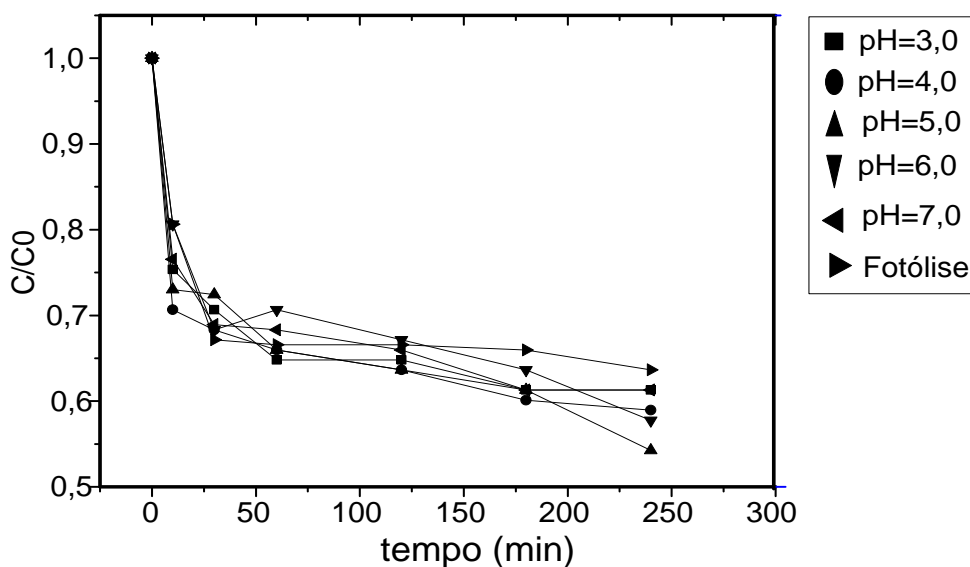
Na Figura 18, pode ser observado o gráfico com os resultados da degradação da matéria orgânica (DQO) do efluente da indústria do biodiesel com a concentração do catalisador de  $0,7 \text{ g. L}^{-1}$ .

A DQO inicial do efluente bruto analisada foi de  $2723,81 \text{ mg.L}^{-1}$  e o melhor resultado na degradação obtido foi de 45,75% com o pH 5,0 conforme ilustrado. A amostra que obteve o menor resultado de remoção com a presença do catalisador em  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$  e a amostra bruta (fotólise) sem a presença do catalisador, ambas em pH 7,0, tiveram as seguintes porcentagens de remoção respectivamente: 38,71 % e 36,36%. Na Tabela 10 pode ser observado as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 10:** Melhores condições favoráveis utilizando  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Eficiência de Remoção</b>
<b>pH</b>	5,0	45,75%
<b>Concentração do catalisador</b>	$0,7 \text{ g.L}^{-1}$	45,75%
<b>Concentração de DQO inicial</b>	$2723,81 \text{ mg. L}^{-1}$	45,75%
<b>Tempo de reação</b>	4 horas	45,75%

Foi verificado neste experimento que mesmo com o aumento da concentração do catalisador para  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ , a remoção da DQO não foi significativa, pois além da DQO inicial do efluente bruto estar acima de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  em relação ao que apresentou Hincapié-Mejía *et al* (2010), a presença de altas concentrações de Cloretos =  $16880 \text{ mg. L}^{-1}$ , inibiu a degradação da matéria orgânica do efluente no experimento.



**Figura 18.** Resultados da degradação da DQO inicial de 2723,81 mg.L<sup>-1</sup> do efluente com concentração inicial de TiO<sub>2</sub> de 0,7 g. L<sup>-1</sup>

Na Figura 19, pode ser observado o gráfico com os resultados da degradação da matéria orgânica (DQO) do efluente da indústria do biodiesel com a concentração inicial do catalisador de 0,9 g.L<sup>-1</sup>.

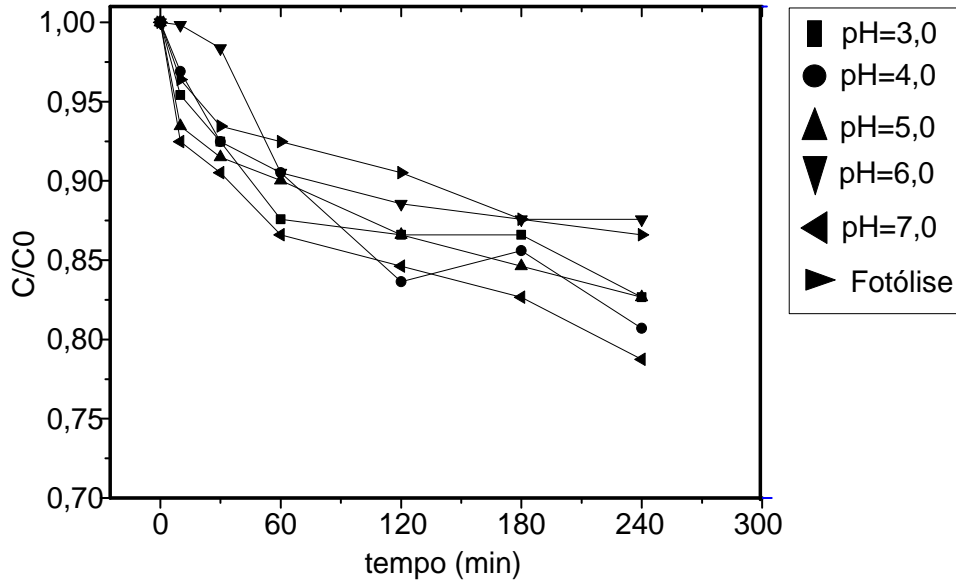
A DQO inicial do efluente bruto analisada foi de 3256,41 mg. L<sup>-1</sup> e foi obtido o melhor resultado na degradação de 21,23% em pH 7,0 conforme ilustrado. A amostra bruta (fotólise) sem a presença do catalisador, apresentou resultado de degradação de 13,41% em pH 7,0. Na Tabela 11 observa-se as melhores condições favoráveis nesse experimento:

**Tabela 11:** Melhores condições favoráveis utilizando 0,9 g.L<sup>-1</sup> de catalisador

Parâmetros	Valores	Eficiência de Remoção
pH	7,0	21,23%
Concentração do catalisador	0,9 g.L <sup>-1</sup>	21,23%
Concentração de DQO inicial	3256,41 mg. L <sup>-1</sup>	21,23%
Tempo de reação	4 horas	21,23%

Foi verificado neste experimento que mesmo com o aumento da concentração do catalisador para 0,9 g.L<sup>-1</sup>, a remoção da DQO não foi significativa, pois a DQO inicial do efluente bruto é alta em relação ao que apresentou Hincapié-Mejía *et al.*, (2010), que diluiu

100 vezes a amostra para os testes. A presença de altas concentrações de sais no efluente, com uma concentração de cloretos de  $16880 \text{ mg. L}^{-1}$ , inibiu assim a degradação fotocatalítica.



**Figura 19.** Resultados da degradação da DQO inicial de  $3256,41 \text{ mg.L}^{-1}$  do efluente com concentração inicial de  $\text{TiO}_2$  de  $0,9 \text{ g. L}^{-1}$

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados de degradação da cor do azul de metileno foram satisfatórios e mostraram que é possível a aplicação do processo de fotocatalise solar heterogênea com a utilização do catalisador dióxido de titânio no tratamento de efluentes na indústria têxtil que utiliza o corante azul de metileno. Nos experimentos, a melhor taxa de degradação aconteceu nas primeiras 2 horas de experimento e nas demais horas, a degradação permaneceu praticamente constante, indicando assim que este tempo seria suficiente para atingir uma porcentagem de remoção considerável.

Os resultados de degradação da matéria orgânica (DQO) do efluente bruto da indústria de biodiesel, mostraram que a utilização do processo de fotocatalise solar heterogênea com a utilização do catalisador dióxido de titânio no efluente da indústria do biodiesel também poder aplicados, desde que se quantifique preliminarmente a existência de interferentes nos efluentes, tais como sais de cloretos, pois tais interferentes são prejudiciais no resultado de degradação da matéria orgânica, e como também, a quantificação e monitoramento da DQO inicial do efluente no processo de fotocatalise é primordial para que o processo apresente uma eficiência satisfatória.

A utilização apenas da luz solar nos experimentos, utilizando-se a fotólise apresentou bons resultados, indicando assim um processo que ajuda na degradação dos contaminantes presentes no efluentes e indica que este processo deve ser explorado no tratamento dos efluentes industriais.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem o interesse de realizar outros estudos com o intuito de melhorar e otimizar a eficiência do tratamento dos efluentes das indústrias têxtil e de biodiesel. Assim, poderão ainda realizar-se estudos sobre:

- Aplicação da fotocatalise heterogênea com o dióxido de titânio utilizando o efluente da indústria têxtil para verificar as eficiências de remoção da cor e matéria orgânica do efluente;
- Utilização de outros catalisadores, tais como o sulfato de zinco, óxido de zinco, para aprimorar a eficiência de remoção do efluente do biodiesel;
- Utilização dos efluentes das indústrias têxtil e do biodiesel em escala piloto com tempos de reação maiores para a verificação da remoção dos contaminantes dos efluentes.
- Aplicação da fotocatalise homogênea, utilizando o processo de foto-fenton na degradação dos efluentes têxtil e da indústria do biodiesel.

## REFERÊNCIAS

AGE, J. S. S.; DONNINI, S. M., **Óleo de fritura usado: O que fazer?**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista. Disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/noticias/artigos/?a=48>>. Acesso em 15 maio 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Biodiesel: estratégias para produção e uso no Brasil**. São Paulo: Unicorp, 2005- 2010. p. 26-27.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro de petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2015. p. 187.

AL-DEGS, Y; KHRAISHEH, M.A.M; ALLEN, S .J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v.34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL-SHAMRANI, A. A., JAMES, A.; XIAO, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. **Water Research**, v.36, p.1503-1512, 2002.

ALMEIDA, M. A. P; CARDIAS, H. T; ALVES, A. C; CARDOSO, J. F; LOUZEIRO, H. C. Produção de Biodiesel a Partir da Metanólise de Óleo de Babaçu com Emprego de Novos Catalisadores Homogêneos Comerciais. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL – RBTB. 2006. Brasília – DF. **Anais...** Brasília-DF, 2006.

ALVES, A.; **Estudo da descloração, e degradação e degradação de corantes azo mediante processo oxidativo avançado: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Lorena, SP, 2009. Apresentado como dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009.

ALVES FILHO, H. T. **Aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo no tratamento de águas de lavagem de biodiesel**. 43f. 2013. Monografia (Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1999.

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 Ed. 1995.

ARANÃ, J.; MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUES, J. M. D.; DÍAZ, O. G.; VIEIRA, A.; PENA, J. P.; SOSA, P. M. M.; JIMÉNEZ, V. E. (2002). TiO<sub>2</sub>-Photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater. **Catalysis Today**, v.76, n.2-4, p.279-89. Nov.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, pp. 11-14, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-9800**:critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987.

\_\_\_\_\_. **NBR 14725**: informações sobre segurança, saúde e meio ambiente Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ). Rio de Janeiro, 2014.

AZUL DE METILENO. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/brazil/azul-de-metileno-c-i-52015,MDA\\_CHEM-159270](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/brazil/azul-de-metileno-c-i-52015,MDA_CHEM-159270)>. Acesso em 24 jun 2015.

BARCELAR JR, A. C. **Tratamento fotocatalítico(tio<sub>2</sub>/uv) de águas ácidas de lavagem de biodiesel**. 58f.2012. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2012.

BARROSO, W.M. **Formulação de padrão específico de segurança operacional para as plantas industriais produtoras de biodiesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Processos químicos e bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

BARROS, M. A. S.; ARROYO, P. A. **Métodos de remoção de cromo de águas residuais: métodos de adsorção**. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá, PR, 2004.

BEKBOLET, M; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. (1996). Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO<sub>2</sub> – photocatalyst. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.455-69.

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador**. 97f. 2007. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BILOTTA, P. DANIEL, L. A. Utilização de lâmpadas germicidas na desinfecção de esgoto sanitário. **Revista Ambiente e Água**, v.7, n.1. 2012.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. New York: Willey-Liss, 1994.

BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL [da] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Rio de Janeiro. 2013. 14p.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BRAGA, E. A. S.; **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia**. 2012. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2012.

BRATSKAYA, S.; *et al.* Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, n.1-3, p.168-176, 2006.

BRASIL. Casa Civil. **Lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p.728-732, 2012.

BYRNE, H. E; MAZYCK, D. W. Removal of trace level aqueous mercury by adsorption and photocatalysis on silica-titania composites. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, n.2-3, p.915-919, 2009.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando o tio<sub>2</sub> suportado**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química –UFRS. Porto Alegre – RS, 2009.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177, 2004.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe 223 para obtenção de biodiesel.** 2009. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, 2009.

CAVALCANTE, R.M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas.** 114f. 2010. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1491-1496, 2009.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHEN, H. Y.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. (1997). Inhibition of adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in aqueous suspension of  $\text{TiO}_2$  by inorganic ions. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v.108, p.37-44.

CONCHON, J. A. **Tratamento de Efluentes.** Transcrição do Artigo Publicado na Revista Base Textil, da Federación Argentina de la Industria Textil, n. 123, 1999.

COSTA NETO, P. R. *et al.* Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

COUTO, S.R.; RIVELA, I.; MUNOZ, M.R. & SANROMAN, A. Stimulation the ligninolytic enzyme production and the ability to decolourise Poly R-478 in semi-solid-state cultures of *Phanerochate chrysosporium*. **Biores. Technol.**, v. 74, p. 159-164, 2000.

DE BONI, L. A. B; *et al.* Tratamento FísicoQuímico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. **Periódico Tchê Química**, Porto Alegre – RS v.4, n.7, jan. 2007.

EGERTON, T. A.; CHRISTESEN, P. A. Photoelectrocatalysis processes. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA, 2004, P. 167-184.

FABRICIO, T. M.; *et al.* Produção de Biossurfactante e Biodegradação no cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. In: CONGRESSO NORTE E NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO- CONNEPI, 5., Alagoas. **Anais... Alagoas: IFAL, 2010.**

FALCÃO, P.W.C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**.305f. 2011.Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2011.

FERNANDES, A. C. P. et al . **Adsorção de efluentes têxteis: tratamento de Efluentes da Indústria têxtil por Adsorção em Materiais de baixo custo**. Porto: Universidade do Porto, 2010. (Relatório de projeto submetido a avaliação parcial da unidade curricular projeto FEUP).

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C. A. **Biodiesel a partir do óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento socioambiental**. In: XXVIII Encontro nacional de engenharia de produção. Rio de Janeiro, 2008.

FLOR, J; DAVOLOS, M. R; CORREA. M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158. 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja –taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química. **Química Nova**, v. 28, n. 1,p. 19-23. 2005.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo,v. 23, n. 4, p, 504-5011, 2000.

FREIRE, R. S., PEREIRA, W. S.. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 02, p. 130-136, 2005.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 172f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Santa Catarina-RS, 2002.

FREUDENHAMMER, H.; BAHNEMANN, D.; BOUSSELMI, L.; GEISSEN, S. U.; GHRABI, A.; SALEH, F.; SI-SALAH, A.; SIMÉON, U.; VOGELPOHL, A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water science and Technology*, v.35, n.4, p.149-56, 1997.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub> - Comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal Photochemistry Photobiology. A: Chemistry**, v.130, n.1, p. 35-47, 2000.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 55f. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Giordano, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Revista ABES, vol, 4. 76 ed, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative Technologies for wastewater treatment. In: oxidation Technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.501-51, Mar. 2004.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, v. 39, n.5, p. 781-786, 1999.

GONZÁLEZ, A.J.; REYNA, P.M.; GELOVER, S. Inmovilización del catalizador de TiO<sub>2</sub> y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141. Editores: Marta I.Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 a.

GRANJEIRO, R. V. T.; **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. Dissertação de mestrado. Departamento de química – UFPB. João Pessoa – PB, 2009, P. 1-12.

GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W.; “Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO<sub>2</sub> bed for removal of phenol from water”. *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 415-419.

GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. **Applied Catalysis B**, v. 36, n. 1, p. 45–51, 2002.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M.V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, São Paulo, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUO, C.; XU, J.; HE, Y.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO<sub>2</sub> catalysts under simulated solar irradiation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p.3798-3803, 2011.

HAN, W.; ZHU, W.; ZHANG, P.; ZHANG, Y.; LI, L. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light. **Catal. Today**, v.90, p. 319-324, 2004.

HASSEMER, M .E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico, ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.1, 2002.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n.1, p.155-29, 1999.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361377, // 1993.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Germany: VCH Publishers, 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. Disponível em: <[http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg\\_dspDadosCodigo.php?QTM1Mg==](http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo.php?QTM1Mg==)>. Acesso em: 29 jan. 2015.

JADHAV, S. D. *et al.* Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite. **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 371–373, 2011.

JARDIM, N. S. et al. (coord.). **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KAO, C.M.; CHOU, M.S.; FANG, W.L.; LIU, B.W.; HUANG, B.R. regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. *Chemosphere*, v. 44, p. 1055-1063, 2001.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

KIRBY N, MC MULLAN G, MARCHANT R. Decolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrysosporium*. **Biotechnol Letters**, v.17, p.761-764, 1995.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.49, p.1-14, 2004.

KOTZ, C. J.; TREICHEL, P. **Química e Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998, v.2.

KU, Y.; LIN C.; HOU, W. Characterization of coupled NiO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. **Journal of Molecular Catalysis B**. v.349, n. 1-2, p. 20-27, 2011.

KUNZ, A; FREIRE, R.S; ROHWEDDER, J.J.R; DURAN, N; MANSILLA, H; RODRIGUEZ; J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p.425-428, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

KUO, W.S.; HO, P.H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. **Chemosphere**, Miao-Li, n.45, p. 77-83, 2001.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 3, p. 531-537, 2010.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n.1, jan/mar 2002 e n.2 - abr/jun 2002.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biological Treatment of Textile Wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511 – 2516, 1999.

LEITE, P. R. **Logística reversa: meio ambiente e competitividade**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

LENZI, G. G.; *et al.* Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v.270, p.241-247, 2011.

LIAKOU, S., PAVLOU, S. e LYBERATOS, G. Ozonation of Azo Dyes. **Water Science and Technology**. v.35, n.4, p.279-286, 1997.

LIMA, A. et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 11.; ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO. 7., 2007. São José dos Campos – SP. **Anais...**São José dos Campos – SP: Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation. **Water Research**, v. 27, n. 12, p. 1743 – 1748, 1993.

LIN, S. H.; LIU, W. Y. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 120, n. 2, 1994.

LUCENA, L. G.; MELO, M. M. M.; ROCHA, E. M. R.; ANJOS JUNIOR, R. H.; SILVA, E. S. III-090: remoção da matéria orgânica em lixiviado usando fotocatalise solar homogênea (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) e heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV). In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGEHARIA SANITARIA AMBIENTAL – SIBESA. 12., 2014. Natal-RN. **Anais...** Natal-RN: ABES, 2014.

MACHADO, A.E.H. *et al.* Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. **Solar Radiation**. Croati: InTech.Rijeka, 2012. Capítulo 19.

MACHUCA A, AOYAMA H, DURÁN N. Isolation and partial characterization of an extracellular low-molecular mass component with high phenoxidase activity from *Thermoascus aurantiacus*. **Biochem Biophys Res Commun.** v.256, n.1, Mar, p.520-6,1999.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO, M. I. Enhancement of rate of solar photocatalytic organic pollutants by inorganic oxidizing species. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.17, p.347-356, 1998.

MARMAGNE, O; COSTE, C. Color Removal from textile plant effluents. **American Dyestuff Reporter**, p. 15-21, abr. 1996.

MARTINS, G. B. H. Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental Science and Technology.**, v. 28, n.4. apr, 1994.

MELO, M. B. S. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea no Tratamento de Efluentes de Lavagem do Biodiesel. In: CONGRESSO QUÍMICO DO BRASIL, 2010. João Pessoa. **Anais...** Joao Pessoa, 2010.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MILLS, A.; LEE, S. K. Semiconductor photocatalysis. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. P. 137-166.

MOTHÉ, Cheila. G; CORREIA, Denise Z.; CASTRO, Bruno C. S. de; CAITANO, Moises. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, n. 19, out/nov. 2005.

MORAN, C.; HALL, M. E.; HOWELL, R., Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v.113, p. 272-274, 1997.

NASUHOGLU, D.; YARGEAU, V.; BERK, DIMITRIOS, B. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic process in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{max}$ = 254 nm). **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 67-75, 2011.

NEVES, A T. Tratamento Físico-Químico dos Efluentes Líquidos da Produção de Biodiesel Metílico em Regime de Funcionamento Contínuo e Batelada. 2011, 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. (1997). Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Environmental Impact, Ciência e Cultura journal of the brasilian association for advanced of Science**, v.49 n.1-2, p.14-24. Jan/Apr.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**. v.21, n.1, p.69-72, 1998.

NGAMLERDPOKIN, K; *et al.* Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.2454-2460, 2011.

NUNES, A. S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. 2014. 66f. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga, 2014.

OHNO T, Tokieda K, Higashida S, Matsumura M. Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, v. 91, p.284-383, 2003.

OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da Quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 83 p. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO<sub>2</sub> nanocristalino e células solares**. 107f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

OLIVEIRA, D. F. M; *et al.* Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

OPPENLANDER, T. **Photochemical purification of water and wastewater air**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

PABLOS, C; MARUGÁN, J; GRIEKEN, R.V; SERRANO, E. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UVC, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UVA/TiO<sub>2</sub> e UVA/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, v.47, p. 1237-1245, 2013.

PARENTE, E.J.S. **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. Cornwall-UK: IWA Publishing, 2004.

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

PASZCZYNSKI, A.; PASTI-GRIGSBY, M. B.; GOSZCZYNSKI, S.; CRAWFORD, D. L.; CRAWFORD, R. L.; New approach to improve degradation of recalcitrant azo dyes by *Streptomyces* ssp and *Phanerochaete chrysosporium*, *Enzyme Microb. Technol.*, 13, p.v.378-384, 1991.

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v.40, p.1276-1286, 2006.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-Based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization. **Water Research**, v. 40, p. 525-532, Nov. 2005.

PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A. C.; PLAIDY, O. Assessment of the importance of the role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1-4, p. 391-399, 1995.

PINHEIRO, J. C.; GOUDARD, N. R.; BARBOSA, N.S.G. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis. **Revista Bolsista de Valor**, v. 1. 2010. ISSN 2179-6971.

PINTO, A. L.; OLIVEIRA, G. H.; PEREIRA, G. Alberta Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego bom jardim, Brasilândia/MS. **Rev. GEOMAE**, Campo Mourão, PR v.1, n.1 p.69 – 82, 1ºSem, 2010.

PITOLI, M. Iso 14.001 no Setor Têxtil. **Revista Textília**, n. 37, 2000.

POGGERE, P. A.; *et al.* Azul de metileno: propriedades e tratamentos. In: ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA.3., 2011. Toledo. **Anais...** Toledo: UTFPR, 2011.

POULIOS, I; MAKRI, D; PROHASKA, X. Photocatalytic treatment of olive milling waste water: oxidation of protocatechuic acid. **Global Nest: the Int. J.** v. 1, N. 1, p 55-62, 1999.

QAMAR, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M.; Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dióxide. **Dyes Pigm.**, v.65,p.1-9. 2005.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão.** 2005.110f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

QUERINO, C.A.S.; *et al.* Estudo da radiação solar global e do índice de transmissividade (kt), externo e interno, em uma floresta de mangue em Alagoas – Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.26, n.2, p. 204 – 294, 2011.

RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.37 , p.301-308, 2002.

RAMOS, L. P.; *et al.* Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 234, 385-405, 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/190/191>>. Acesso em: 24 maio 2015.

\_\_\_\_\_ **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 04 ago. 2016

\_\_\_\_\_ **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 01 ago. 2016.

RINCÓN, A. G.; PULGARÍN, C. (2003). Photocatalytical inactivation of E.Coli. Effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed), TiO<sub>2</sub>concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.44, n.3, p.263-84, Aug.

RIZZO, L.; *et al.* Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v.63, p.648-653, 2008.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de foto catalisadores imobilizados em vidro**. Porto Alegre – RS, 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Insights for phase control in TiO<sub>2</sub> nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of alloys and compounds**, Lausanne, v. 466, p. 435-438, 2008.

SAQUIB, M.; MUNEEER, M. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. **Dyes Pigments**, v.56, p.37–49, 2003.

SALEM, V., Tingimento Têxtil, Apostila do Curso de Tingimento Têxtil, Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, novembro de 2000.

SALES, P. T. F.; OLIVEIRA, M. B.; KYIOMI, P.; DUTRA, R. M. S.; GOMES, W. V.; BRITO, N. N.; BARBOSA, A. C.; SILVA, C. R. U.; FIORENTINO, J. C.; LOPES, T.; PELEGRINI, R. Tratamento de Corante Dispersivo por Processo Fotocatalítico com TiO<sub>2</sub>. In: III Fórum de Estudos Contábeis, 3º FEC – Responsabilidade Social e Meio Ambiente, Rio Claro – SP, Brasil, 2003.

SANTOS, E.C. **Utilização de reatores anaeróbios seguidos de reator solar no tratamento de esgotos domésticos**. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental- UEPB. Campina Grande – PB, 2010.

SILES, J. A.; *et al.* Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v.102, 6348-6351, 2011.

SILVA, J. S. **Redução fotocatalítica de hg (ii) e remoção de corantes em águas residuais**. 98f. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SILVA, G.H.R e NOUR, E.A.A. Reator compartimentado aneróbio/aeróbio: Sistema de baixo custo para tratamento de esgotos de pequenas comunidades. *Rev. Bras. Eng. Agríc. e Amb.*, v. 9, n. 2, p. 268-275, 2005.

SO, C.M.;*et al.* Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation **Chemosphere**, v.46, p. 905-912, 2002).

SPADARO J.T.; GOLD, M.H.; RENGANATHAN, V. Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.58, p.2397-2401, 1992.

SPASIANO, D.; *et al.* Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications: a comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.90, n.1-2, p.170-171, 2015.

SUEHARA, K.; *et al.* Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.100, p.437-442, 2005.

TAGHIPOUR, F.; SOZZI, A.; Modeling and design of ultraviolet reactors for disinfection by-product precursor removal. **Desalination**, v.176, p.71-80, 2005.

TALARPOSHTI, A. M.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K., Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Twophase Anaerobic Packed Bed Reactor. **Water Research**, v.35, p. 425-432, 2001.

TRALLI, V. J. Noções Básicas para Engomagem. **Revista Textília**, n. 37, 2000.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002, 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

VON-SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. UFMG, Belo Horizonte-MG:2005.

ZAMORA, P. P. *et al.* Revisão: remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose, Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**, São Paulo, v.20, n. 2, p. 186-190, 1997.

Weigel, S.; Berger, U.; Jensen, E.; Kallenborn, R.; Thoresen, H.; Hühnerfuss, H.; Determination of selecticalls pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Thomsom/Norway on emphasis ibuprofen ad its metabolites. **Chemosphere**, v.56, p.583-592, 2004.

WENHUA, L.; HONG, L.; SÃO'NA, C.; JIANQING, Z.; CHUNAN, C. Knetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO<sub>2</sub>supported on porous nickel. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.131, p.125-32, 2000.

## Apêndice A: Curva de calibração de azul de metileno

