

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RODRIGO DE OLIVEIRA BALBINO

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL
E DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) COMO CATALISADOR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2015

RODRIGO DE OLIVEIRA BALBINO

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL E DIÓXIDO DE
TITÂNIO (TiO₂) COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eudes José Arantes
Co-orientador: Prof. Dra Maricir Cristina Parreira de Souza

CAMPO MOURÃO

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL E DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) COMO CATALISADOR

por

RODRIGO DE OLIVEIRA BALBINO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 31 de novembro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. EUDES JOSÉ ARANTES

Prof. Dra. MARICIR CRISTINA PARREIRA DE SOUZA

Prof. Dra. MORGANA SUSZEK GONÇALVES

Prof. Dr. RAFAEL MONTANHINI SOARES DE OLIVEIRA

"O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental".

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me abençoar e me acompanhar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, pelo incentivo e apoio aos meus estudos e objetivos na vida. Obrigado pelos ensinamentos, pela dedicação, pelo companheirismo, pelos conselhos e especialmente pelos exemplos.

Ao meu irmão e sua noiva, pelo companheirismo e principalmente por terem feito o Bernardo. Que inclusive eles me presentearam como padrinho de batismo.

Aos meus avôs e familiares pelos conselhos.

Agradeço o meu orientador Prof^o Dr. Eudes José Arantes, pela orientação, ensinamento, muita paciência, compreensão e seu conhecimento, pois sem seu conhecimento, não seria capaz de realizar esse trabalho.

A minha co-orientadora Prof.^a Dra. Maricir e os professores Dr. Rafael e Dra. Morgana pelas colaborações no desenvolvimento deste trabalho e por acrescentar parte do seu conhecimento.

A todos os professores que colaboraram para minha formação.

Aos meus amigos de turma, Edgar, Bolinha, Neto, Bob e aos demais colegas pelas festas e trabalhos juntos.

Aos jovens que moram comigo, Carioca, Marcel, Thales e de vez enquanto o sushi, pelas ajudas no dia a dia e aos incentivos para sair quando eu estava escrevendo o TCC.

Aos Roots, amigos de longa data, Léo, Luiz Bruno, Bruno, Neto, Hidek, Will, Pacheco e Piri, por todas as trapalhadas vividas e que vivenciaremos nos próximos encontros.

Ao time/família que formei na faculdade, pelas viagens e títulos conquistados.

Aos meus patrões e toda equipe da LR Ambiental, que estão me ajudando com conhecimentos e conselhos profissionais.

E a todos os outros amigos, amigas e colegas que de alguma forma fizeram parte da minha vida acadêmica.

E por último, no entanto a mais importante na minha vida acadêmica, a minha namorada, que desde o começo da faculdade, o seu companheirismo,

carisma e paciência me ajudaram a chegar até aqui. E também por sua participação nas partes práticas do meu TCC, ficando comigo até anoitecer na faculdade. Sou eternamente grato por tudo que ela me proporcionou até o momento.

BALBINO, Rodrigo de O. **Remoção de Azul de Metileno por Fotocatálise Heterogênea Utilizando-se Radiação UV Artificial e Dióxido de Titânio (TiO₂) como Catalisador**. 2015. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

RESUMO

Em sua maioria, os corantes provocam alterações ao meio ambiente, e um desses corantes é o azul de metileno, muito usado em indústrias têxteis, na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. A fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio (TiO₂) é cada vez mais utilizada para tratamentos de efluentes na indústria química, sendo um desses tratamentos, a remoção de azul de metileno. Portanto, o foco deste trabalho foi analisar a remoção de concentração do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea usando duas diferentes fontes de radiação ultravioleta artificial e dióxido de titânio como catalisador em diferentes quantidades. Foram utilizados dois reatores nos experimentos, o primeiro, com lâmpada de luz negra e o segundo, com lâmpada de vapor de mercúrio. Nesses reatores foram testados diferentes quantidades do catalisador TiO₂ colocados em suspensão na solução de azul de metileno. Para análise dos resultados, dois modelos matemáticos foram usados para determinar as taxas de reações de cada experimento, a Equação Diferencial Ordinária de primeira ordem não homogênea e de pseudo-primeira ordem, sendo utilizado o primeiro em reações estabilizadas e o segundo para reações não estabilizadas. Com isso, foi verificado que a quantidade do catalisador influencia na velocidade de reação. A lâmpada de vapor de mercúrio obteve uma maior eficiência em relação à lâmpada de luz negra e nos dois reatores foi notado uma maior eficiência para quantidade de catalisador TiO₂ de 1,0 g.L⁻¹.

Palavras-chave: Azul de metileno; Dióxido de Titânio (TiO₂); Fotocatálise Heterogênea.

BALBINO, Rodrigo de O. **Removal of Methylene Blue in Heterogeneous Photocatalysis Using Artificial UV radiation and titanium dioxide (TiO₂)**. 2015. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

ABSTRACT

Most of the dyes cause changes to the environment, and one of these dyes is methylene blue, widely used in textile industries in the production of paper and other materials as polyesters and nylons. The heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide (TiO₂) is increasingly used for effluent treatment in the chemical industry and one of these treatments is for remove color. Therefore, the focus of this study was to examine concentration removal of the methylene blue dye by heterogeneous photocatalysis using two different sources of artificial ultraviolet light and titanium dioxide as catalyst in different concentrations. Two reactors were used in the experiments, the first one with a black light lamp, and the second with mercury-vapor lamp. In these reactors were tested different concentrations of TiO₂ put suspended in the methylene blue solution. For data analysis, two mathematical models were used to determine the reactions rates of each experiment, the Ordinary Differential Equation first nonhomogeneous order and pseudo first order, being used the first one in stabilized reactions and the second for not stabilized reactions. Thus, it was found that the catalyst concentration influences the reaction rate. The mercury vapor lamp obtained the higher efficiency compared to the black light lamp, and in the two reactors was noted a greater efficiency for 1.0 gL⁻¹ TiO₂ concentration.

Key-words: Methylene Blue; Titanium Dioxide (TiO₂); Heterogeneous Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do azul de metileno	13
Figura 2 - Fotoativação de um semicondutor.	15
Figura 3 – Curva de varredura para o azul de metileno no Espectrofotômetro DR 5000.	18
Figura 4 – Variação da concentração do azul de metileno x absorvância.	19
Figura 5 – Reator fotocatalítico com lâmpada de luz negra – R1.....	20
Figura 6 – Reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio – R2.....	20
Figura 7 – Concentração de azul de metileno em função do tempo no R1.....	24
Figura 8 – Concentração de azul de metileno em função do tempo no R2.	25
Figura 9 – Eficiência de remoção de comcenração no R1.	26
Figura 10 – Eficiência de remoção do azul de metileno no reator com lâmpada de vapor de mercúrio.	27
Figura 11 – Linhas de concentrações do corante em função do tempo no R1.	28
Figura 12 – Linhas de concentrações do corante em função do tempo no R2.	29
Figura 13 – Velocidade de reação fotocatalítica em R1.	30
Figura 14 - Velocidade de reação fotocatalítica em R2.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 AZUL DE METILENO	13
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	14
3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E DIÓXIDO DE TITÂNIO	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 CURVA DE CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.....	17
4.2 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO DOS EXPERIMENTOS	19
4.3 CARACTERÍSTICA E QUANTIDADE DO CATALIZADOR	21
4.4 CONCENTRAÇÃO INICIAL E TEMPO DO EXPERIMENTO	21
4.5 MODELOS MATEMÁTICOS PARA OBTENÇÃO DA VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 CONCENTRAÇÃO SOLUÇÃO	24
5.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO	26
5.3 VELOCIDADE DE REAÇÃO	27
5.4 LINEARIZAÇÃO CONCENTRAÇÃO PELO TEMPO	31
6 CONCLUSÃO	34
7 RECOMENDAÇÕES	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Uns dos principais poluentes do ambiente aquático são as indústrias têxteis e de couro, devido a grande quantidade de efluentes gerados com corantes resultantes de tingimentos dos seus produtos. Em sua maioria, os corantes provocam alterações ao meio ambiente, pois a poluição dos corpos de água provenientes dos corantes utilizados ocasiona a poluição visual e modificam os ciclos biológicos afetando os seres aquáticos, geralmente por prejudicar os processos de fotossíntese (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Dentre os corantes existentes, neste trabalho foi estudado o azul de metileno, que além de ser usado em indústrias têxteis, segundo Fabrício et al. (2010) o corante também é habitualmente utilizado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (2009), a decomposição do azul de metileno pode gerar óxido nítrico e óxido de enxofre, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

Devido a essas preocupações e a fim de preservar o meio ambiente e atender as normas e legislações, processos avançados são cada vez mais utilizados para a descontaminação desses tipos de efluentes. De acordo com Nogueira e Jardim (1998) os processos que vem atraindo grande atenção por serem mais sustentáveis em longo prazo, são os processos oxidativos avançados (POA).

Entre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que utiliza radiação solar ou artificial para gerar reações redox induzidas na superfície de catalisadores como o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO), entre outros. O TiO_2 é o mais recomendado entre todos os semicondutores já testados, por obter um baixo custo, fotoestabilidade, insolubilidade em água, ativação por luz ultravioleta, não toxicidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química numa ampla faixa de pH, tornando este semicondutor o mais atraente para a fotocatalise (SURI et al., 1993).

A atividade fotocatalítica do 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 (ARSLAN; YAZICI; ERBIL, 2005). A lacuna pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$ e oxidar compostos orgânicos adsorvidos na superfície do óxido.

Grande parte de compostos orgânicos tóxicos é suscetível de degradação por fotocatalise heterogênea. Em grande parte, a fotodegradação leva à mineralização dos poluentes gerando CO_2 e H_2O . Algumas categorias de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são cloroalifáticos, alcanos, clorofenóis, ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis, surfactantes, corantes e herbicidas. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Portanto, o foco deste trabalho foi analisar a remoção de concentração do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea usando duas diferentes fontes de radiação ultravioleta artificial e dióxido de titânio como catalisador em diferentes concentrações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a remoção de concentração de azul de metileno por fotocatalise heterogênea usando duas diferentes fontes de radiação ultravioleta artificial e dióxido de titânio como catalisador em diferentes concentrações.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Verificar o perfil temporal da degradação do azul de metileno por fotocatalise com reator de lâmpada negra e lâmpada de vapor de mercúrio;
- Comparar as curvas de decaimento e concentração do azul de metileno para diferentes concentrações do catalisador para os dois reatores em estudo;
- Determinar a curva de correlação para os ensaios de degradação e determinar as taxas de decaimento;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 AZUL DE METILENO

O azul de metileno (Figura 01) pertence à classe das fenotiazinas. É orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool. É um corante pouco tóxico, que absorve intensamente na região do UV-visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664\text{nm}$ em água) (LIMA et al., 2004).

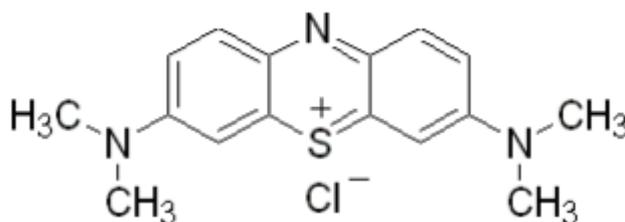


Figura 1 – Estrutura molecular do azul de metileno
Fonte – Dutra, 2013

Dentre os corantes existentes, neste trabalho foi estudado o azul de metileno, que além de ser usado em indústrias têxteis, segundo Fabrício et al. (2010) o corante também é habitualmente utilizado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons.

O azul de metileno é utilizado de várias formas, sendo aplicado no tingimento de algodão, lãs, papel, tinturas para cabelos, etc. Por apresentar uma forte adsorção em suportes sólidos, este corante, às vezes é usado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Portanto o azul de metileno é utilizado em vários segmentos industriais, sendo necessário o tratamento adequado dos efluentes, para evitar que contamine o meio ambiente. Devido a isso processos oxidativos avançados estão sendo cada vez mais estudados para este fim.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de oxidação avançada (POAs) vêm sendo extremamente estudados e utilizados na destruição da estrutura química de compostos recalcitrantes que devem ser tratados por tecnologias não biológicas. Tecnologias que geralmente usam de técnicas convencionais de separação de fases (filtração, adsorção, etc) e métodos que destruam os contaminantes (redução química/oxidação). Diferente daqueles em que somente ocorre uma separação de fases, os métodos baseados na destruição química, quando desenvolvidos corretamente, proporcionam a completa destruição dos poluentes (SAUER, 2006).

Esses processos têm sido relatados como uma opção promissora para eliminar poluentes persistentes da água e efluentes quando processos convencionais não são eficientes. Baseando-se em processos físico-químicos, os POAs produzem mudanças na estrutura química dos poluentes e envolve a geração e uso de agentes altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila (HO^\cdot). Esses radicais apresentam propriedades que transformam os poluentes orgânicos, levando a sua mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (CHÁCON et al., 2006).

Entre os processos oxidativos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que utiliza radiação solar ou artificial para gerar reações redox induzidas na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como o TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 e ZnO (SURI et al., 1993).

3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E DIÓXIDO DE TITÂNIO

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

Desde então, várias pesquisas foram aplicadas a compreensão de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos

(NOGUEIRA e JARDIM, 1998). E junto com as pesquisas, foram sendo testados catalisadores para uma melhor eficiência dos processos.

Portanto, estes catalisadores, atuam como fotocatalisadores, possuindo duas regiões energéticas, que é caracterizado por uma banda de valência (região de energia mais baixa), e uma banda de condução, onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais, sendo a região entre elas chamada de “band gap” (Figura 02) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

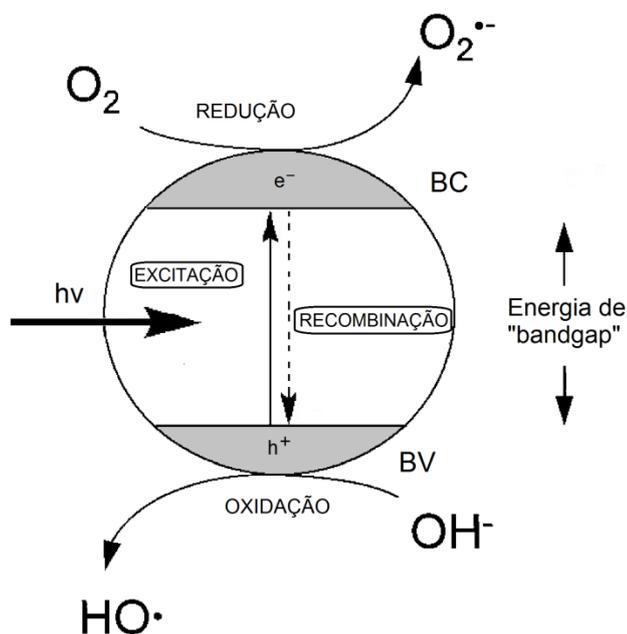


Figura 2 - Fotoativação de um semicondutor.
Fonte – Adaptado de Ferreira (2005).

A energia de “band gap” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia (BV) para outra de maior energia (BC) (PASCHOALINO, 2008). Quando uma partícula deste semicondutor é irradiada com fótons de energia maior do que a energia de “band-gap”, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+), conforme equação 1. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 V a +3,5 V. Suficientemente positivo para gerar radicais OH^\cdot , a partir de íons hidroxila e/ou moléculas de água adsorvidas na

superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico, equações 2 e 3 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Entre os catalisadores, o dióxido de titânio apresenta-se como o mais fotoativo entre os semicondutores. É o mais estudado por apresentar vantagens devido principalmente às suas não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (TERAN, 2014). O TiO_2 se apresenta na forma anatáse ou rutilo, de acordo com as faces cristalinas. A aquisição de uma ou outra forma é função do pré-tratamento e preparação do TiO_2 (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Outros fatores também influenciam a atividade de um catalisador, como: área superficial da partícula, prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna, morfologia do cristal e capacidade de adsorção (SURI et al., 1993). Entre as técnicas para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 estão a modificação da superfície específica e a dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL et al., 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.

Foi utilizado 50 mg.L^{-1} de azul de metileno como concentração inicial seguida das diluições para estabelecimento da curva de calibração. Com a variação de concentração de 0,5 ppm à 5 ppm foram determinadas as absorvâncias para a variação de concentração a cada 0,5 ppm. Utilizaram-se 10 balões volumétricos com capacidade de 100 mL para preparar as 10 diluições conforme apresentado na Tabela 01.

Tabela 1 – Quantidade de cada solução para realização da curva do azul de metileno.

Solução	Água destilada	Concentração	Absorbância
1 mL	99 mL	0,5 ppm	0.392
2 mL	98 mL	1,0 ppm	0.740
3 mL	97 mL	1,5 ppm	1.070
4 mL	96 mL	2,0 ppm	1.660
5 mL	95 mL	2,5 ppm	1.962
6 mL	94 mL	3,0 ppm	2.306
7 mL	93 mL	3,5 ppm	2.790
8 mL	92 mL	4,0 ppm	3.380
9 mL	91 mL	4,5 ppm	3.700
10 mL	90 mL	5,0 ppm	4.224

Fonte: Autoria própria.

O espectrofotômetro utilizado para construção da curva de calibração para determinação da concentração do azul de metileno foi o da marca HACH UV-VIS, modelo DR/5000. O comprimento de onda utilizado para a curva e análise da concentração foi de 664 nm. Este comprimento de onda foi determinado pelo pico de absorvância na curva de varredura (Figura 03).

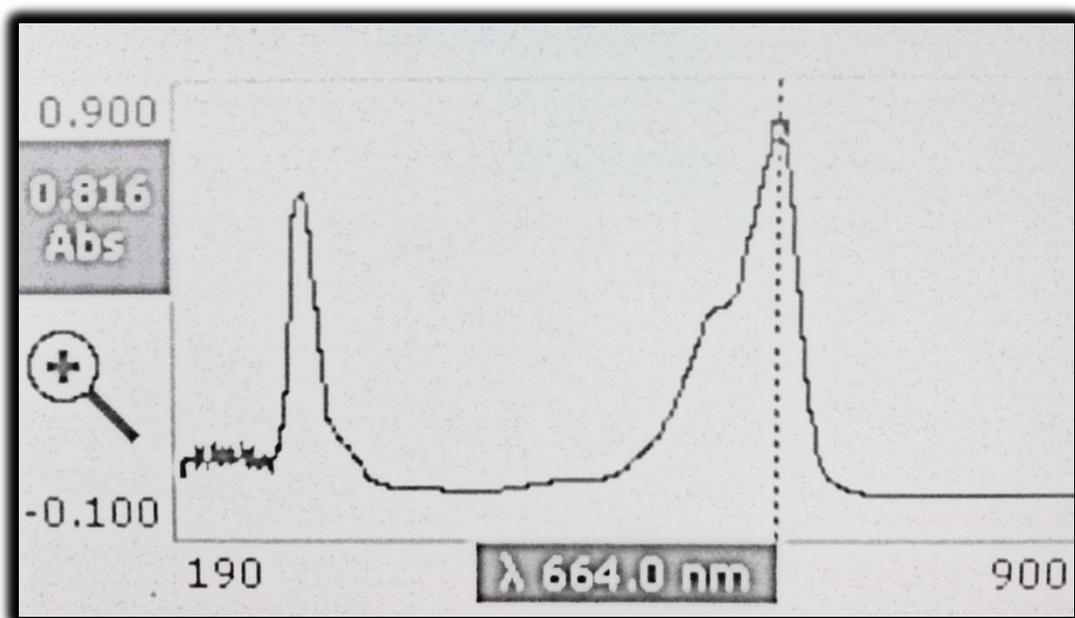


Figura 3 – Curva de varredura para o azul de metileno no Espectrofotômetro DR 5000.
Fonte – Autoria própria (2015).

Nas análises para determinação da curva e determinação da concentração do azul de metileno foi realizada a diluição das amostras para evitar valores superiores a 1,100 de absorvância e assim garantir a melhor precisão.

A interpolação dos dados de concentração e absorvância para determinação da curva de calibração do azul de metileno foi realizada na forma linear com os pontos obtidos das concentrações das soluções. O coeficiente de determinação ao quadrado (R^2) encontrado foi igual a 0.996 (Figura 04). Este valor, muito próximo ao unitário, que indica uma boa aproximação dos pontos à equação linear. Com a equação obtida para a curva, foi possível medir os valores das concentrações das amostras dos experimentos.

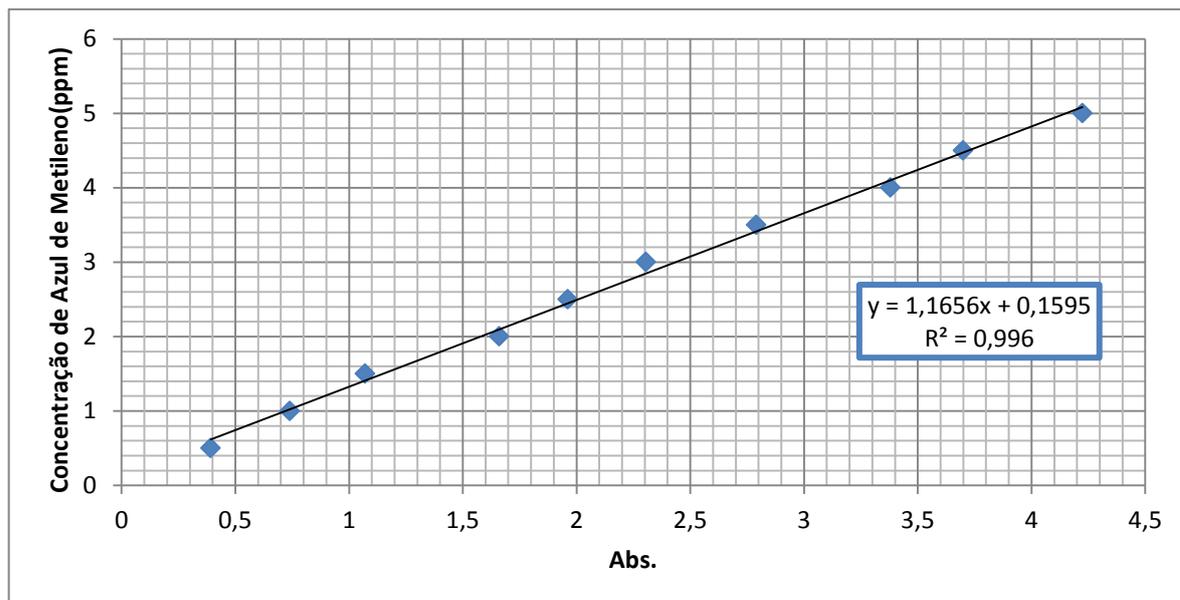


Figura 4 – Variação da concentração do azul de metileno x absorbância.
Fonte – Autoria própria (2015).

4.2 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO DOS EXPERIMENTOS

Para realização dos experimentos de fotocatalise foram utilizados dois reatores fotocatalíticos. O Primeiro reator (R1) foi montado utilizando um armário de madeira com uma porta com dobradiça com 50 cm de altura, 41 cm de largura e 54 cm de profundidade, onde foi utilizada a lâmpada de luz negra em uma luminária como fonte de radiação (Figura 05). O segundo reator fotocatalítico (R2) possui uma porta de correr com dimensões de 50 cm de altura, 33,5 cm de largura e 32 cm de profundidade. Neste segundo reator foi utilizada a lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação para a reação (Figura 06).



Figura 5 – Reator fotocatalítico com lâmpada de luz negra – R1
Fonte – Aatoria própria (2015).



Figura 6 – Reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio – R2.
Fonte – Aatoria própria (2015).

Os ensaios foram realizados com volume inicial de 400 ml da solução aquosa de azul de metileno acrescido ao catalizador dióxido de titânio em béqueres

de 500 ml de capacidade. Para os dois modelos de reatores foram utilizados agitadores magnéticos dentro do reator fotocatalítico de forma a manter mistura completa no processo de reação. Para reator com a lâmpada de mercúrio (R2) foi necessário à utilização de um frasco com água e gelo sob o agitador magnético, funcionando como um banho termostático. Este procedimento se faz necessário para evitar o superaquecimento da solução durante o experimento (Figura 07), tendo em vista que a lâmpada de vapor de mercúrio apresenta alto grau de aquecimento.

As fontes de radiação utilizadas foram lâmpada UV-A de luz negra ($\lambda=365$ nm) de 20 W de 127 V no reator R1 e lâmpada de vapor de mercúrio de 125W de 220V no Reator R2.

4.3 CARACTERÍSTICA E CONCENTRAÇÃO DO SEMICONDUTOR

Neste experimento foi utilizado como catalisador o TiO_2 da Audaz®, pó sólido branco e inodoro, área superficial de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho médio das partículas de aproximadamente 21nm. Foram testadas as quantidade totais de catalizador TiO_2 de 0,1; 0,5; 1,0 e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ no R1 e 0,5; 1,0 e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ no R2.

4.4 CONCENTRAÇÃO INICIAL E TEMPO DO EXPERIMENTO

O mínimo de tempo deixado em cada experimento foi de 150 minutos. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos utilizando-se uma pipeta, e colocados em tubos de ensaio. Após a retirada de todas as amostras, os tubos de ensaio com as amostras eram centrifugados por 10 minutos na velocidade de 3.500 rpm, para a separação entre a solução e TiO_2 . Ao término da centrifugação, eram retiradas as amostras dos tubos de ensaio e colocados em outros tubos para realizar a leitura de absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda de 664 nm para determinar-se a concentração das amostras.

A eficiência do processo foi determinada considerando a concentração inicial do azul de metileno e a variação no tempo, dada pela seguinte equação:

$$E(t) = 100 \cdot \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (4)$$

Onde, $E(t)$ é a eficiência da remoção da concentração no tempo t ; C_0 é a concentração Azul de Metileno inicial e $C(t)$ é a concentração de Azul de Metileno no tempo t .

4.5 MODELOS MATEMÁTICOS PARA OBTENÇÃO DA VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO

De forma a representar a curva de decaimento da concentração do Azul de Metileno nos ensaios da fotocatalise foram propostos dois modelos para determinação da velocidade de degradação.

Um modelo matemático da reação posposto para a análise do efeito da quantidade do catalisador na cinética de fotodegradação foi o modelo de pseudo-primeira-ordem, o qual é expresso em sua forma linear na equação 5 (FOGLER, 2015).

$$\ln(C/C_0) = -k_{ab} \cdot t \quad (5)$$

C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C a concentração residual (mg/L) em um dado tempo reacional, t (min), enquanto que k_{ab} é a constante cinética para reações de pseudo primeira- ordem. Um gráfico do $\ln(C/C_0)$ versus t permite obter o valor de k_{ab} através da inclinação da análise de regressão linear.

Para os ensaios em que a velocidade de degradação não é constante no tempo, foi proposto um modelo de degradação considerando uma equação diferencial ordinária (EDO) de primeira ordem não homogênea, conforme a equação 6:

$$dC(t)/dt + a_1 \cdot C(t) = a_2 \quad (6)$$

sendo: a_1 e a_2 parâmetros da EDO para cada curva de decaimento e $C(t)$ a concentração variando no tempo, t .

A equação 6 que resolve esta EDO é do tipo:

$$C(t) = a + b \cdot e^{-kt} \quad (6)$$

Os valores das constantes a , b , k são determinado pela interpolação dos resultados da curva de decaimento da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONCENTRAÇÃO SOLUÇÃO

No experimento com a lâmpada de luz negra, no reator R1, o efluente inicial tinha uma concentração entre 3,20 ppm e 3,70 ppm. As amostras foram submetidas a radiação para o tempo total do processo de 150 minutos. As leituras no espectrofotômetro foram realizadas a cada 30 minutos, para determinação dos níveis de absorbância e convertidos para concentração pela curva de concentração. Verificou-se, nos resultados encontrados no gráfico da Figura 7, uma concentração final menor quando utilizada a quantidade de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do catalisador TiO_2 , ocorrendo a variação da concentração de azul de metileno inicial de 2,20 ppm para 0,80 ppm, em 150 minutos. No entanto, em outro experimento utilizando a mesma quantidade de catalisador, mas com 2,89 ppm de azul de metileno inicial, obteve-se uma concentração de 1,92 ppm na mesma quantidade de tempo, neste caso, sendo verificado, que em maior concentração de solução, houve diminuição da fotodegradação do mesmo.

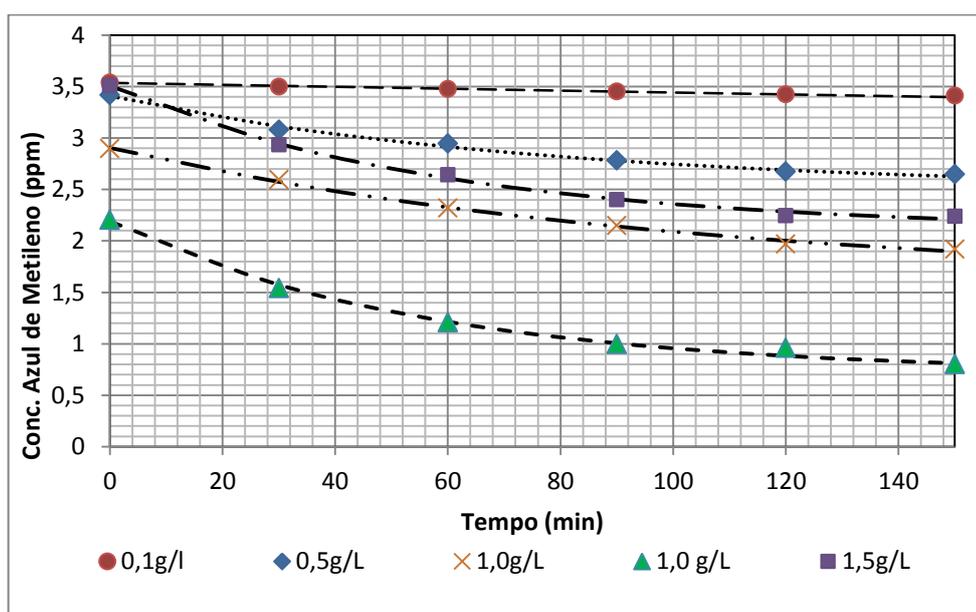


Figura 7 – Concentração de azul de metileno em função do tempo no R1.
Fonte – Autoria própria (2015).

A menor diferença de concentração inicial menos a final verificada no R1, foi para a quantidade $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , iniciando com 3,54 ppm e após 150 minutos, tendo ainda 3,41 ppm. A quantidade $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, foi o único experimento deixado por 1000 minutos, mas apresentando ainda uma concentração de 1,68 ppm de 3,42 ppm inicial de solução. Os resultados para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, se mostraram com boa degradação quando comparado com os resultados no mesmo reator, com concentração inicial de 3,51 ppm, ficou com 2,24 ppm após 150 minutos.

Em nenhum teste, a remoção foi completa, isso, é consequência da lâmpada de luz negra ser pouco energética, tendo baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, menor eficiência em promover a excitação dos elétrons do semicondutor, o que se reflete em uma menor taxa de degradação (TEIXEIRA; CANELA, 2007).

No experimento com a lâmpada de vapor de mercúrio a solução inicial tinha uma concentração entre 4,51 ppm a 4,61 ppm. Notou-se que o único experimento que não obteve remoção menor que 0,27 ppm, foi com quantidade de catalizador de 0,5 g/L (Figura 08).

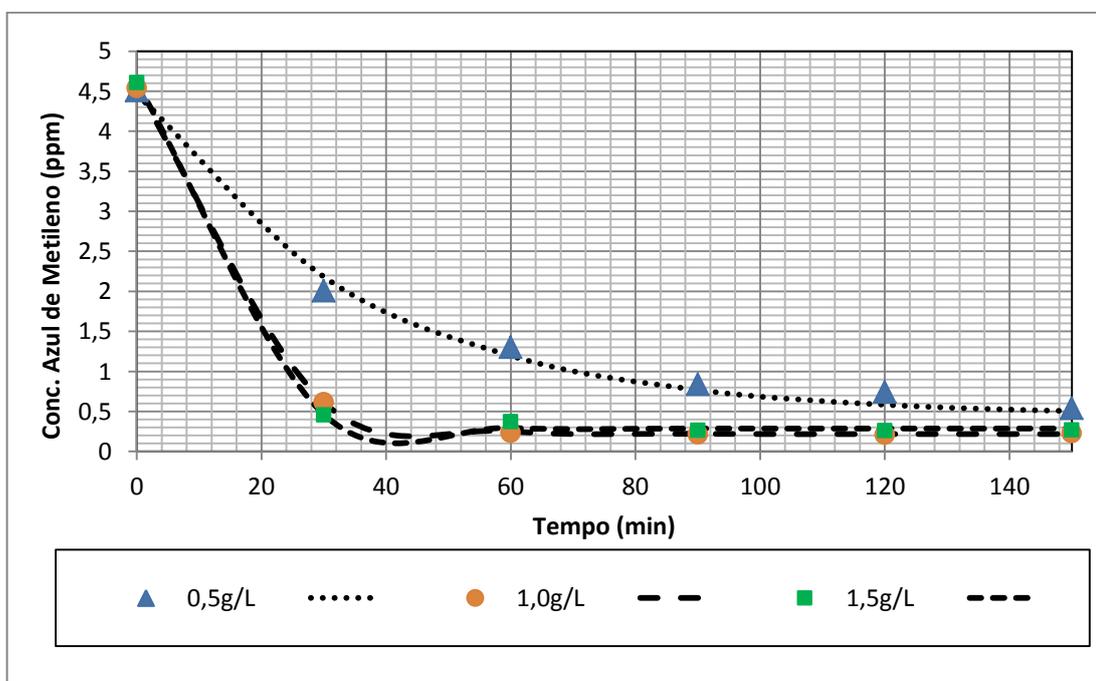


Figura 8 – Concentração de azul de metileno em função do tempo no R2.
Fonte – Autoria própria (2015).

Nos experimentos com quantidade de catalizador de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, nota-se uma estabilidade nas concentrações após 60 minutos, já para o experimento com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalizador tem uma tendência de estabilidade após os 150 minutos.

5.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Comparando a eficiência de cada quantidade de catalisador no reator com lâmpada de luz negra (Figura 09), verificou-se uma maior eficiência no experimento com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , apresentando uma eficiência de remoção do corante em 68 % em 150 minutos. A menor eficiência, foi verificada com $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , tendo apresentado apenas 3,65 % de eficiência após o mesmo período de tempo. Nos demais experimentos, com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, apresentou uma eficiência de 24,78 %, e para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, obteve uma eficiência de 38,18 %, ambos em 150 minutos.

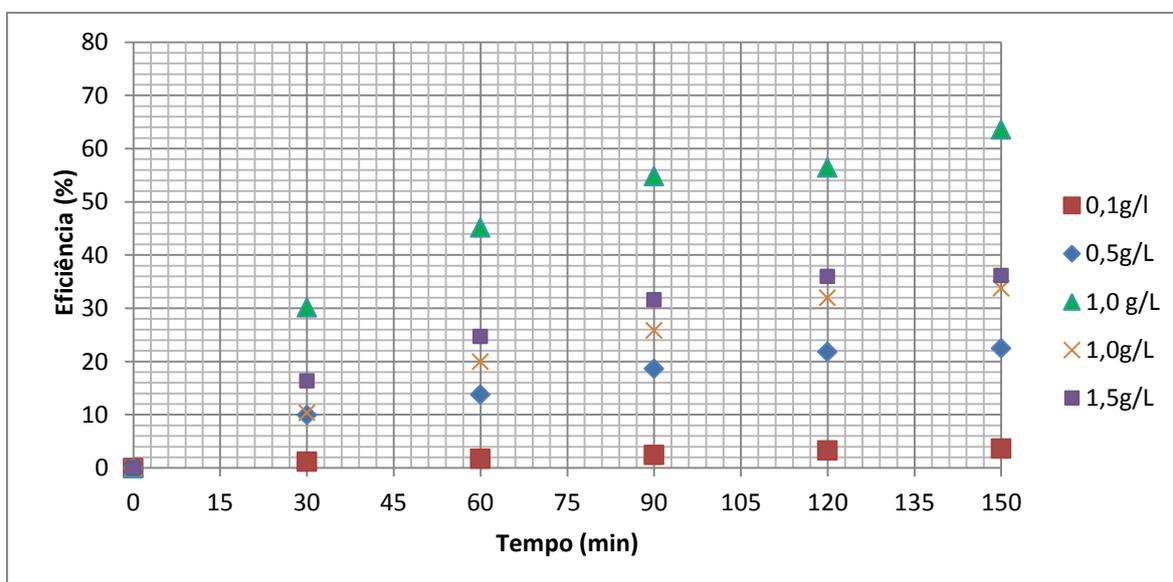


Figura 9 – Eficiência de remoção de comcenção no R1.
Fonte – Autoria própria (2015).

No reator com lâmpada de vapor de mercúrio a eficiência foi maior que 90 % com as três concentrações de catalisadores realizadas, no entanto, a que obteve uma maior eficiência em menos tempo, foi com 1,0 g.L⁻¹ de catalisador, tendo a remoção de 93,42 % em 60 minutos, já o experimento com 0,5 g.L⁻¹ de catalisador demorou 180 minutos para passar dos 90 % de eficiência. Para 1,5 g.L⁻¹ de catalisador obteve-se a eficiência máxima de 92,92 %, não tendo maiores eficiências no R2 devido a não possibilidade de remoção total do catalisador nos tubos amostrais (Figura 10).

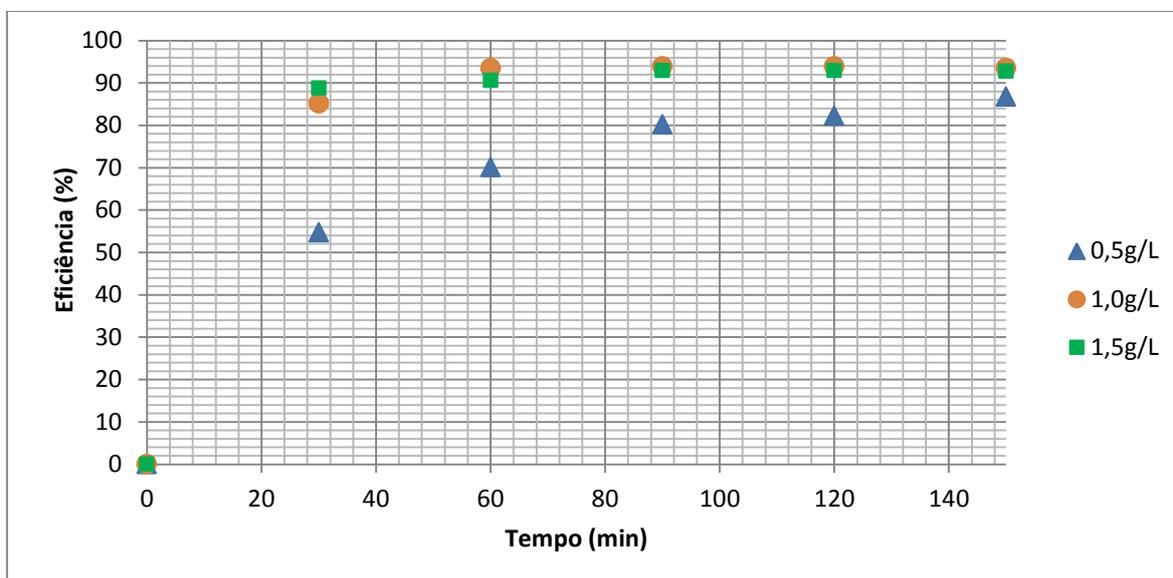


Figura 10 – Eficiência de remoção de azul de metileno no reator com lâmpada de vapor de mercúrio.

Fonte – Autoria própria (2015).

5.3 VELOCIDADE DE REAÇÃO

Utilizando a equação diferencial ordinária (EDO) de primeira ordem não homogênea, para encontrarem-se as concentrações de azul de metileno em função do tempo, obteve as linhas para cada quantidade de catalisador. Com essa EDO, podem-se encontrar valores aproximados de concentrações da solução em tempos que não foram tirados as amostras. Essas equações obtidas demonstram uma relação forte entre as variáveis do experimento, tendo os R² muito próximos a um.

Podendo ser utilizada para saber a quantidade de concentração em cada minuto de experimento. O R^2 mais baixo foi na quantidade de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ tendo o R^2 igual a $0,985$, os demais, foram todos acima de $0,99$ (Tabela 2).

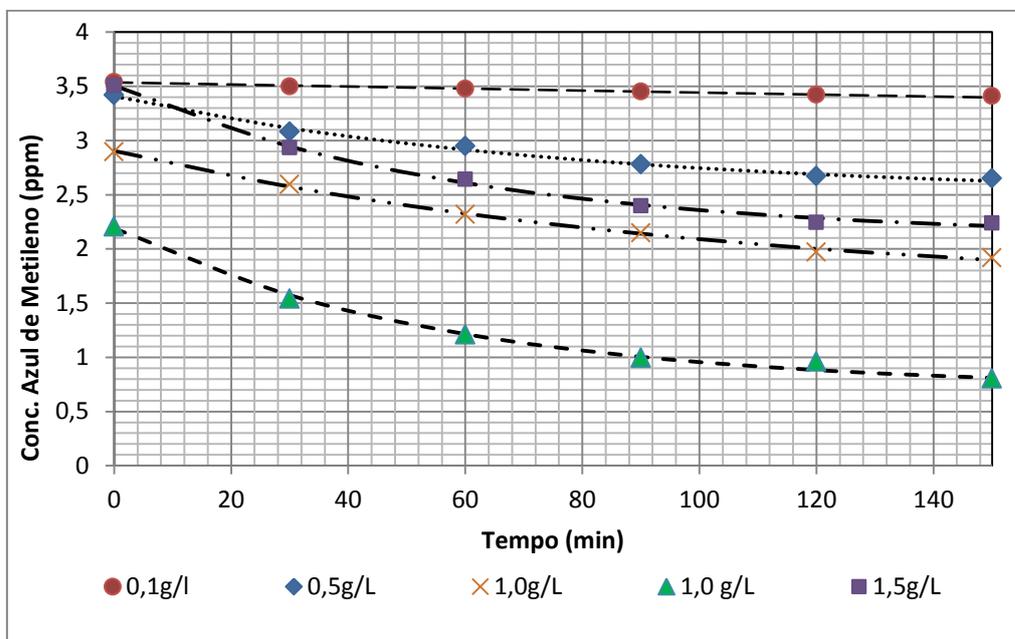


Figura 11 – Linhas de concentrações do corante em função do tempo no R1.
Fonte – Autoria própria (2015).

Tabela 2 – Equações para encontrar as concentrações das soluções em R1.

Massa de Catalisador (g.L^{-1})	Conc. AM inicial (ppm)	Equação	R^2
0,1	3,54	$C = 1,670 + 1,867 \cdot e^{-0,0005171 \cdot t}$	0,985
0,5	3,42	$C = 2,496 + 0,912 \cdot e^{-0,01293 \cdot t}$	0,993
1,0	2,90	$C = 1,583 + 1,321 \cdot e^{-0,009576 \cdot t}$	0,997
1,0	2,21	$C = 0,711 + 1,479 \cdot e^{-0,01794 \cdot t}$	0,994
1,5	3,51	$C = 2,100 + 1,406 \cdot e^{-0,01693 \cdot t}$	0,997

Fonte – Autoria própria (2015).

As concentrações encontradas em 150 minutos, a partir dessa equação para $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador foram de $3,40 \text{ ppm}$; para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, foi de $2,63 \text{ ppm}$; $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, foi de $1,9 \text{ ppm}$; em outro experimento com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ a foi de $0,81 \text{ ppm}$ e em $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ foi de $2,21 \text{ ppm}$.

Em R2, os resultados da EDO, seguiram os valores das amostras, obtendo também uma estabilidade em determinado tempo de experimento (Figura 12). Como

em R1, as equações obtidas demonstram uma relação forte entre as variáveis do experimento, tendo os R^2 muito próximos a um. Em R2, todos os coeficientes de determinação R^2 foram acima de 0,99 (Tabela 2).

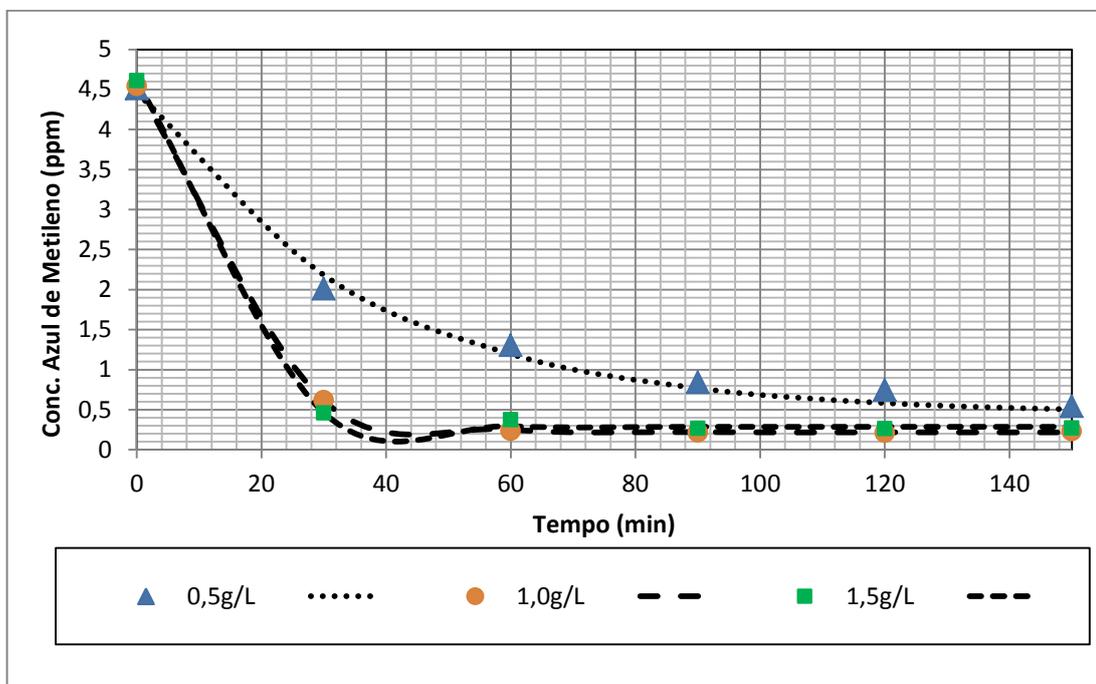


Figura 12 – Linhas de concentrações do corante em função do tempo no R2.

Tabela 3 – Equações para encontrar as concentrações das soluções em R2.

Massa de Catalisador (g.L^{-1})	Conc. AM inicial (ppm)	Equação	R^2
0,5	4,51	$C = 0,4432 + 4,0235 \cdot e^{-0,028 \cdot t}$	0,992
1,0	4,54	$C = 0,2174 + 4,3240 \cdot e^{-0,0797 \cdot t}$	1,000
1,5	4,61	$C = 0,2865 + 4,3242 \cdot e^{-0,1064 \cdot t}$	0,999

Fonte – Autoria própria (2015).

Os resultados das concentrações encontradas em 180 minutos de experimento para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 foi de 0,47 ppm; para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ foi de 0,22 e para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ foi 0,29 ppm em 180 minutos de processo.

No R1, as velocidades de reações encontradas foram quase a mesma para quantidade de catalisador $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, sendo as velocidades iniciais $0,0265 \text{ min}^{-1}$ e $0,0238 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, sendo a velocidade para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ um pouco maior do que $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 13). De acordo com Sauer (2002), á medida que a quantidade de catalisador aumenta, cresce o número de partículas de TiO_2

favorecendo tanto o número de moléculas adsorvidas como a quantidade de fótons absorvidos, aumentando a degradação. Porém, quando a quantidade do catalisador é alta, pode ocorrer a reflexão de luz incidente, ocasionando menor penetração de luz na solução, tendo uma diminuição na eficiência fotônica.

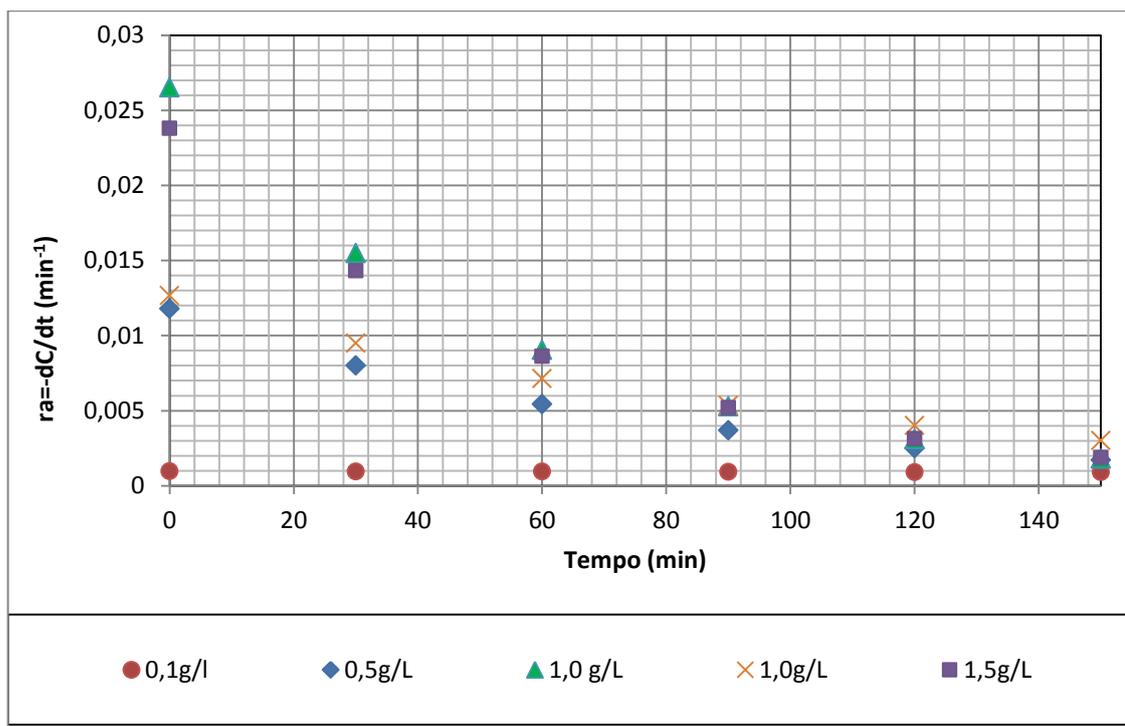


Figura 13 – Velocidade de reação fotocatalítica em R1.
Fonte – Autoria própria (2015).

As demais velocidades de reações iniciais em R1, foram de $0,00096 \text{ min}^{-1}$ para $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, $0,01179 \text{ min}^{-1}$ para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e em outro experimento com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ no mesmo reator foi de $0,01265 \text{ min}^{-1}$.

Já no R2, a velocidade de reação foi maior para a quantidade de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 quando comparado com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 14). Essa diferença de velocidade de reação entre os reatores, pode se dar por diferença no pH e temperatura, fatores que não foram controlados nos experimentos. No caso do pH, o catalisador tem o ponto isoelétrico ideal, quando o pH está inferior ao ponto isoelétrico, a superfície do fotocatalisador está positivamente carregada e quando está superior, fica negativamente carregada. Por isso, o pH afeta a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre o catalisador e o corante na

solução (SOBRINHO, 2014). Portanto, não podendo ser examinada nesse estudo, visto que não foram medidas essas variáveis.

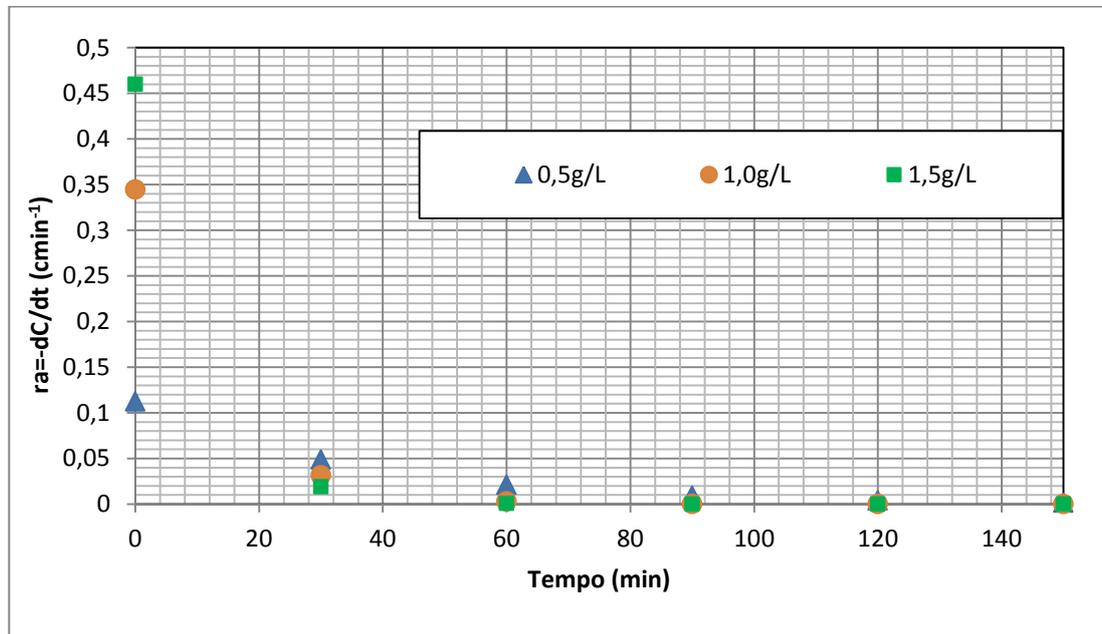


Figura 14 - Velocidade de reação fotocatalítica em R2.
Fonte – Autoria própria (2015).

Em números exatos, a velocidade de reação inicial em $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador foi de $0,1125 \text{ min}^{-1}$, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ foi de $0,3447 \text{ min}^{-1}$ e em $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ foi de 4602 min^{-1} . Apresentando velocidades acima das verificadas no R1.

5.4 LINEARIZAÇÃO CONCENTRAÇÃO PELO TEMPO

O efeito da quantidade de catalisador dióxido de titânio (TiO_2) foi investigado nos experimentos dos reatores R1 e R2. A análise do efeito da quantidade do TiO_2 na cinética de fotodegradação pode ser realizada com base no modelo de pseudo-primeira-ordem. Este modelo apresentou uma boa aproximação da curva de tendência, tendo valores de R^2 próximos a um (Figura 15).

No R1, a maior velocidade de reação encontrada foi de $0,005062 \text{ min}^{-1}$ para quantidade de TiO_2 de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração inicial de 2,21 ppm de azul de

metileno. Para a mesma quantidade de catalisador 1,0 g.L⁻¹, mas com concentração inicial de 2,90 ppm de azul de metileno, a velocidade de reação foi de 0,002821 min⁻¹. Essa menor velocidade, pode ser explicada pelo aumento da concentração do Azul de Metileno, acarretando em uma diminuição da energia que alcança o sítio catalítico (SALGADO; VALENTINI, 2015). Porém, para fazer essa afirmação no presente estudo, seria necessário variar mais as concentrações da solução.

Outras velocidades encontradas, foram de 0,002555 min⁻¹ para 1,5 g.L⁻¹ de catalisador, 0,000615 min⁻¹ para 0,5 g.L⁻¹ e 0,000247 min⁻¹ para 0,1 g.L⁻¹. Verificando as velocidades de reação mais baixas nas concentrações menores de catalisador (Tabela 4).

Tabela 4 – Equações do modelo Pseudo Primeira Ordem em R1.

Massa de Catalisador (g.L ⁻¹)	Conc. AM inicial (ppm)	Equação	R ²
0,1	3,54	$-\ln(C/C_0) = 0,000247.t + 0,002303$	0,983
0,5	3,42	$-\ln(C/C_0) = 0,000615.t + 0,119089$	0,919
1,0	2,90	$-\ln(C/C_0) = 0,0005062.t + 0,191922$	0,917
1,0	2,21	$-\ln(C/C_0) = 0,002821.t + 0,026222$	0,972
1,5	3,51	$-\ln(C/C_0) = 0,002555.t + 0,086916$	0,886

Fonte – A autoria própria (2015).

No R2, a curva de regressão foi elaborada antes das amostras apresentarem estabilidade, onde também apresentou valores de R² próximos a um (Tabela 5).

Tabela 5 – Equações do modelo Pseudo Primeira Ordem em R2.

Massa de Catalisador (g.L ⁻¹)	Conc. AM inicial (ppm)	Equação	R ²
0,5	4,51	$-\ln(C/C_0) = 0,017573.t + 0,113590$	0,969
1,0	4,54	$-\ln(C/C_0) = 0,045376.t + 0,182288$	0,949
1,5	4,61	$-\ln(C/C_0) = 0,039325.t + 0,336006$	0,804

Fonte – A autoria própria (2015).

A velocidade de reação encontrada foi de 0,017573 min⁻¹ para a quantidade de catalisador de 0,5 g.L⁻¹, 0,045376 min⁻¹ para 1,0 g.L⁻¹ e 0,039325 min⁻¹ para 1,5

g.L^{-1} . Como no R1, a menor velocidade de reação encontrada foi na menor quantidade de catalisador, e a maior velocidade para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

A diferença da velocidade de reação entre R1 e R2 é evidente. Para quantidade de catalisador de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ é de $0,0169 \text{ min}^{-1}$, para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ é de $0,0403 \text{ min}^{-1}$ e para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ é de $0,0367 \text{ min}^{-1}$, tendo sempre a maior velocidade de reação o R2.

6 CONCLUSÃO

Os efluentes gerados com corantes resultantes de tingimentos dos produtos das indústrias têxteis e de couro são poluentes que causam grandes prejuízos ao ambiente aquático.

Devido a essas preocupações, a fim de preservar o meio ambiente e atender as normas e legislações, processos oxidativos avançados (POA) são cada vez mais utilizados para a descontaminação desses tipos de efluentes. Esses processos que vem atraindo grande atenção por serem mais sustentáveis em longo prazo.

A fotocatalise heterogênea é uma alternativa para o tratamento, pois permite a utilização da radiação solar ou artificial para auxiliar as reações oxirredução induzidas na superfície de catalisadores como o dióxido de titânio.

No presente trabalho foi realizado o experimento de fotocatalise heterogênea em dois reatores, um com lâmpada negra e outro com lâmpada de vapor de Mercúrio, permitindo a comparação entre as eficiências dos processos de oxirredução por fotocatalise heterogênea.

Os resultados encontrados em relação a variação da concentração de Azul de Metileno ao longo do tempo da reação permitiu comparar as eficiências da remoção para diferentes quantidades do catalizador TiO_2 . Para os dois reatores a maior eficiência de remoção ocorreram para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

Verificaram-se ainda nos ensaios que a quantidade de catalizador influencia na velocidade da reação. Esta influencia ocorre devido a quantidade de catalisador, pois quanto maior o número de partículas de TiO_2 , aumenta o número de moléculas adsorvidas como a quantidade de fótons absorvidos, aumentando a degradação. Porém, quando a quantidade do catalisador é muito alta, pode ocorrer a reflexão de luz incidente, ocasionando menor penetração de luz na solução, tendo uma diminuição na eficiência fotônica.

O reator com lâmpada de vapor mercúrio apresentou maior eficiência e maior velocidade de reação do que o reator com lâmpada de luz negra. Isso ocorreu em consequência da lâmpada de luz negra ser pouco energética, tendo baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, menor eficiência em promover a excitação dos elétrons do semicondutor, o que se reflete em uma menor taxa de degradação.

Foram propostos dois modelos para determinação da velocidade de reação, a primeira, uma EDO não homogênea, em que a aproximação da equação foi forte

para condição de reação já estabilizada. Mas para as reações não estabilizadas, o melhor modelo foi o da linearização da equação de Pseudo Primeira Ordem, considerando valores próximos de azul de metileno.

7 RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros sugere-se um melhor controle nas concentrações iniciais do azul de metileno de forma a relacionar o efeito da concentração na taxa de reação.

Realizar experimento sem a presença de radiação, para verificar a variação da concentração da solução na condição de ensaio de adsorção.

Visando um processo de escala real, analisar uma possibilidade de reutilização do catalisador e propor um ensaio em escala piloto para análise dos custos de instalação e de manutenção do sistema.

REFERÊNCIAS

ARSLAN, Gulsen; YAZICI, Birgul; ERBIL, Mmehmet; The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v.124, p. 37-43, set. 2005.

CANDAL, Roberto J.; RODRÍGUEZ, Juan; CÓLON, Gerardo; GELOVER, Silvia; SANTOS, Elena V.; GONZÁLEZ, Antonio J.; BLESA, Miguel A. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa. **Red CYTED VIII-G**. Cap.7, p. 143-145, 2001.

CHÁCON, Juan M.; LEAL, Teresa; SÁNCHEZ, Manuel; BANDALA, Erick R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 144-150, jan. 2006.

DUTRA, D. A. M. **Avaliação do Fotossensibilizador Azul de Metileno em Diferentes Formulações Para Uso em Terapia Fotodinâmica**. Santa Maria, 2013, 62 f. Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

FABRÍCIO, Tailena .Naiara R.; BRAGA, Marylia A.; GOMES, Thamara Rosy S.; VASCONCELOS, Ana Karine P.; AQUINO, Marisete Dantas de; ARAÚJO, Rinaldo. 2010. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no cultivo de *Geobacillus Stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. In: **V CONNEPI**. 2010 Maceió.

LABSYNTH. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. Diadema, SP. 3p. 2009

LIMA, Adriana; GRACETTO, Augusto; BIONDO, Carlos Eduardo G; BATISTELA, Vagner; HIOKA, Noboru; SEVERINO, Divinomar; MACHADO, Antônio E. da H.; RODRIGUES, Máira R.; OLIVEIRA, Hueder P. M. de. Efeito do Solvente Sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO – UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, 2007, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos, São Paulo, 2007

NOGUEIRA, Raquel. F. P.; JARDIM, Wilson. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, Cuiabá, v. 59, p 338-344, 2013.

PASCHOALINO, F. C. S. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. Campinas, 2008, 87 f. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio. **Rev. Virtual de Química**, 2015.

SAUER, Ticiane. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

SAUER, Ticiane. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 2006. 279 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SOBRINHO, José F. Á. S.; **Emprego de Óxidos de Zinco e Titânio na Oxidação Fotocatalítica do Azul de Metileno**. 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes. Aracajú, 2014.

SURI, Rominder. P. S.; LIU, Junbiao.; HAND, David. W.; CRITTENDEN, John. C.; PERRAM, David. L.; MULLINS, Michael. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water environmental research**, v.65, n.5, p.665-673, jul./aug. 1993.

TEIXEIRA, Cláudia P. de A. B.; JARDIM, Wilson de F. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático**, v. 03, 83 p., Campinas, ago. 2004.

TEIXEIRA, Silvio C. G.; CANELA, Maria C. Degradação do pesticida Padron[®] por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v.30, n.8, mai. 2007.

TERAN, Francisco. **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro.** REMOA/UFSM, Santa Maria, v. 14, n.3, p.3316-3325, mai/ago. 2014.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patrícia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n.174, p. 61-71, 2001.

ZIOLLI, Roberta. L.; JARDIM, Wilson F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.