

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

DALVANIA FARIAS

**ZnO IMPREGNADO COM Fe E Ag APLICADO COMO CATALISADOR
NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO
CORANTE AZUL DE METILENO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

**PONTA GROSSA
2019**

DALVANIA FARIAS

**ZnO IMPREGNADO COM Fe E Ag APLICADO COMO CATALISADOR
NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO
CORANTE AZUL DE METILENO**

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

Orientadora: Prof^a Dra^a Giane Gonçalves Lenzi
Co-orientadora: Me. Lariana Negrão Beraldo de Almeida

PONTA GROSSA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná

Câmpus Ponta Grossa

Departamento Acadêmico de
Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

ZnO IMPREGNADO COM Fe E Ag APLICADO COMO CATALISADOR NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO CORANTE AZUL DE METILENO

Por

DALVANIA FARIAS

Monografia apresentada no dia 29 de novembro de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Mestranda Tatiana Gulminie Josué
(UTFPR)

Ma. Lariana Negrão Beraldo de Almeida
(UEM)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

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

- O termo de aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso.

RESUMO

FARIAS, Dalvania. **ZnO impregnado com Fe e Ag aplicado como catalisador na descoloração de solução aquosa contendo corante azul de metileno.** Defesa realizada em 29 de novembro de 2019. 41. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A água é um recurso importante para a manutenção da vida no nosso planeta, e a indústria têxtil consome grandes quantidades. A etapa do tingimento é responsável por grande parte da coloração do efluente resultante do beneficiamento dos tecidos, pois a maioria dos corantes não se fixa totalmente às fibras, tornando essa etapa ineficiente. O resultado são águas residuais com alta concentração de corante, além de outros componentes que, se forem descartados sem tratamento, geram grandes danos ao sistema aquático. Os tratamentos convencionais para este tipo de efluentes não são capazes de retirar toda a sua coloração, além de consistirem em diversas etapas envolvendo tratamentos químicos, físicos e biológicos. A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que vem sendo estudado como alternativa aos tratamentos usuais, visto que tem se mostrado eficiente na degradação desses poluentes. Diante deste cenário, o presente trabalho fundamentou-se em avaliar a eficiência e identificar dentre o ZnO comercial e o mesmo óxido promovido com ferro ou com prata, o melhor catalisador para degradar o corante azul de metileno (AM) em uma solução sintética. Em busca das melhores condições de operação, foram variados alguns parâmetros como o pH do meio reacional, a potência da fonte de radiação e a concentração de corante e do catalisador. Todos os catalisadores apresentaram resultados satisfatórios, entretanto os mais eficientes foram o ZnO e o 8%Ag/ZnO, sendo o segundo o que apresentou melhor desempenho dentre todos. O estudo demonstrou que o óxido de zinco, impregnado ou não com prata apresenta potencial no tratamento da descoloração de efluentes contendo azul de metileno.

Palavras -chave: Óxido de Zinco. Fotocatálise Heterogênea. Indústria Têxtil. Efluente. Descoloração.

ABSTRACT

FARIAS, Dalvania. **ZnO impregnated with Fe and Ag applied as a catalyst in the discoloration of a aqueous solution containing methylene blue dye.** Paper defense realized in 29th november 2019. 41. Final paper for the Course of Bachelor degree in Chemical Engineering at the Federal Technology University of Paraná – Ponta Grossa, 2019.

The water is a importante resource for the maintenance of life in our planet, and the textile industry consumes great quantities of it. The dyeing step is responsible for great part of the coloring of the resulting effluent of the tissue processing, hence the fact that majority of the dyes does not totally fix to the fibers, making this step inefficient. The result is residual Waters with high concentration of dye, besides other components that, if discarded without being treated, will be harmful to the aquatic system. Conventional treatments for these type of effluents are not capable of removing all of its coloring, besides of consisting in several steps involving chemical, physic, and biological treatments. The heterogeneous photo catalysis is a Advanced Oxidative Process that has been studied as an alternative to the usual treatments, since it has been shown efficient in the degradation of this pollutants. Facing this scenario, the following paper was fundamental to evaluate the efficiency and identificate between the commercial ZnO and the same oxide promoted with iron or silver, the best catalyst to degrade the methylene blue dye in a synthetic solution. In the search of better operational conditions, several parameters such as pH in the reaction medium, the potency of the radiation source and the concentration of dye and catalyst. All of the catalysts showed satisfactory results, however the most efficient were ZnO and the 8%Ag/ZnO, the second being the best performance of all. This paper demonstrated that the zinc oxide, impregnated or not with silver shows a potential to discoloration of effluents containing methylene blue dye.

Keywords: Zinc Oxide. Heterogeneous photocatalysis. Textile Industry. Effluent. Discoloration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processamento à úmido de tecidos de algodão e sintéticos.....	14
Figura 2 - Estrutura química do corante azul de metileno.	17
Figura 3 – Processos de tratamento de efluentes industriais	17
Figura 4 - Esquema de estação de tratamento utilizando o sistema de lodos ativados.	18
Figura 5 - Representação do processo da fotocatalise heterogênea.....	21
Figura 6 – Estruturas cristalinas da wurtzite, zinc blend e rocksalt.....	23
Figura 7 – Fluxograma com as etapas da pesquisa	27
Figura 8 – Câmara de fotocatalise utilizada nos testes cinéticos.....	28
Figura 9 – Concentração do AM versus absorbância.....	29
Figura 10 – Testes preliminares ZnO comercial, 8%Ag-ZnO e 8%Fe-ZnO	30
Figura 11 - Fotografias dos testes com ZnO 0,5 g L ⁻¹ ; 1 g L ⁻¹ e 1,5 g L ⁻¹	31
Figura 12 – Fotografias dos testes com 8%Ag-ZnO 0,5 g L ⁻¹ ; 1 g L ⁻¹ e 1,5 g L ⁻¹	31
Figura 13 – Fotografias dos testes com 8%Fe-ZnO 0,5 g L ⁻¹ ; 1 g L ⁻¹ e 1,5 g L ⁻¹	32
Figura 14– Degradação do AM com pH=2 e pH=9 com catalisador 8%Ag-ZnO	33
Figura 15 - Fotografias dos testes com 8%Ag-ZnO em pH= 9 e pH=2.....	33
Figura 16 - Degradação do AM com 8%Ag-ZnO em diferentes concentrações de corante ..	34
Figura 17 - Fotografias dos testes com diferentes concentrações iniciais de corante	35
Figura 18 - Influência da radiação na descoloração do AM.....	36
Figura 19 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com 8%Ag-ZnO, em pH=2,5mgL ⁻¹ de corante e com 125 W e 250 W.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagens de remoção dos dois melhores catalizadores	31
Tabela 2 – Porcentagens de remoção do AM utilizando 8%AgZnO em diferentes pH's.....	33
Tabela 3 - Porcentagens de remoção do corante em diferentes concentrações.	34
Tabela 4 – Porcentagens de remoção do corante utilizando a lâmpada de 250W.	36

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	11
2.OBJETIVOS	13
2.1OBJETIVO GERAL	13
2.2OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3.REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	14
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	16
3.3 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTOS UTILIZADOS	17
3.3.1 Tratamentos biológicos	18
3.3.2 Tratamentos físicos	18
3.3.3 Tratamentos químicos	19
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
3.5 FOTOCATALISADORES.....	21
3.5.1 Óxido de zinco	22
3.5.2 Modificação superficial de catalisadores com metais	23
4. METODOLOGIA	26
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	26
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES IMPREGNADOS COM Fe E Ag.....	26
4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS	26
4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM REATOR BATELADA	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	29
5.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	30
5.2.1 Influência do tipo e concentração do catalisador	30
5.2.2 Influência do pH	32

5.2.3 Influência da concentração de corante	34
5.2.4 Influência da Radiação	36
7. CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

Preservar os recursos naturais é uma das principais preocupações da atualidade. É preciso conciliar as atividades industriais com questões ambientais para que tanto a atual quanto as futuras gerações não sofram as consequências de um meio ambiente poluído. A contaminação de águas naturais por efluente industriais é um grande problema, pois gera impacto prejudicial ao ecossistema aquático ali presente.

A indústria têxtil contribui para uma grande geração de efluentes líquidos visto que, para a manufatura de tais produtos, utiliza-se volume considerável de água. Tais efluentes, por muitas vezes, possuem forte coloração que é proveniente de corantes sintéticos utilizados durante o beneficiamento dos tecidos. Nesse sentido, antes de serem lançados em corpos hídricos, essas águas residuais devem ser submetidas a tratamentos que retirem, dentre outros compostos, a coloração presente.

Para atender as exigências das legislações vigentes sobre descarte de efluentes, além de estudos de aprimoramento dos tratamentos convencionais já utilizados, diversas outras pesquisas são realizadas. Técnicas como os Processos Oxidativos Avançados (POA's) se destacam por serem capazes de mineralizar por completo tais componentes tóxicos, como é o caso dos corantes, e não apenas transferi-los de fase.

Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora. Esse processo envolve a utilização de fotocatalisadores que, quando expostos à radiação são ativados e catalisam reações químicas, degradando a matéria orgânica e a transformando em materiais inócuos.

Alguns fatores podem influenciar as reações fotocatalíticas tais como o pH, radiação, concentração inicial de poluente, o tipo de catalisador, dentre outros. No que diz respeito aos catalisadores, sabe-se que o material mais utilizado para esta finalidade é o dióxido de titânio (TiO_2) devido as suas boas propriedades fotocatalíticas já bem estabelecidas na literatura, contudo outro material que vem sendo bastante estudado é o ZnO que possui um valor relativamente mais baixo em relação ao TiO_2 e tem se mostrado muito promissor na degradação de compostos orgânicos como é o caso dos corantes. Com o intuito de melhorar o desempenho de materiais fotocatalíticos, alguns metais podem ser adicionados à superfície do material, tais como Fe, Ag, Cu, Al, Mn, entre outros.

Autores como Giraldi et al. (2016) avaliaram o potencial de descoloração do azul de metileno (AM) por fotocatalise utilizando ZnO puro e impregnado com manganês (Mn) obtendo êxito em ambos, contudo, os melhores resultados foram observados nos ensaios onde houve a impregnação do metal ao catalisador.

O estudo de Almeida (2017) aponta a utilização de ZnO impregnado com 5%Ag/ZnO como potencial na degradação de cafeína por fotocatalise heterogênea, obtendo melhores resultados frente ao mesmo catalisador sem a impregnação com prata e à outros fotocatalisadores amplamente utilizados na atualidade.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe estudar a descoloração do corante Azul de Metileno em solução aquosa por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO comercial e impregnado com Fe e Ag.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consiste em avaliar a eficiência do ZnO comercial e impregnado com Fe e Ag na descoloração de solução aquosa contendo corante Azul de metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar o melhor catalisador para a descoloração da solução sintética contendo corante;
- Determinar a melhor condição de pH e concentração inicial de poluente;
- Executar testes de adsorção e fotólise;
- Realizar teste em lâmpada de 250 W com as melhores condições encontradas anteriormente.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Durante o processamento têxtil necessita-se de um grande volume de água. A produção em si é dividida em várias etapas (fiação, tecelagem, beneficiamento ou acabamento dos tecidos e a confecção). Durante a etapa de beneficiamento do tecido acontece o tingimento e posteriormente as diversas lavagens, fazendo com que o corante que não se fixou nas fibras do tecido durante o processo de tingimento, seja então descartado por meio das lavagens (OLIVEIRA, 2013). De acordo com Silva et al. (2017) aproximadamente 50% dos corantes utilizados na etapa de tingimento não se fixam às fibras das tramas dos tecidos e são descartados juntamente no efluente, o que ocasiona preocupação em relação a toxicidade e ao tratamento que deverá ser utilizado para estes efluentes líquidos. Na Figura 1 são descritas as etapas do processamento de tecidos de algodão e mesclas de algodão à úmido (ARAUJO & CASTRO,1984; HASSEMER & SENS)

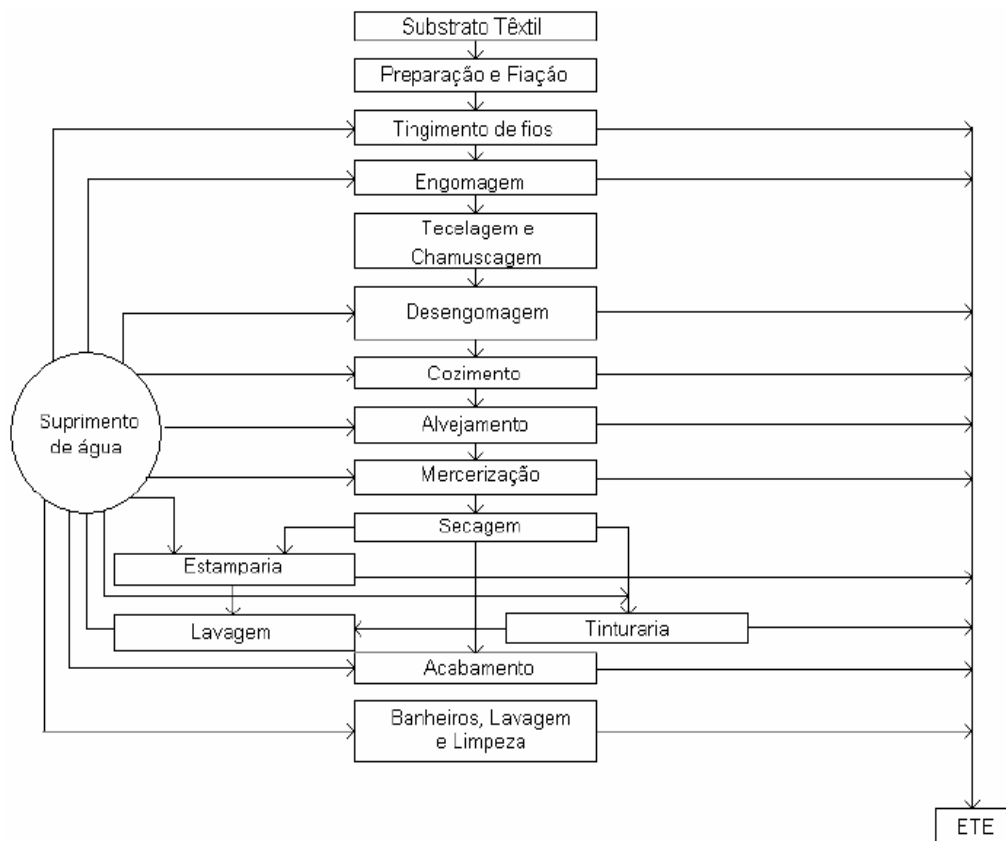


Figura 1: Etapas do processamento à úmido de tecidos de algodão e sintéticos.
Fonte: Braille & Cavalcanti, 1993.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) a tecnologia utilizada depende da natureza da fibra dos tecidos, disponibilidade do corante, considerações econômicas. Conforme Tomimitsu (2012), geralmente é preciso adicionar ácidos, detergentes e outros produtos na lavagem o que aumenta ainda mais a toxicidade do fluente (PALACIO, 2009).

Como o mercado é cada vez mais exigente neste setor, os processos são cada vez mais diversificados, porém podemos caracterizar como uma sequência de operações e, embora haja diferenças de tecnologia entre empresas de pequeno e grande porte, todas consomem quantidades significativas de água (TOMIMITSU, 2012).

Para colorir 1kg de algodão são utilizados de 70 a 150L de água e 80% desse volume é descartado como efluente (CHAKRABORTY et al., 2005). Essa situação se agrava pelo fato de que, em alguns casos, até 50% dos corantes aplicados às fibras dos tecidos não são fixados a elas, formando águas residuárias (HARRELKAS et al., 2009).

Os corantes presentes nessas águas residuais são compostos orgânicos que apresentam grupos cromóforos em sua estrutura responsáveis por conferir a propriedade de absorver luz de forma seletiva, característica que confere o aspecto colorido desses compostos que, mesmo em baixas concentrações, presentes na água, prejudicam a transmissão da luz solar nos rios onde são despejados trazendo danos aos ecossistemas aquáticos pois a redução da penetração da luz dificulta a fotossíntese (KIMURA et al., 1999; SILVA et al., 2017; BANAT et al., 1996). A oxidação biológica desses compostos também é responsável pelo consumo do oxigênio dissolvido do ambiente aquático, prejudicando a atividade respiratória da comunidade presente nesse meio. A biotransformação desses corantes, em condições anaeróbias, propicia a formação de aminas, benzinas e outros compostos intermediários potencialmente cancerígenos (Honório, 2013).

A legislação no Brasil para os despejos de efluentes têxteis é regida pela NBR 357/2005, onde cita que os mesmos sejam ausentes visualmente de coloração residual e que a concentração dos componentes do efluente respeitem o limite para o lançamento nos corpos receptores (Honorio, 2013). Esta é complementada pela resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, esta que também estabelece os padrões para o lançamento de efluentes.

Essas regulamentações, aliadas à cobrança da sociedade levaram ao desenvolvimento de tecnologias para o tratamento dos efluentes gerados no processamento têxtil, várias técnicas foram desenvolvidas, entre elas o tratamento químico e o biológico são os mais convencionais, porém, a maioria dos compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente são resistentes aos mesmos (RAMOS et al., 2018).

3.2 CORANTES TÊXTEIS

A origem dos corantes têxteis é indeterminada, de acordo com Guaratini e Zanoni (2000), se deu na Europa no século XVI, mas conforme Dallago, Smaniotto e Oliveira (2005) existem relatos do seu uso no Egito em muitos tecidos coloridos encontrados em múmias, sendo que no Brasil foi utilizado em toda a história. O Pau Brasil, planta que deu origem ao nome do nosso país, era utilizado para extrair um pigmento que podia tingir fortemente tecidos com as cores vermelho, rosa e marrom (Dallago, Smaniotto e Oliveira, 2005).

Antes do descobrimento dos corantes sintéticos, todos os corantes eram naturais, derivados de folhas, frutos e animais. O primeiro corante sintético foi descoberto na Inglaterra no ano de 1856, mas a Alemanha, devido ao desenvolvimento tecnológico em meados de 1915, deteve toda a produção até a Segunda Guerra Mundial. No Brasil, os corantes sintéticos começaram a ser produzidos depois da Primeira Guerra Mundial e, no ano 2000, a maioria dos fabricantes se encontravam nos estados de São Paulo e do Rio de Janeiro (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Em relação à produção de corantes, aproximadamente 10.000 variedades são fabricadas em escala industrial. Deste montante, cerca de 2.000 tipos são destinados diretamente à indústria têxtil. Além disso, no Brasil utiliza-se em torno de 20 t/ano de corantes têxteis e 20% são descartados como efluentes (DALLAGO et al., 2005).

Os corantes possuem grupos funcionais chamados cromóforos que são responsáveis por atribuir cor às suas moléculas. Esses compostos podem ser classificados pela forma de fixação, onde tem-se como exemplos os corantes ácidos, básicos, diretos, reativos e sulfurosos (HONÓRIO, 2013). Quanto a estrutura química são classificados pela existência de certos grupos cromóforos, sendo as classes azo, heterocíclicos, antraquinônicos e trifenilmetanos os mais importantes (ZOLLINGER, 1987).

O azul de metileno (AM), corante utilizado no presente estudo é um corante catiônico, heterocíclico, de composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$ que possui heteroátomos de nitrogênio e enxofre positivamente carregados, pertencendo à classe de compostos das tiazinas (Figura 2). É amplamente utilizado como corante no tingimento de algodão e seda (ZOLLINGER, 1987; BONINI, 2005).

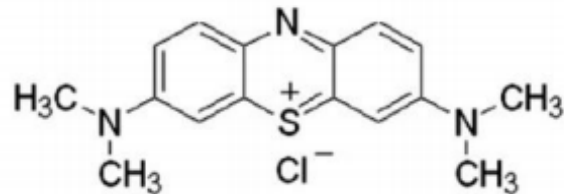


Figura 2: Estrutura química do corante azul de metileno.
Fonte: DOMINGUINI et al., (2014).

3.3 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTOS UTILIZADOS

Os corantes são substâncias facilmente detectáveis pois, mesmo em baixas concentrações, conferem coloração à água, sendo visíveis a olho nu. Logo, quando despejado em rios causa a mudança na cor do mesmo e isso faz com que qualquer pessoa e/ou órgão de controle ambiental possam detectar facilmente o descarte indevido desses despejos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Como se pode perceber, o setor têxtil apresenta potencial como poluidor ambiental pois, produzem grandes quantidades de efluentes com alta concentração de corantes e compostos tóxicos. Nesse contexto, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas para transformar e/ou diminuir a toxicidade desses compostos.

A Figura 3 traz os principais métodos empregados no tratamento dos efluentes industriais provenientes da indústria têxtil (FREIRE et al., 2000).



Figura 3: Processos de tratamento de efluentes industriais.
Fonte: Freire et al., (2000).

3.3.1 Tratamentos biológicos

Os processos de biodegradação têm sido uma área muito promissora no tratamento destes efluentes e são os mais utilizados devido à sua eficiência e pelo fato de tratar grandes quantidades de efluentes. O processo se baseia no uso de micro-organismos que se multiplicam consumindo esses resíduos como fonte de nutrientes (HANCOCK, 1999).

O processo biológico mais utilizado é o sistema de lodo ativado, representado esquematicamente na Figura 4. Método baseado na agitação dos micro-organismos de forma aeróbica (onde há presença de ar) causando a metabolização e floculação da maior parte da matéria orgânica, entretanto, esse método apresenta a desvantagem de ser suscetível a composição dos resíduos, além de produzir grandes quantidades de lodo com altos teores de corantes adsorvidos, ou seja, sem alternativas de reaproveitamento (KUNZ et al., 2002).

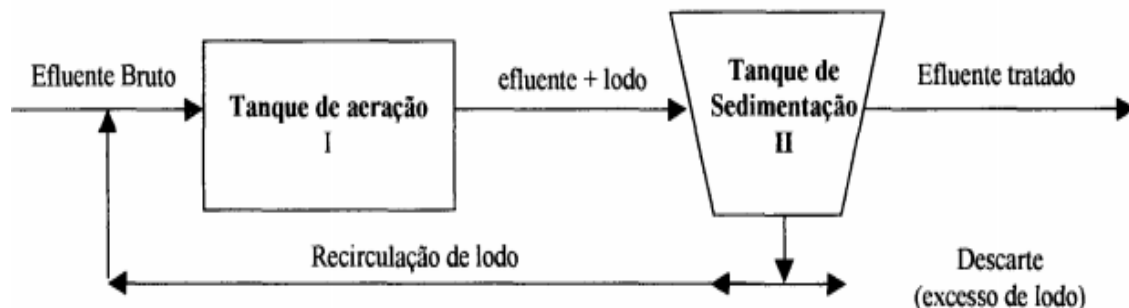


Figura 4: Esquema de estação de tratamento utilizando o sistema de lodos ativados.
Fonte: Rodrigues (2011).

3.3.2 Tratamentos físicos

Esses processos são caracterizados pela separação de fases, como exemplo a filtração, sedimentação, decantação, entre outros; e pela transição de fases, como na adsorção, extração por solventes e separação por membranas, como a osmose reversa, hiper e ultrafiltração (RODRIGUES, 2001).

Os métodos de separação por membranas são atrativos pelo fato de permitirem a reutilização da água no processo, o que é interessante visto as perspectivas de escassez futura e da legislação vigente (KUNZ et al., 2002).

A principal desvantagem desse processo consiste no fato de os contaminantes presentes no efluente não serem nem degradados nem eliminados, apenas transferidos para outra fase. Embora o volume de poluente seja diminuído, ele permanece existente de forma concentrada (FREIRE et al., 2000).

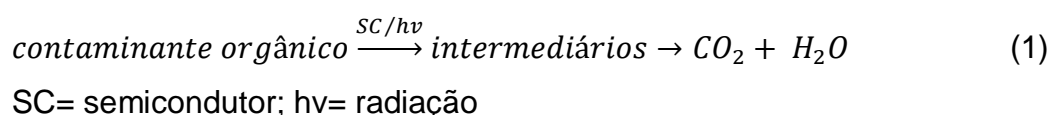
3.3.3 Tratamentos químicos

Esses métodos podem ser empregados na neutralização de ácidos, bases, na remoção de material coloidal, materiais pesados e óleos e, por consequência também auxilia na remoção de cor e turbidez (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Dentre os principais processos químicos pode-se destacar a coagulação/floculação que pode remover a cor do efluente deixando-o dentro dos padrões permitidos para posterior descarga nos rios. Na coagulação um agente coagulante é adicionado a fim de reduzir as forças que matêm separadas as partículas em suspensão, já a floculação acontece por meio da aglomeração de partículas, formando partículas maiores através de transporte de fluido (KONRADT-MORAES et al., 2010). Porém, para que essa técnica seja eficiente, é necessária a adição de excesso de polieletrólito, que gera outro resíduo potencial ao efluente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são processos onde radicais hioxilas (OH) atuam como oxidantes principais, por ser altamente reativo promove a degradação de poluentes em poucos minutos (SOUZA, 2006). Se destacam no tratamento de efluentes têxteis pelo fato de mineralizar os componentes tóxicos (POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006).

De forma geral os POA's são empregados para que ocorra a máxima conversão de matéria orgânica em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). De acordo com Azevedo (2011) a reação fotocatalítica global pode ser expressa pela equação 1:



Uma diversidade de processos desse tipo vêm sendo estudados, na maioria das vezes usando ozônio e peróxido de hidrogênio como oxidantes, nesse caso a degradação ocorre em uma fase, por isso são chamados homogêneos. Quando

semicondutores são utilizados como oxidantes, esses são denominados processos heterogêneos (RODRIGUES, 2001).

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Antes de entender o conceito de fotocatalise heterogênea, é necessária a compreensão do que é uma reação fotoquímica e do que é catálise, pois, de acordo com Azevedo (2011) o termo vem da junção dessas palavras. Segundo Fogler (2013), catálise é a ocorrência, utilização e estudo de catalisadores e de processos catalíticos, ou seja, o uso de substâncias que alteram a velocidade de uma reação, porém saem inalterados do processo. O processo catalítico heterogêneo está relacionado a sistemas que envolvem mais de uma fase entre catalisador e os outros reagentes, geralmente o catalisador se encontra na fase sólida e os reagentes ou produtos em fase líquida ou gasosa. Uma reação fotoquímica é qualquer tipo de reação química que foi ocasionada pela ação da radiação ultravioleta, visível ou infravermelho. Portanto, fotocatalise heterogênea pode ser definida como a aceleração de uma fotorreação com o uso de um catalisador na fase sólida (AZEVEDO, 2011).

Conforme representado na Figura 5, a fotocatalise acontece quando fótons com uma energia maior ou igual a do *band gap* (diferença energética entre banda de valência e banda de condução) ativam o catalisador, que geralmente são semicondutores inorgânicos (TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2004). De acordo com Shakelford (2008), um semicondutor é uma substância que tem uma condutividade intermediária, ou seja, não é isolante nem condutor e o espaçamento entre as bandas de valência (BV) e condução é relativamente pequeno. O band gap é a barreira à ser vencida para que o elétron da banda de valência (BV) seja promovido para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna na banda de valência.

O caráter redutor deste elétron que foi promovido da banda de valência para a banda de condução e o caráter oxidante da lacuna criada na banda de valência permitem que os substratos sofram reações redox, promovendo as transformações físico químicas de interesse (TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2004). O amplo interesse da fotocatalise para aplicação ambiental deve-se ao fato da degradação provocada por essas transformações, pois é possível degradar compostos orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

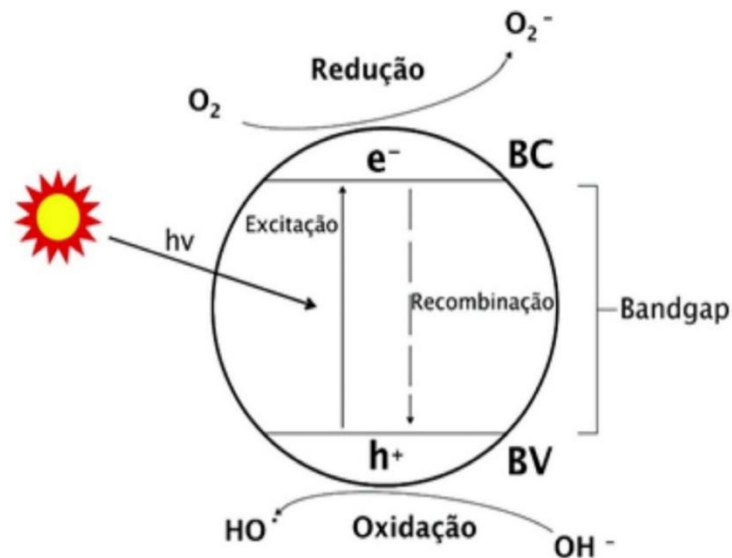


Figura 5: Representação do processo da fotocatalise heterogenea
Fonte: Pandoli et al., (2015).

Além do tratamento de efluentes industriais, as principais aplicações da fotocatalise heterogenea são feitas no tratamento de gases, águas subterrâneas, desinfecção de água de abastecimento e esgoto, ar em ambientes fechados, superfícies auto-limpantes e autoesterilizantes (FERREIRA, 2005). O método já vem sendo aplicado na desodorização de ambientes, pois degrada substâncias que causam mal odor, em tintas e revestimentos anti-bactericidas de centros cirúrgicos, em vidros antiembassantes e auto-limpantes (LACEY; SCHIRMER, 2008).

3.5 FOTOCATALISADORES

Um bom catalisador deve apresentar as seguintes características: ter elevada área superficial, partículas esféricas e com tamanhos parecidos e sem porosidade interna. Já um fotocatalisador (semicondutor) deve oferecer boas condições de fotoatividade e fotoestabilidade. No que diz respeito à primeira propriedade, esta relaciona-se à velocidade da reação que ele catalisa, já a segunda propriedade, fotoestabilidade, diz respeito à conservação das características físico-químicas quando incidido radiação (SOUZA et al., 2018). Porém, nem todos os semicondutores oferecem fotoestabilidade, como é o caso do sulfeto de Cádmiu que, segundo Teixeira (2004), que consegue absorver radiação até 510 nm, mas na incidência de radiação ultravioleta sofre corrosão formando íons Cd^{2+} o que impede o seu uso pra descontaminação. Ainda nesse contexto, além de apresentar boas condições de fotoatividade e fotoestabilidade, um bom fotocatalisador não deve apresentar

toxicidade.

Alguns óxidos com uma faixa de *band gap* larga, como exemplo dióxido de titânio, óxidos de zinco, magnésio, cobre, ferro, tungstênio, zircônio e estanho, podem ser utilizados na degradação de poluentes por oxidação (SOUZA et al., 2018).

De acordo com Giraldi et al. (2016), catalisadores como dióxido de Titânio (TiO_2) e Óxido de Zinco (ZnO), são os mais utilizados devido às suas estruturas eletrônicas que apresentam, em seus estados fundamentais, uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, características positivas para a fotocatalise.

3.5.1 Óxido de zinco

Embora o dióxido de titânio (TiO_2) seja o semicondutor mais estudado que os outros na remediação de águas, o óxido de zinco (ZnO) vem sendo um ótimo substituto, devido ao fato de ter uma energia de *band gap* semelhante ao TiO_2 na forma anatase, rutilo, brookite (aproximadamente 3,4 eV) e baixa toxicidade (STAROWICZ; STYPUŁA, 2008). O óxido de zinco é um bom fotocatalisador, tem baixo custo e alta capacidade de oxidação. Apresenta-se como um sólido de coloração esbranquiçada e estrutura hexagonal, tem um mecanismo de degradação parecido com o do TiO_2 e alta atividade fotocatalítica e fotoquímica (STAN et al., 2015).

Esse semicondutor é encontrado na natureza de três formas, como podemos observar na Figura 6, na forma de wurtzita hexagonal, que é a estrutura estável mais comum, possui uma área superficial com muitos defeitos, um fator que aumenta a sua capacidade catalítica, pois as impurezas entram facilmente em seu retículo cristalino. As outras duas formas de ZnO possuem formato cúbico e são denominadas *zinc blend* e *rocksalt* e são mais incomuns de se obter (BODKE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2018).

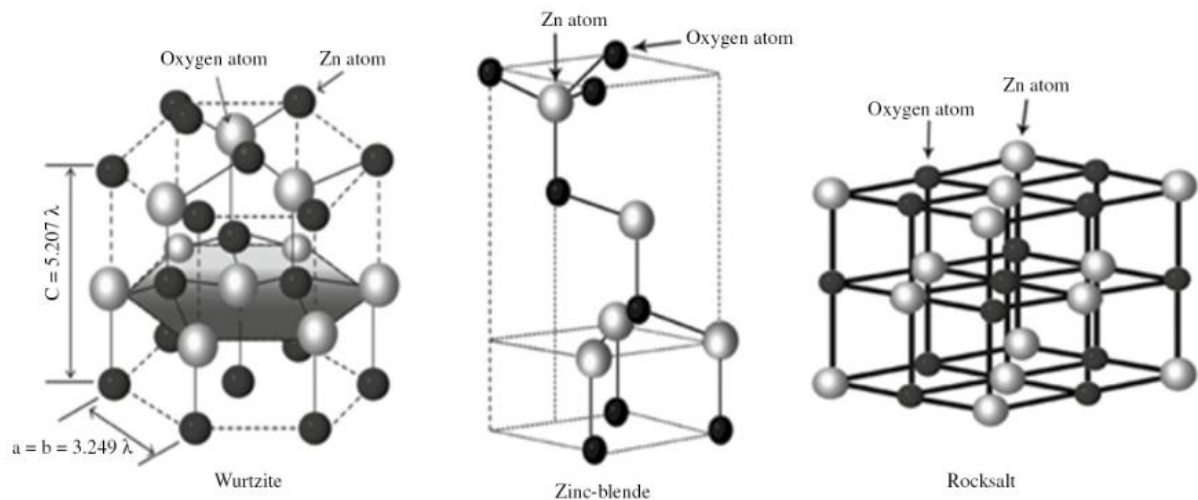


Figura 6: Estruturas cristalinas da wurtzite, zinc blend e rocksalt, respectivamente.
Fonte: Ali, Phull e Zia (2018).

3.5.2 Modificação superficial de catalisadores com metais

Os fotocatalisadores são versáteis e destacam-se por proporcionar uma condição suave para que a reação aconteça, porém essas aplicações acabam sendo limitadas pelo fato de alguns semicondutores possuírem baixa eficiência frente à alguns compostos, geralmente os que possuem estruturas aromáticas (WANG et al, 2014).

É possível melhorar o desempenho desses semicondutores na degradação de contaminantes, dentre as principais estratégias utilizadas para essa finalidade é a incorporação de metais aos fotocatalisadores. Essa incorporação altera o valor do *band gap* influenciando no posicionamento das bandas de valência (BV) e condução (BC) do material e possibilitando que os semicondutores estendam sua absorção de comprimentos de onda no UV para a região do visível. O surgimento de novos níveis de energia se deve ao fato das partículas do dopante se dispersarem na matriz do catalisador, utilizando menos energia para excitar o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Além disso, a dopagem ainda pode possibilitar o impedimento da formação do par e^-/h^+ (elétron-lacuna) no decorrer da irradiação, aumentando assim a fotoatividade do catalisador (GIRALDI et al., 2016).

Por se tratar de um elemento abundante na superfície do nosso planeta, o ferro (Fe), é amplamente utilizado em diversos setores por sua diversidade de propriedades (magnéticas, físico-químicas, morfológicas, entre outras). Estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar a capacidade fotocatalítica de semicondutores utilizando

ferro (Fe) e outros metais de transição e têm se mostrado interessantes do ponto de vista tecnológico devido a sua eficiência e por serem baratos (WANG et al, 2014; OLIVEIRA; FABRIS E PEREIRA, 2013; BHATIA e DHIR, 2016).

Da mesma forma que o ferro (Fe), a prata (Ag) têm se mostrado potencial na impregnação à semicondutores empregados na fotocatalise heterogênea. Suas propriedades como estabilidade química, flexibilidade, atividade catalítica, entre outras fazem com que esse elemento seja muito utilizado do ponto de vista industrial, além da potente ação antimicrobiana que o torna aplicável como agente antibacteriano, anti-inflamatório, regenerador e, dentre muitas outras aplicações, como um bom catalisador (DURÁN et al., 2018).

Dessa forma, recentes estudos demonstraram a influência positiva da adição de metais (dopagem), como prata e ferro em suas estruturas, Almeida (2017) obteve bons resultados empregando ZnO e TiO₂ impregnados ou não com Fe e Ag na degradação da cafeína em meio aquoso através da fotocatalise heterogênea, o ZnO e o 5%Ag/ZnO se mostraram mais eficientes, sendo o 5%Ag/ZnO o melhor em comparação com os demais.

O uso do ferro e da prata na impregnação em catalisadores à base de ZnO foi aplicado na remoção de corantes e na fotorredução de mercúrio, sendo a prata interessante do ponto de vista comercial por ser um metal de menor custo entre os metais nobres e por apresentar melhor desempenho na descoloração (Chacker et al., 2016; Lenzi et al., 2011; Coelho et al., 2015; SILVEIRA, 2018).

Além do ferro e da prata, outros metais também podem ser incorporados aos fotocatalisadores para melhorar a sua eficiência. No estudo de Giraldi et al. (2016) avaliou-se o potencial fotocatalítico de ZnO puro e impregnado com manganês em ensaios de degradação de corante azul de metileno, onde a amostra com teor de dopagem de 0,25% de ZnO obteve maior êxito na descoloração do corante. Esse resultado, segundo os autores, está relacionado com o maior *band gap* e à não recombinação eletrônica, esta última que não ocorre devido à maior separação entre as bandas de condução e valência.

O efeito da impregnação de metais no desempenho óptico do ZnO também pode ser observado no trabalho de Ullah e Dutta (2007), onde os autores avaliaram a atividade fotocatalítica do ZnO impregnado com manganês (Mn), cobre (Cu) e alumínio (Al) na degradação do azul de metileno. Observou-se opticamente que houve aumento dos níveis de absorção no nível do azul para as partículas dopadas, o que

sugere que o sistema ZnO/Mn absorve maior quantidade de luz visível o que indica que ele pode ser usado como fotocatalisador eficiente. Entretanto, os autores assumiram que em altas do dopante o manganês pode reagir mais rapidamente com o oxigênio, formando MnO_x em vez de substituir os interstícios dos cristais de ZnO, o que anula o efeito de deslocamento de energia de *band gap*.

4. METODOLOGIA

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi realizada da seguinte maneira: Uma solução padrão de 20mg/L de solução padrão de azul de metileno (AM) foi preparada em um balão de 100mL e a diluição desta ofereceu as seguintes concentrações: 0,5mg/L, 1 mg/L, 5mg/L, 10mg/L e 15mg/L utilizadas. Em seguida, realizou-se varreduras no espectrofotômetro UV-Vis entre 400 e 800 nm. Como resposta a esta curva de calibração, obteve-se a equação da reta e o comprimento de onda do corante Azul de metileno.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES IMPREGNADOS COM Fe E Ag

Para a síntese dos catalisadores impregnados com 8% em massa de Fe e Ag foi utilizado ZnO e nitrato de ferro III (Fe(NO₃)).9H₂O) ambos fornecidos pela DINÂMICA Ltda e nitrato de prata, AgNO₃, fornecido pela NEON. A metodologia utilizada para a síntese dos catalisadores foi a impregnação via úmida com excesso de solvente e está descrita em Almeida (2017).

4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com a sequência apresentada na Figura 7.

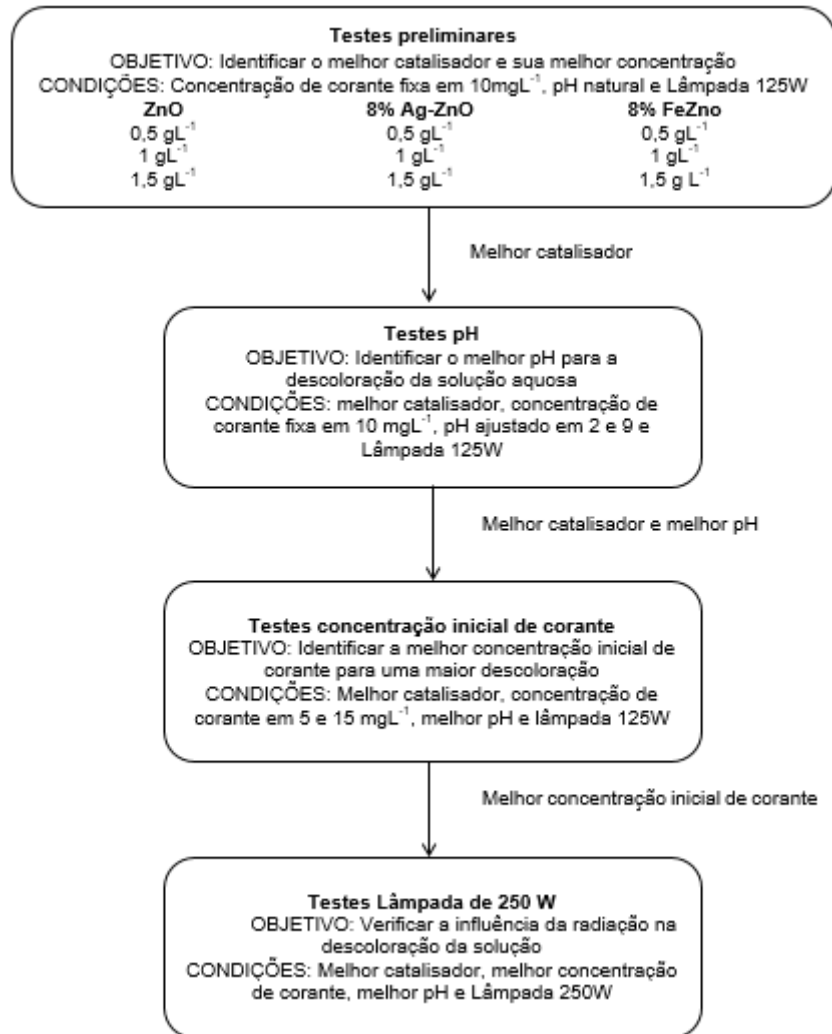
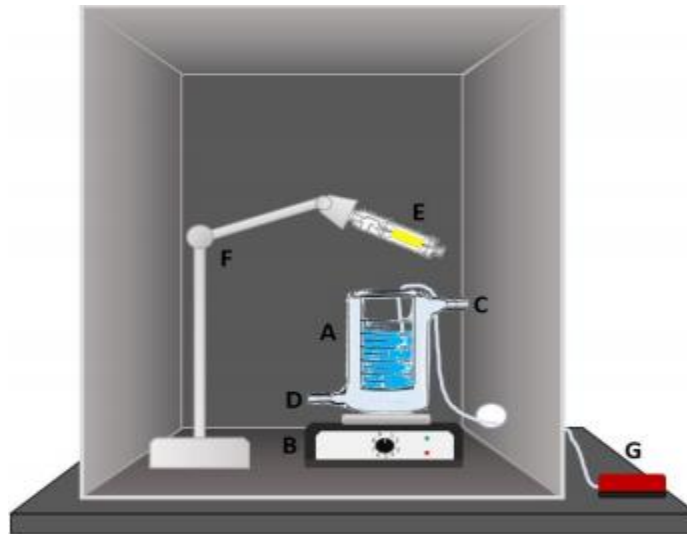


Figura 7 – Fluxograma com as etapas da pesquisa
Fonte: autoria própria

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM REATOR BATELADA

Para os testes fotocatalíticos foi utilizada uma câmara metálica revestida com papel alumínio internamente, conforme a Figura 8.



LEGENDA:

- A- Reator batelada
- B- Base para agitação magnética
- C- Saída do líquido de resfriamento
- D- Entrada do líquido de resfriamento
- E- Lâmpada para radiação UV
- F- Suporte para a lâmpada
- G- Bomba de ar.

Figura 8 - Câmara de fotocatalise utilizada nos testes cinéticos.

Fonte: Fidelis (2019)

Todas as reações foram feitas em reator batelada com volume de solução de azul de metileno de 500mL em reatores com capacidade para 600mL e com o catalisador em suspensão. O sistema de refrigeração foi baseado no encamisamento do reator, utilizando banho ultratermostático. Durante a reação, a solução foi mantida sob agitação constante para homogeneização do meio através de agitador magnético. O oxigênio foi fornecido através de borbulhamento, com o auxílio de uma bomba e uma mangueira mergulhada na solução.

Apesar de os ensaios fotocatalíticos serem os objetivos do nosso estudo, foram realizados adicionalmente ensaios de adsorção. Cada teste durou duas horas e meia no total, sendo os 30 minutos iniciais de adsorção e as duas horas restantes de fotocatalise. Amostras eram coletadas antes do início dos testes, depois do teste de adsorção, ou seja, com apenas a agitação e a refrigeração ligados e sem incidência de luz natural ou artificial, garantido pelo fechamento da cúpula.

A lâmpada de 125W de vapor de mercúrio foi então ligada sobre o reator, disposta a aproximadamente 15cm da solução e, em seguida, foram retiradas alíquotas de 7mL em 10, 30, 60,90 e 120 minutos e transferidas, com o auxílio de pipetas de Pasteur para tubos Falcon de 15mL para posterior centrifugação, cada amostra foi centrifugada durante 10 minutos em velocidade de 5 rpm para a separação do catalisador com retirada do sobrenadante para posterior análise em espectrofotômetro UV-Vis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os resultados referentes aos ensaios descritos na metodologia, tais como o melhor catalisador para a descoloração do corante via fotocatalise heterogênea e as condições ótimas favoráveis à esta operação.

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Leu-se no espectrofotômetro a absorbância das soluções preparadas e construiu-se a curva de calibração com os valores correspondentes (Figura 9). O pico de absorbância encontrado para as soluções de azul de metileno (AM) foram 659nm.

Quando realizado o ajuste linear, este apresentou a seguinte relação: $abs = 0,0772 + 0,1684 * C_{AM}$, com $R^2=0,9827$. Onde abs é a absorbância e C_{AM} é a concentração do azul de metileno em g/L.

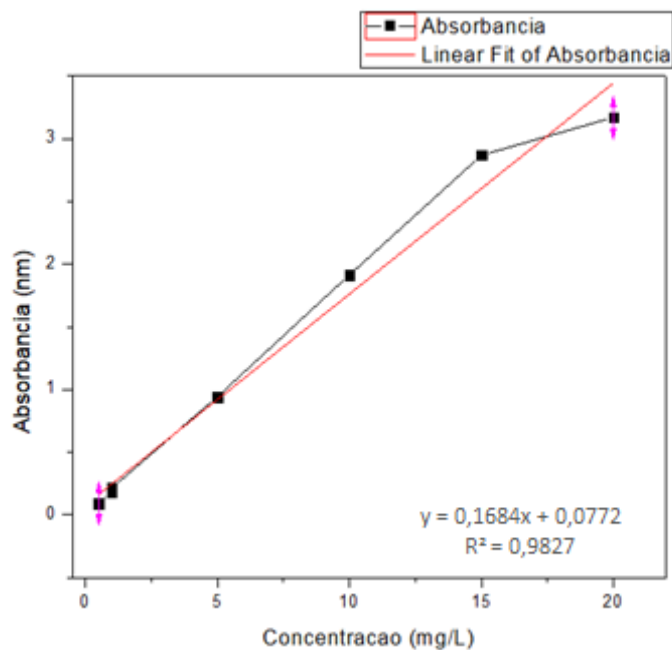


Figura 9- Concentração do AM versus absorbância

Fonte: Autoria própria

5.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

5.2.1 Influência do tipo e concentração do catalisador

Como descrito na metodologia, durante cada teste foram retiradas alíquotas onde a descoloração pode ser observada visualmente e, através da curva de calibração, obteve-se as concentrações do AM em cada tempo e calculou-se a porcentagem de remoção do mesmo. Os resultados dos testes preliminares estão apresentados na Figura 10.

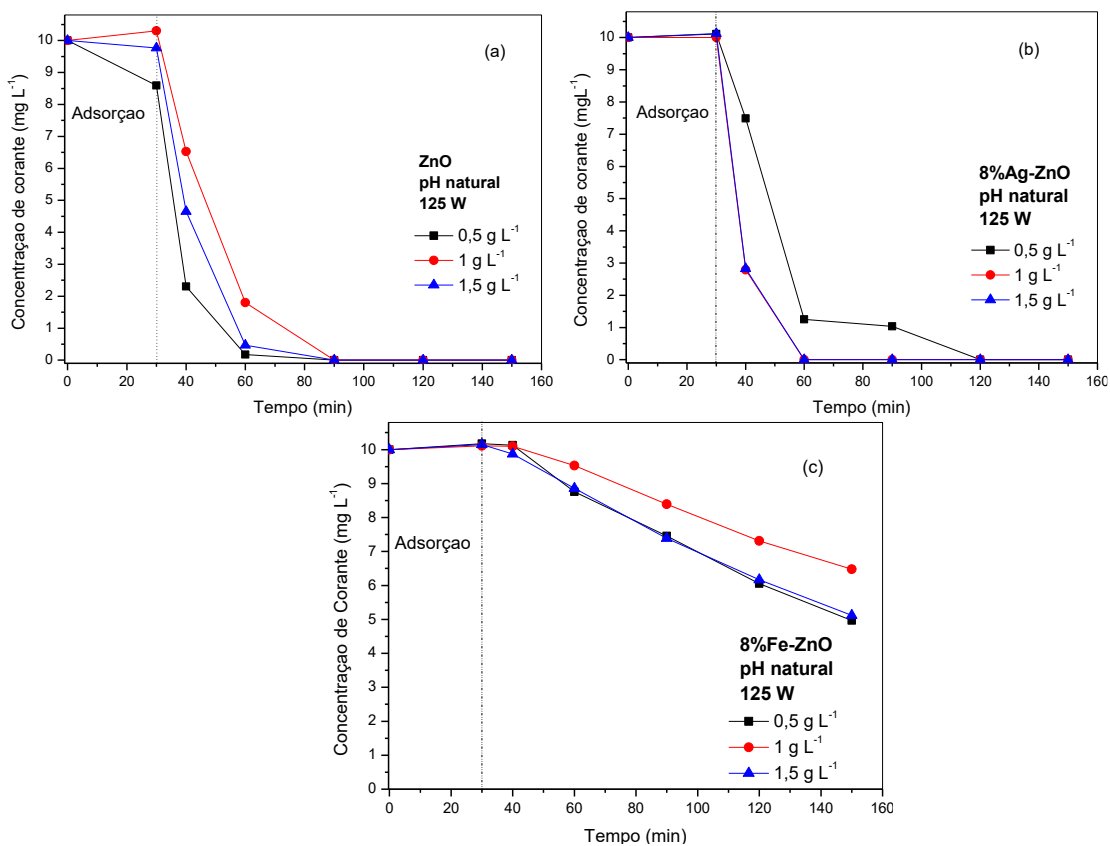


Figura 10 – Testes preliminares (a) ZnO comercial (b) 8%Ag-ZnO (c) 8%Fe-ZnO
Fonte: autoria própria

Em análise a Figura 10, observa-se que todos os catalisadores foram eficientes na descoloração do azul de metileno, no qual é notável que o catalisador contendo Ferro foi o que apresentou menor porcentagem de remoção do corante ao final de 150 minutos de reação.

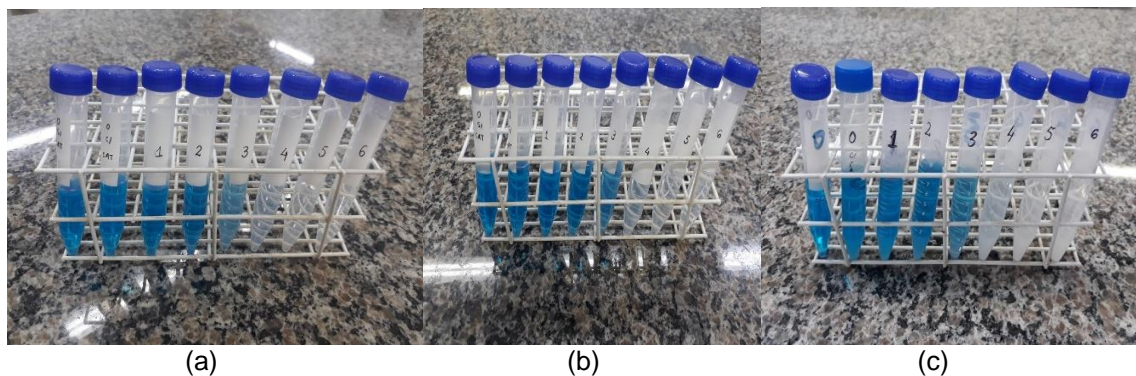
Verifica-se também que os catalisadores ZnO comercial e o 8%Ag-ZnO apresentaram resultados próximos, sendo assim a Tabela 1 apresenta os valores, em porcentagem, para cada ponto.

Tabela 1 – Porcentagens de remoção dos dois melhores catalisadores

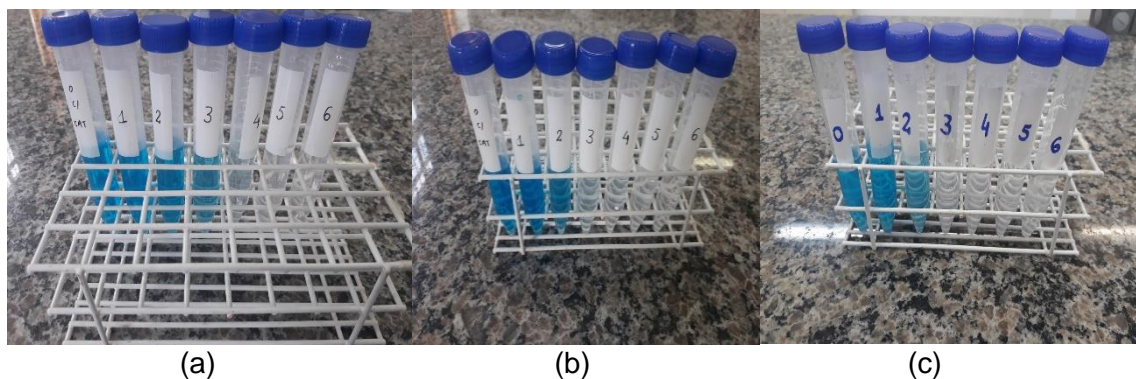
Tempo	ZnO			8%Ag-ZnO			8%Fe-ZnO		
	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	1,5 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	1,5 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	1,5 g L ⁻¹
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	13,44	0	2,23	0	0	0	0	0	0
40	73,36	33,47	51,66	24,05	69,93	68,62	0	0	1,21
60	93,70	78,97	92,11	83,78	98,45	97,14	11,86	4,47	10,92
90	97,60	97,77	97,37	85,86	99,76	98,93	24,34	15,38	25,02
120	97,66	98,76	98,99	98,35	99,80	99,32	37,77	25,72	36,74
150	98,98	98,20	98,99	98,84	99,80	99,55	48,19	33,72	46,81

Fonte: Autoria própria

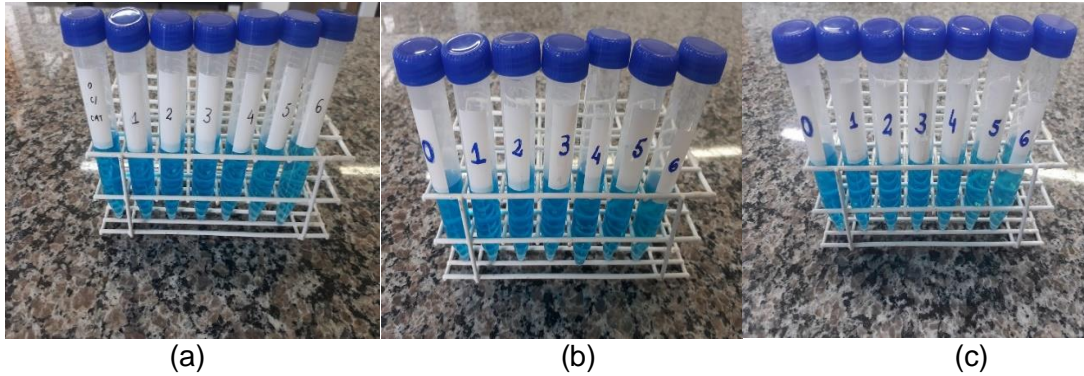
Podemos observar que todos obtiveram êxito na remoção do corante, contudo, como já citado anteriormente, tanto o ZnO quanto o 8%Ag-ZnO chegaram próximos a descoloração total. Com o catalisador contendo Ag e a uma concentração de $g L^{-1}$ obteve-se um bom resultado mais rapidamente, chegando a aproximadamente 98% de descoloração em uma hora de teste. Para uma melhor visualização as Figuras 11 e 12 apresentam as fotografias tiradas logo após as reações com ZnO e 8%Ag-ZnO e 8%Fe-ZnO.

Figura 11 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com ZnO (a) $0,5 g L^{-1}$; (b) $1 g L^{-1}$ e (c) $1,5 g L^{-1}$.

Fonte: Autoria própria

Figura 12 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com 8%Ag-ZnO (a) $0,5 g L^{-1}$; (b) $1 g L^{-1}$ e (c) $1,5 g L^{-1}$.

Fonte: Autoria própria



**Figura 13 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com 8%Fe-ZnO (a) 0,5 g L⁻¹, (b) 1 g L⁻¹ e (c) 1,5 g L⁻¹.
Fonte: Autoria própria**

Os resultados confirmam a mesma tendência observada no trabalho de Almeida (2017) pois, no trabalho mencionado, a autora obteve os melhores valores de porcentagens de degradação de cafeína nos testes envolvendo o ZnO e o 8%Ag-ZnO chegando a 88,8% e 98,9% respectivamente, enquanto que nos testes envolvendo o 8%Fe-ZnO os resultados não foram tão favoráveis chegando em 39,9% ao final de 120 minutos de reação.

Tal fenômeno é justificado pelo fato de a adição de Ag na superfície do catalisador ter causado uma alteração na energia de band gap do material, diminuindo os defeitos da matriz do semicondutor, aumentando assim a eficiência na degradação e diminuindo a energia necessária para a sua ativação.

Com relação a à concentração do catalisador, os resultados foram bem parecidos, porém onde o catalisador impregnado com prata na concentração intermediária (1g/L) confirma o estudo de Dalponte (2016) onde a autora cita que a taxa de degradação aumenta conforme o aumento da concentração do catalisador. Entretanto, há um limite para essa concentração, passando desse limite o efeito da concentração passa a ser neutro ou até negativo, que é o caso de quando a solução passa a ficar turva devido à alta concentração, o que prejudica a passagem da luz, e à sua chegada até os sítios ativos na reação fotocatalítica.

5.2.2 Influência do pH

Dando sequência nos testes, foram realizados ensaios experimentais com pH em 2 e pH em 9, utilizando o melhor catalisador identificado nos testes preliminares: 8%Ag-ZnO a 1 g L⁻¹. A Tabela 2 e a Figuras 14 e 15 indicam os resultados obtidos nos testes com o pH em meio ácido e em meio básico.

Tabela 2 – Porcentagens de remoção do AM utilizando 8%AgZnO em diferentes pH's

Tempo	% Descoloração pH=9	% Descoloração pH=2
0	0	0
30	0	13,40
40	25,14	35,88
60	56,38	36,22
90	80,44	79,50
120	92,44	95,34
150	97,01	99,26

Fonte: Autoria própria

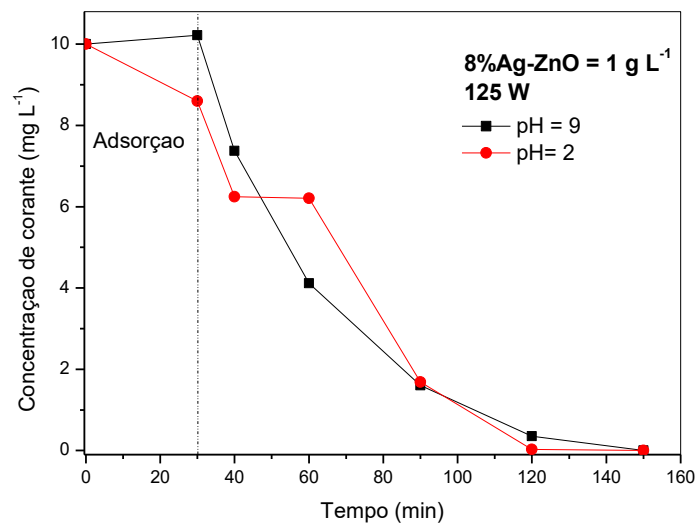


Figura 14 – Degradação do AM nos ensaios em meio ácido e em meio básico com catalisador 8%Ag-ZnO

Fonte: Autoria própria

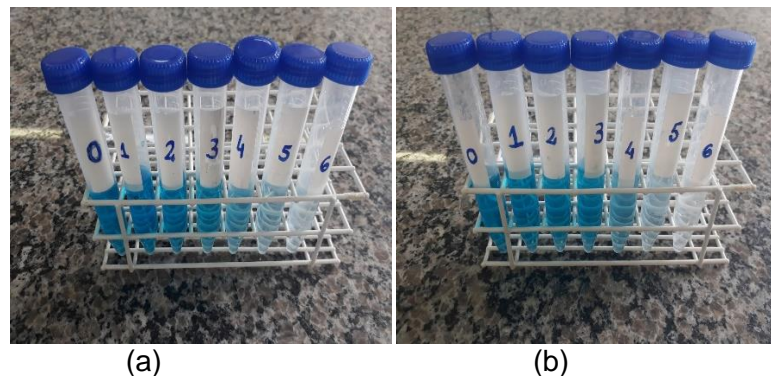


Figura 15 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com 8%Ag-ZnO em (a) pH= 9 e (b) pH=2

Fonte: Autoria própria

Percebe-se que em ambos os pH's foi possível obter êxito na remoção do AM, porém em meio ácido os resultados foram melhores, chegando a 99,3% no pH=2 contra 97% no pH=9.

Neste caso por o corante ser catiônico, o desempenho fotocatalítico deveria

favorecido quando o catalisador é favorecido em meio alcalino. Como pode ser observado no trabalho de Houas et al. (2000), onde aumentando-se o pH de 3 para 9 houve um aumento na adsorção.

Analisando os dados percebe-se que os resultados obtidos sem o ajuste de pH foram semelhantes aos resultados com o pH ajustado. Logo, avaliando uma escala industrial essa pequena diferença na porcentagem de remoção não justificaria a utilização desse recurso.

5.2.3 Influência da concentração de corante

Seguiu-se com os testes com o pH ajustado em 2, pois não houve a percepção de que o melhor resultado foi obtido em pH natural.

A influência da concentração inicial de corante também foi avaliada. Para isso, fez-se testes com 15 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} de corante, os resultados seguem na Tabela 3 e na Figura 16.

Tabela 3 – Porcentagens de remoção do corante em diferentes concentrações.

Tempo	% Descoloração	
	5 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}
0	0	0
30	1,67	2,80
40	47,13	36,14
60	88,61	72,70
90	99,17	94,41
120	99,54	98,25
150	99,72	99,50

Fonte: Autoria própria

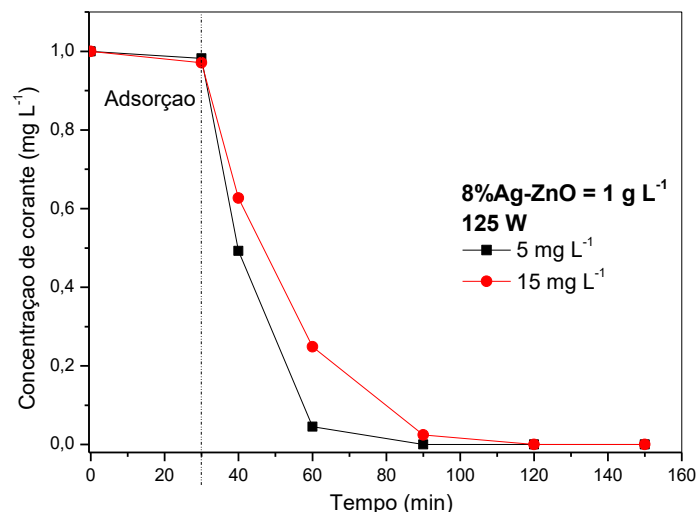
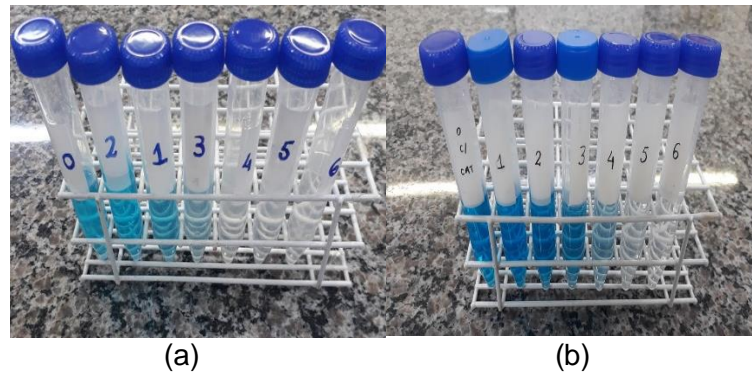


Figura 16 - Degradação do AM com 8%Ag-ZnO e diferentes concentrações iniciais de corante
Fonte: Autoria própria



**Figura 17 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com diferentes concentrações iniciais de corante (a) 5 mg L⁻¹, (b) 15 mg L⁻¹.
Fonte: Autoria própria**

Clausen e Takashima (2007) investigaram o comportamento de soluções de azo corante na fotocatalise variando a sua concentração e mantendo a concentração do catalisador constante, avaliando a velocidade de descoloração. Foram observadas menores constantes de velocidades em menores concentrações do corante em solução, justificado pelo fato de as moléculas do poluente estarem mais dispersas em solução. Ou seja, quanto menor a concentração de corante, mais dispersas estariam as moléculas adsorvidas, ou seja, a colisão entre o fóton com energia de *band gap* e a molécula de corante seriam menos prováveis.

Da mesma forma, seguiu-se os testes com o melhor valor de remoção entre esses dois últimos testes, sendo a concentração de corante de 5 mgL⁻¹ que chegou à 99,7% contra os 99,4% dos testes envolvendo a solução com 15 mgL⁻¹. Além do fato de ele chegar à um valor significativo (99,17%) em menor tempo (90min).

Tomando por base estes dois ultimos testes, verifica-se que altas concentrações degradaram na mesma proporção de baixas concentrações, o que é excelente ao se pensar em escala industrial. É possível notar a eficiência do processo fotocatalítico nesta faixa de concentração, pois nos três testes a taxa de remoção de cor ficou acima de 99%.

5.2.4 Influência da Radiação

Por último, avaliou-se a influência da radiação, para isso um teste foi realizado com a lâmpada de 250W. Os testes seguiram utilizando a concentração de 5 mg L^{-1} de corante, visando economia do material, uma vez que a porcentagem de degradação foi praticamente a mesma nos testes anteriores. O resultado pode ser observado na Tabela 4 e na Figura 18.

Tabela 4 – Porcentagens de remoção do corante utilizando a lâmpada de 250W.

Tempo	% Descoloração	
	125W	250W
0	0	0
30	1,66	0
40	47,12	19,74
60	88,61	79,71
90	99,16	85,54
120	99,53	98,70
150	99,72	99,24

Fonte: Autoria própria

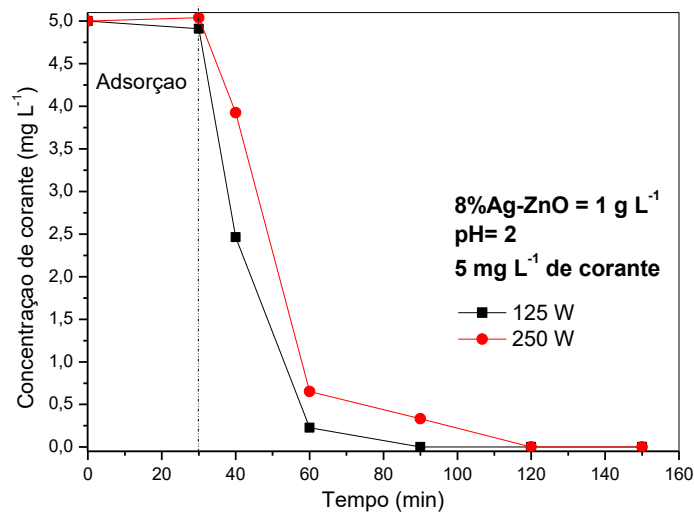


Figura 18 – Influência da radiação na descoloração do AM.
Fonte: Autoria própria

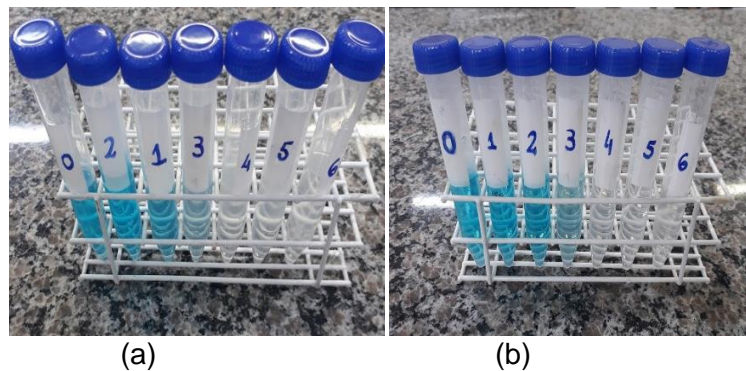


Figura 19 - Fotografias das amostras retiradas dos testes com 8%Ag-ZnO, em pH=2, 5 mg L⁻¹ de corante e com (a) 125 W e (b) 250 W.

Fonte: Autoria própria

Segundo Galvéz et. al. (2001), a velocidade de reação tem relação direta com a intensidade da radiação. Esta relação está ligada a formação elétron-lacuna e, quando a formação desses pares atinge um limite esse influência deixa de existir, ou seja, mesmo que se aumente a radiação não existirá mais a formação desses pares e nenhuma influência na remoção de poluente.

De acordo com os resultados obtidos percebemos praticamente a mesma porcentagem de degradação em ambas as lâmpadas. Outro excelente resultado ao se pensar em economia de energia.

7. CONCLUSÃO

Como conclusão, tem-se que o ZnO tanto em sua forma comercial quanto impregnado com Fe e Ag apresentou bons resultados na descoloração da solução aquosa contendo corante azul de metileno, sendo que o catalisador 8%Ag-ZnO foi o que exibiu maior porcentagem de descoloração, seguido pelo ZnO comercial e então pelo 8%Fe-ZnO. Além disso, a concentração de 1gL^{-1} do semicondutor 8%Ag-ZnO foi a concentração ótima encontra neste estudo. Contudo, avaliando a economia de recursos, a diferença na porcentagem de remoção entre o ZnO impregnado com Ag e o ZnO comercial, não foi significativa à ponto de justificar a adoção dessa estratégia.

Em relação ao pH, verificou-se que em ambos os valores estudados, pH = 2 e 9, houve uma boa descoloração da solução aquosa, contudo, em pH natural a degradação foi mais eficaz, o que é excelente do ponto de vista econômico.

Outro parâmetro que não apresentou grande influência também foi a concentração inicial de poluente, embora na concentração de 10mgL^{-1} haver percebido maior descoloração durante a reação.

Além disso, o uso da radiação de 250W torna-se opcional uma vez que, embora ao final da reação obteve-se resultados semelhantes (acima de 99% de descoloração) durante a reação a radiação proveniente da lâmpada de 125 W mostrou-se mais eficiente na remoção do corante.

Sendo assim, através dos resultados obtidos neste estudo, pode se concluir que o catalisador 8%Ag-ZnO em condições favoráveis possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo corante Azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- ALI, Attarad; PHULL, Abdul-rehman; ZIA, Muhammad. Elemental zinc to zinc nanoparticles: is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 5, p.413-441, 25 out. 2018.
- ALMEIDA, Lariana Negrão Beraldo de. **Síntese e avaliação de catalisadores aplicados à degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.
- AZEVEDO, Maria Graziela Cristo de Oliveira. **Estudo da Pontencialidade de Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Degradação de Etinilestradiol em Água**. 2011. 78 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2011.
- BANAT, Ibrahim M. et al. **Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review**. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p.217-227, dez. 1996.
- BODKE, M. R.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. **Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods**. **Cerâmica**, Marathwada, Índia, v. 64, n. 369, p.91-96, mar. 2018.
- BRAILE, Pedro. Marcio; CAVALCANTI, José Eduardo. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. 18. Ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, p. 764; 1993.
- CHAKRABORTY, Sourja et al. **Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling**. *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p.1079-1086, fev. 2005. Elsevier BV.
- CLAUSEN, Débora Nobile; TAKASHIMA, Keiko. **Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água**. *Química Nova*, Londrina, v. 30, n. 8, p.1896-1899, 2007.
- DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p.433-437, jun. 2005.
- DALPONTE, Ithiara et al. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Química Nova**, p.1165-1169, 10 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- DOMINGUINI, L. et al. **Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno**. *Cerâmica*, v. 60, p. 218–222. 2014.
- DURÁN, Nelson et al. **Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos**. *Química Nova*, p.327-345, Campinas, 2018.
- FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FIDELIS, Michel Zampieri. **Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-pdioquina via sistema fe/nb2o5/uv**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

FOGLER, H Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 853 p.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p.504-511, ago. 2000.

GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p.345-350, dez. 2016.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n. 1, p.71-78, fev. 2000.

HANCOCK, F. Catalytic strategies for industrial water re-use. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p.3-9, 15 out. 1999.

HARRELKAS, Farida et al. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, n. 1-3, p.330-339, jan. 2009.

HONORIO, Jacqueline Ferandin. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

HOUAS, Ammar et al. **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water**. Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) p. 145–157, 4 maio 2001

KONRADT-MORAES, Leila Cristina et al. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 2, p.167-170, 12 jul. 2010. Universidade Estadual de Maringá.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002.

LACEY, Marina Eller Quadros; SCHIRMER, Waldir Nagel. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, Guarapuava, v. 4, p.309-325, ago. 2008.

LENZI, Giane Gonçalves; FONTANA, Klaiani Bez; CHAVES, Eduardo S.. Catálise Heteroênea: Tratamento de água. In: ROSS, Bárbara Zanicotti Leite; POSSETTI, Gustavo Rafael Collere. **Tecnologias Potenciais para o Saneamento: Remoção de metais de águas de abastecimento público**. 2. ed. Curitiba: Sanepar, 2018. Cap. 5. p. 195-240.

MO, Shang-di; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p.13023-13032, 15 maio 1995.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998.

PANDOLI, Omar et al. Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. **Química Nova**, Rio de Janeiro, p.1-5, 2015.

- POULOPOULOS, S; ARVANITAKIS, F; PHILIPPOPOULOS, C. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p.64-68, 28 fev. 2006.
- RAMOS, Pamela Belém et al. Degradación de un efluente textil real asistida por Fe/PVA y materiales residuales magnéticos. **Matéria (rio de Janeiro)**, v. 23, n. 2, 19 jul. 2018.
- RODRIGUES, Márcio Barreto. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2011. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- SHAKELFORD, James F. **Ciência dos materiais**. 6. Ed. São Paulo, SP: Pearson Education, 2008. 366 p.
- SILVA, Alex Barbosa Campos et al. Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.
- SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C.. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química Nova**, Belo Horizonte, v. 33, n. 1, p.85-89, 2010.
- SILVEIRA, Daniel Osvaldo Milchiari da. Catalisadores óxidos e metal-óxidos aplicados na descoloração do corante reativo azul 5g. **Encontro Anual de Iniciação Científica, XVII, Maringá. 2018**.
- SOARES, Bruna de Paula et al. Removal of synthetic and industrial effluent color by photocatalytic process. **Water Science And Technology**, Ponta Grossa, p.878-886, 11 jun. 2017.
- SOUZA, Claudio Roberto Lima de. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- STAN, Manuela et al. Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. **Materials Science In Semiconductor Processing**, Cluj- napoca, v. 39, p.23-29, nov. 2015.
- STAROWICZ, Maria; STYPUŁA, Barbara. Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles. **European Journal Of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2008, n. 6, p.869-872, fev. 2008.
- TAUCHERT, Elias; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p.197-201, set. 2004.
- ULLAH, Ruh; DUTTA, Joydeep. **Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles**. Journal Of Hazardous Materials, Islamabad, v. 156, n. 1-3, p.194-200, ago. 2008.
- WANG, Lei, et al. **The photocatalysis and mechanism of new SrTiO₃/TiO₂**. Solid State Sciences. Vol. 31, p.85-90. Mai. 2014.
- ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. VCH, 1 ed. Nova Iorque, 1987.