

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

**BRUNA DE PAULA SOARES
LETICIA ROSA CLIMACO**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA REMOÇÃO DE COR DE
EFLUENTE SINTÉTICO E INDUSTRIAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

BRUNA DE PAULA SOARES
LETICIA ROSA CLIMACO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA REMOÇÃO DE COR DE
EFLUENTE SINTÉTICO E INDUSTRIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2016



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Câmpus Ponta Grossa

Coordenação de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE
SINTÉTICO E INDUSTRIAL

por

Bruna de Paula Soares e Leticia Rosa Climaco

Monografia apresentada no dia 11 de fevereiro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. As candidatas foram arguidas pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Profa. Msc. Victoria Regina Celso Monteiro
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que revigora a cada dia as minhas energias para que eu possa seguir em frente e lutar pelos meus sonhos.

Aos meus pais Carlos e Eliane pelo apoio que me deram para estudar, colocando sempre a educação de seus filhos em suas prioridades. Obrigada pela confiança que me conferiram e pelos conselhos que me ajudaram nos momentos difíceis e decisórios.

A minha vó Lia por todo o amor, carinho e pelas sábias palavras encorajadoras e de fé me incentivando a oferecer o meu melhor em tudo que faço.

Ao meu irmão Luiz Carlos, que mesmo de longe, mantinha-me perto de minha família, com suas mensagens.

As minhas tias Lineti e Elissandre pelas tantas orações em meu nome, pelo carinho, compreensão e alegria que contagiavam meus finais de semana.

As minhas amigas que preenchiam meus dias com momentos de felicidade, diversão e companheirismo. A minha quase irmã Leticia, pela parceria nesse e em vários outros trabalhos pelos quais nos orgulhamos.

A Prof^a. Giane que confiou em nosso trabalho e que com muita dedicação compartilhou suas vastas experiências.

Ao grupo PET de Engenharia Química pela oportunidade de ter desenvolvido uma Pesquisa concomitantemente às atividades do PET, expandindo o perfil dinamista de um Engenheiro. A Prof.^a Elis Regina, que além de tutora do PET se mostrou uma grande amiga, me apoiando e me incentivando a buscar inovação e criatividade em tudo que faço.

Ao Prof.^o Ciro pela contribuição com o trabalho. As professoras Juliana e Victória que aceitaram o convite de fazer parte da banca avaliadora, contribuindo com o aperfeiçoamento da pesquisa.

Aos demais professores, que sem dúvida, possibilitaram a execução deste trabalho através da transmissão de conhecimentos e de valores, durante todos esses anos, muito obrigada.

Bruna de Paula Soares

Agradeço a Deus, por todas as bênçãos recebidas e por iluminar minha caminhada.

Aos meus pais, Alcides e Maria, que sempre foram meu alicerce, por sempre apoiarem minhas decisões, por me darem suporte dos momentos difíceis e por compartilharem comigo os bons momentos.

Aos meus familiares, por todo o incentivo e palavras de apoio quando precisei e por todas as orações.

Ao Rafael, pela compreensão, amor e carinho, por compartilhar os momentos de alegria e superar as dificuldades.

Aos amigos, pelos estudos e companhias nos momentos de tensão e descontração. Em especial a Bruna, que foi uma grande companheira em muitos trabalhos.

Ao Programa de Educação Tutorial, pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional. Em especial a Profa. Elis, pela tutoria e pela amizade, sempre priorizando o desenvolvimento dos alunos.

A Profa. Giane, por ter aceitado a orientar este trabalho, sempre buscando ótimos resultados e também pelas palavras de motivação e amizade.

Por todos os professores que fizeram parte da minha jornada, em especial as profas. Juliana e Victória, por terem aceitado a fazer parte da banca, contribuindo com o crescimento deste trabalho.

Leticia Rosa Climaco

RESUMO

A indústria têxtil consome vultoso volume de água, gerando grande quantidade de efluentes, os quais têm forte coloração e são constituídos por componentes de complexa estrutura química, o que dificulta o seu tratamento. O presente trabalho buscou avaliar o processo fotocatalítico como alternativa para a remoção da cor de solução sintética de corante e de amostra de efluente têxtil gerado a partir de processos de beneficiamento e tingimento. Avaliou-se a atuação dos parâmetros: forma e concentração do fotocatalisador TiO_2 com a finalidade de determinar suas influências na porcentagem de descoloração das amostras. Para isso, foi preparada solução de corante azul de metileno e coletado efluente de uma lavanderia industrial de Curitiba-PR, aplicando às amostras o tratamento de degradação fotocatalítica durante 3 horas em reator batelada, sob agitação, aeração, radiação e temperatura constantes. Como resultado, para as variáveis estudadas neste trabalho, o fotocatalisador TiO_2 na fase anatase com concentração de 1 g.L^{-1} foi a condição mais eficiente, com remoção total da cor para o azul de metileno e de 71 % para o efluente têxtil peneirado.

Palavras-chave: indústria têxtil, tratamento de efluentes; remoção de cor; processo fotocatalítico; TiO_2

ABSTRACT

The textile industry consumes a great amount of water, creating large quantity of effluents, which have strong coloring and are composed by complex chemical structure components, what makes treatment difficult. The present work aimed at evaluating photocatalytic process as an alternative to the color removal of the synthetic solution and of the sample of textile effluent, obtained from processing and dyeing processes. The acting of the parameters was evaluated, being: titanium dioxide (TiO₂) photo catalyst shape and configuration in order to determinate their influence in the discoloration of the samples. Thus, a solution of methylene blue dye was prepared and it was collected effluent of an industrial laundry from Curitiba – PR, applying to the samples the photocatalytic degradation over three hours in a batch reactor, under constant agitation, aeration, radiation and temperature. As a result, for the variables used in this work, the photo catalyst TiO₂ with concentration of 1g.L⁻¹ in the anatase phase was the more efficient condition, presenting full color removal for the methylene blue and 71% for the sifted textile effluent.

Keywords: textile industry; effluent treatment; color removal; photocatalytic process; titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do azul de metileno.....	16
Figura 2 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor.....	18
Figura 3 - Ilustração de um reator batelada com agitação mecânica.....	22
Figura 4 - Sequência de síntese do fotocatalisador TiO ₂ sol-gel.....	25
Figura 5 - Resultados do <i>band gap</i> para a TiO ₂ comercial, calcinada a 350°C.....	29
Figura 6 - Resultados do <i>band gap</i> para a TiO ₂ (anatase), calcinada a 350°C.....	29
Figura 7 - Resultados do <i>band gap</i> para a TiO ₂ (rutile), calcinada a 350°C.....	30
Figura 8 - Resultados do <i>band gap</i> para a TiO ₂ Sol-gel, calcinada a 350°C.....	30
Figura 9 - Curva de calibração para a solução de azul de metileno.....	32
Figura 10 – Porcentagem de remoção de cor do corante Azul de metileno com TiO ₂ utilizando a rutile calcinada a 350°C.....	33
Figura 11 - Porcentagem de remoção de cor do corante Azul de metileno com TiO ₂ utilizando a anatase calcinada a 350°C, no processo de fotocátalise.....	33
Figura 12 – Representação da remoção de cor do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador TiO ₂ na forma anatase.....	35
Figura 13 - Resultado do teste de fotólise para a solução de azul de metileno.....	36
Figura 14 - Resultado do teste de adsorção para a solução de azul de metileno.....	37
Figura 15 - Curva de calibração para a amostra de efluente têxtil peneirado.....	38
Figura 16 – Remoção de cor do efluente têxtil peneirado com diferentes concentrações de catalisador.....	39
Figura 17 - Representação da remoção de cor do efluente têxtil peneirado no teste fotocatalítico.....	40
Figura 18 - Resultado do teste de fotólise para o efluente têxtil peneirado.....	41
Figura 19 - Resultado do teste de adsorção para o efluente têxtil peneirado.....	41
Figura 20 - Curva de calibração para a amostra de efluente têxtil bruto.....	42
Figura 21- Remoção de cor do efluente têxtil bruto pelo teste fotocatalítico.....	43
Figura 22 - Representação da remoção de cor do efluente têxtil bruto.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados dos testes fotocatalíticos para o azul de metileno.	36
Tabela 2- Caracterização do efluente têxtil antes e depois da fotocatalise.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

BC	Banda de Condução
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
BV	Banda de Valência
CdS	Sulfeto de Cadmo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRQ	Conselho Regional de Química
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E_{gap}	Energia de band gap
eV	elétron Volt
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
Fe_2O_3	Óxido de ferro III
Hg	Mercúrio
HgS	Cinábrio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OH^{\bullet}	Radical Hidroxila
POA	Processo Oxidativo Avançado
ppb	Partes por bilhão
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SS	Sólidos Solúveis
TiO_2	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
W	Watt
ZnO	Óxido de Zinco
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
1.1 Problema	7
1.2 Objetivo Geral.....	7
1.3 Objetivos Específicos	7
1.4 Justificativa.....	8
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	9
2.1 Legislação Ambiental.....	9
2.2 A Indústria Têxtil	10
2.2.1 Lavagem do Jeans	11
2.3 Corantes	13
2.3.1 O Azul de Metileno.....	15
2.4 Fotocatálise Heterogênea.....	16
2.5 O composto TiO ₂	19
2.6 Fotorreatores	20
2.6.1 Reator Batelada.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Fotocatalisadores	24
3.1.1 TiO ₂ comercial	24
3.1.2 TiO ₂ na forma rutilo	24
3.1.3 TiO ₂ na forma anatase.....	24
3.1.4 TiO ₂ sol-gel	24
3.2 Tratamento Térmico.....	25
3.3 Caracterização.....	26
3.3.1. Caracterização dos Fotocatalisadores.....	26
3.3.2. Caracterização do Efluente Têxtil Industrial.....	26
3.4 Testes experimentais	26
3.4.1 Amostra Sintética de azul de metileno.....	27
3.4.2 Amostra Real Peneirada.....	28
3.4.3 Amostra Real Bruta.....	28
3.5 Equipamentos e materiais utilizados	28

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Caracterização dos Fotocatalisadores	29
4.2 Resultados dos testes catalíticos	31
4.2.1 Efluente Sintético	31
4.2.2 Efluente têxtil peneirado	37
4.2.3 Efluente têxtil bruto	42
4.3. Caracterização do Efluente	44
5 CONCLUSÃO.....	46
6 REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial bem como o crescimento populacional faz com que um maior número de resíduos seja gerado e descartado no meio ambiente. Entretanto, legislações cada vez mais rigorosas têm contribuído para o combate à poluição ambiental. As indústrias vêm se adaptando a fim de fazer os tratamentos adequados dos seus efluentes antes de serem lançados no meio ambiente, principalmente devido às exigências do CONAMA em nível federal, e dos órgãos competentes, em nível estadual e municipal.

Diante deste cenário, muitas empresas têm buscado obter selos verdes que demonstram uma produção ecologicamente correta e certificações ambientais como a ISO 14001, através da qual a empresa é reconhecida para Sistemas de Gestão Ambiental (SGA), com a finalidade de controlar os impactos ambientais gerados pela empresa e promover crescimentos financeiros, uma vez que ocorre o remanejamento dos produtos e resíduos utilizados e a empresa pode ganhar competitividade e atrair olhares de investidores e clientes.

Cada setor industrial possui suas particularidades. No Brasil um dos setores industriais que mais cresce e é fonte intensa de investimentos é a indústria têxtil. Nela, as maiores preocupações com a questão ambiental estão relacionadas com o grande volume de água utilizado no processo e o alto grau de coloração e contaminantes dos efluentes gerados na produção.

As chamadas lavanderias industriais, que fazem o beneficiamento de jeans, transformando-o em uma peça diferenciada através de tingimento, desgaste, estonagens e outros efeitos são responsáveis pela geração dos mais coloridos e variados efluentes, que se forem lançados em rios podem comprometer o desenvolvimento da biota, prejudicando a atividade fotossintética e causando bioacumulação de contaminantes na cadeia alimentar. Nesse panorama, cria-se a necessidade de tecnologias e procedimentos que apresentem alta eficiência no tratamento desses resíduos.

Diversos tipos de tratamentos vêm sendo estudados, então torna-se interessante um processo que gere efluentes com condições satisfatórias para serem despejados nos rios, e que ao mesmo tempo torne possível a reciclagem de tais efluentes, realimentando a cadeia produtiva têxtil, e assim, favorecendo o meio ambiente.

Uma alternativa para essa questão são os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm a capacidade de destruir os poluentes, com a mineralização completa dos contaminantes orgânicos ou a formação de intermediários biodegradáveis.

Dentre os POAs, tem-se destacado a Fotocatálise Heterogênea, que consiste na utilização de fotocatalisadores que quando expostos a luz são ativados e catalisam as mais diversas reações químicas, transformando matéria orgânica contaminada em compostos inócuos.

Neste sentido, este trabalho teve a finalidade de avaliar o processo fotocatalítico na remoção de cor de efluente sintético de azul de metileno e de amostra de efluente têxtil de lavanderia, comparando as eficiências de diferentes fotocatalisadores e de suas concentrações em solução.

1.1 Problema

O processo fotocatalítico é eficiente na remoção de cor de soluções sintéticas e efluentes industriais contendo corantes?

1.2 Objetivo Geral

Analisar a eficiência do processo fotocatalítico na remoção da cor da solução sintética de azul de metileno e amostra de efluente têxtil, comparando a eficiência entre fotocatalisadores.

1.3 Objetivos Específicos

- Testar a remoção da cor de solução de azul de metileno;
- Fazer testes experimentais para a remoção da cor de efluente têxtil bruto e peneirado;
- Determinar as constantes de velocidades de reação para diferentes fotocatalisadores;
- Determinar a concentração ótima de fotocatalisador para remoção da cor;
- Comparar o tempo de remoção da cor da amostra sintética e real;
- Caracterizar o efluente antes e após o tratamento em função da DBO, BQO e SS.

1.4 Justificativa

O lançamento de efluentes industriais tem chamado a atenção de autoridades e da população em geral devido ao impacto ambiental que vem causando. Normas e legislações cada vez mais severas têm sido adotadas como forma de estabelecer parâmetros de tratamento de resíduos e subprodutos dos processos industriais.

Uma série de outras medidas regulamentadoras como a cobrança pelo uso excessivo de água e padrões máximos de concentração de substâncias químicas e tóxicas na água, ar e solo, também são formas de fiscalizar e controlar os impactos do “a todo vapor” das indústrias.

A indústria têxtil, com sua complexa cadeia produtiva, utiliza grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos, sendo notável a forte cor de seus efluentes, devido principalmente aos corantes solúveis em água que são lançados nas estações de tratamento ou, de maneira errada, diretamente aos corpos d'água, com grandes concentrações de DQO e DBO e diferentes características de biodegradação.

Diante desse fato, há um interesse em desenvolver eficientes tecnologias de tratamento de efluentes. Uma das tecnologias que vem se destacando é a fotocatalise heterogênea, que pode ser aplicada a uma grande variedade de substâncias químicas e possui baixo custo, devido à utilização de apenas um componente químico para a degradação, o fotocatalisador, que por mineralizar o poluente, pode ser reutilizado.

Neste contexto, a avaliação do processo fotocatalítico, assim como a utilização de diferentes catalisadores, na remoção de cor de soluções (sintéticas e reais) é de grande importância. A otimização das condições operacionais foi utilizada para se atingir a maior porcentagem de remoção de cor e de contaminantes, reduzindo as taxas de sólidos solúveis totais, DBO e DQO e tornando a água própria para reuso no processo industrial.

Em escala industrial, o reciclo de água com qualidade adequada, é de grande importância, diminuindo a demanda de água tratada e o volume de efluentes lançados ao meio ambiente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Legislação Ambiental

A partir da Revolução Industrial, ocorrida no século XVIII, houve um grande aumento da produção de um modo geral devido à substituição da força animal pela energia a vapor, que em seguida foi ocupada pela eletricidade. Acompanhando tal revolução, sucedeu-se também, a Revolução Agrícola, onde novas técnicas agrícolas foram sendo aplicadas e novos equipamentos foram surgindo. Com isso, as indústrias têxtil e alimentícia foram expandindo sua produção. Desde então, inúmeras indústrias vêm surgindo, nos mais variados ramos, como farmacêutica, eletroeletrônicos, cosméticos, madeireira, siderúrgica, entre outras.

Com o crescimento populacional e industrial, os recursos naturais vêm sendo explorados de maneira negativa, excessiva e inconsciente. É quase inexistente um ecossistema que não tenha sido atingido pelo homem, resultando, principalmente, em desmatamentos e contaminações aquáticas.

Giannetti, Almeida e Bonilla (2007), ao analisarem a quantidade de resíduos gerados, destacam o crescimento desses detritos industriais e domiciliares. Antigamente esse descarte era feito com uma menor responsabilidade, pois o ambiente era capaz de absorver ou transformar naturalmente parte desses resíduos, respeitando a capacidade limite do mesmo. Porém, devido a essa elevada quantidade de resíduos, seu o descarte em local inadequado ou o tratamento incorreto pode acarretar em graves problemas ambientais.

O Ministério do Meio Ambiente dispõe de um órgão denominado Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o qual tem como função sugerir medidas para que o meio ambiente seja preservado. Entre os ditames estabelecidos pelo CONAMA encontra-se a Resolução nº 430/2011 que veio complementar a Resolução nº 357/2005, cujo escopo estabelece as circunstâncias, parâmetros, padrões e critérios para gestão dos efluentes lançados em corpos receptores de água.

A Resolução nº 430/2011, Art. 16 do CONAMA aborda as condições mínimas em que o efluente deve estar para ser lançado ao corpo receptor, das quais são pode-se citar:

- Temperatura abaixo de 40°C, com variação inferior a 3°C;

- Máximo de 1 mL.L⁻¹ de material sedimentável, este valor deve ser ausente para lançamentos em lagos e lagoas;
- É permitido um máximo de 20 mg.L⁻¹ de óleos minerais e até 50 mg.L⁻¹ de óleos vegetais e gorduras animais.
- Não é permitida a presença de materiais flutuantes;

Os padrões de lançamento de efluentes para as ETEs, segundo a Sanepar são de 90 mg.L⁻¹ de DBO, 225 mg.L⁻¹ de DQO e 100 mg.L⁻¹ de SS (SANEPAR, 2014).

De acordo com o Capítulo III, Art. 24, da Resolução nº 430/2011, é necessário que se realize um automonitoramento por parte dos responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos, com o objetivo de controlar e acompanhar periodicamente os efluentes lançados nos corpos receptores. Deste modo é possível minimizar as modificações negativas no meio ambiente.

2.2 A Indústria Têxtil

A Indústria Têxtil, com grande importância econômica mundialmente, teve uma maior abertura econômica no Brasil na década de 90, quando, por intermédio do Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES), foram realizados investimentos em tecnologia e equipamentos criando condições para que o setor têxtil brasileiro pudesse competir com os padrões internacionais de preço e tecnologia (TORAL, 2013).

Com o crescimento do setor têxtil, são cada vez maiores os volumes de água consumidos na produção e de efluentes que devem ser adequadamente tratados ao final do processo industrial. Hoje, o estreitamento da Legislação Ambiental aliado ao desenvolvimento de práticas de Gestão Ambiental tem criado a necessidade de as empresas tornarem todo o seu processo produtivo sustentável, ou seja, que utilize os recursos naturais de maneira consciente, causando o menor impacto ambiental possível.

Diante deste cenário, a indústria têxtil tem destaque, pois os efluentes gerados por essas empresas são compostos por substâncias de lenta biodegradabilidade, elevada DQO, alta presença de sais dissolvidos e de corantes sintéticos, com elevado teor de detergentes e substâncias tóxicas, que dificultam o

tratamento destes efluentes (SOUZA; ROSADO, 2009; ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis são resultado de um processo produtivo constituído basicamente por cinco etapas: fiação, beneficiamento, tecelagem, enobrecimento e confecções. Após a etapa de obtenção do fio, este passa pelo beneficiamento, preparando-o com tingimento, engomagem, retorção e tratamentos especiais (QUEIROZ et al, 2011).

Na tecelagem obtém-se o tecido plano circular, a partir dos fios têxteis, seguida das fases de enobrecimento e confecção, onde o tecido é submetido a novas etapas de tingimento e acabamento e são utilizadas tecnologias que introduzem acessórios as peças, conforme especificações do cliente. (QUEIROZ et al, 2011).

A aplicação de corantes durante a produção têxtil demanda técnicas apropriadas para o tratamento destes resíduos industriais. Os corantes que estão presentes nos efluentes têxteis, são substâncias de complexa estrutura química, incorporadas às fibras durante o tingimento de tecidos e que ao chegarem às águas superficiais tornam-nas turvas e com forte coloração, impedindo a penetração de radiação solar no corpo d'água, alterando assim os ciclos biogeoquímicos (BRITO, 2013).

2.2.1 Lavagem do Jeans

O termo jeans se refere a uma peça pronta cujo tecido utilizado em sua fabricação é o Denim. Com origem em Nimes, na França, o Denim é composto de algodão tingido com o corante índigo (obtido da fermentação de folhas de anileiras). Com a criação de fibras sintéticas, a composição do Denim deixou de ser 100% algodão e é acrescida de outras fibras, tais como elastano e poliéster (BRITO, 2013; CASTANHEIRA, 2001).

Após a fabricação do jeans, ele ainda não se encontra pronto para o uso, sendo necessária a aplicação de tratamentos que aumentam sua durabilidade e modifica sua aparência, denominado acabamento ou beneficiamento têxtil. Encarregadas pela realização desses processos, estão as lavanderias industriais. Elas foram criadas antes dos anos 1980 e tinham por finalidade retirar a goma que era aplicada nos fios antes de tecer o Denim e pelo amaciamento das peças. Com o

passar do tempo elas se encarregam também de diferenciar as peças confeccionadas (BRITO, 2013).

De acordo com Audaces (2013) e Sindilav (2013), o segmento de lavanderias de jeans tem a necessidade de lançar moda, ou seguir tendências, criar e inovar, sem causar grandes impactos ambientais. Entre os processos de lavagens estão:

- *Stone Wash*: máquinas de lavar com tambores rotativos cheios de pedras, causam efeito de envelhecimento, que podem ser acentuados com o uso de enzimas;
- *Delavé*: é adicionado na lavagem da roupa um alvejante químico que a deixa mais clara e macia;
- *Dirty Washed*: o jeans recebe dois tipos diferentes de corantes;
- *Acid Washed*: deixa a roupa com aspecto de manchada e pode ser alcançada com uma lavagem feita pela combinação de pedras pomes e cloro;
- *Destroyed*: utiliza grande quantidade de enzimas e chega a corroer pontos do jeans;
- Resinado: dá ao tecido o efeito semelhante ao couro e é obtido por meio da aplicação de um spray resinado com corante ou brilho;
- Bigode: simula o efeito do tempo sobre a peça nos locais que sofre maior desgaste, como na altura dos quadris e dobras das articulações.

Nas tinturarias e estamparias, o objetivo principal é impregnar corantes e pigmentos em tecidos e peças. Já nas lavanderias industriais, além de desengomar e amaciar o jeans, são feitos descarregamentos do corante já aplicado com a finalidade de desbotar o produto. O desgaste físico do produto pode ser obtido com o atrito do tecido com pedras introduzidas no interior de máquinas de lavar, lixamento e outros processos como o jateamento com areia. Já o desbotamento químico consiste em submeter o jeans a lavagens com alvejantes, enzimas e outros descolorantes (BRITO, 2013).

Além de serem grandes consumidores de água, de 60 a 100 litros por calça jeans, os processos de beneficiamento têxtil geram grande volume de resíduos (GEHLEN; SILVA, 2010 *apud* BRITO, 2013). Um problema crescente para a indústria têxtil é a exigência da legislação governamental com relação à remoção da cor nos efluentes. Os processos de tratamento de efluentes são dimensionados para

atender os padrões da exigência da legislação aplicada e/ou normas da própria empresa geradora do efluente (BUSS et al, 2015).

Os despejos das lavanderias têxteis têm características particulares: são geralmente alcalinos, altamente coloridos, contém grande quantidade de sabões, detergentes, graxas, óleos, sujidades e corantes, possuem DBO 2 a 5 vezes maior que a apresentada por esgotos domésticos e contém fibras de tecidos de tamanhos diversos e enzimas em suspensão (BUSS et al, 2015).

São poucas as empresas que tratam seus efluentes, e as que fazem, empregam processos físico-químicos de coagulação-floculação ou processos biológicos (BUSS et al, 2015). Todavia esses processos vêm se mostrando ineficientes, uma vez que não avaliam as características do efluente, geram lodo industrial com alta concentração de poluentes e não permitem a reciclagem da água, apenas o seu tratamento para despejo nos corpos d'água (FORGIARINI, 2006).

2.3 Corantes

As cores são utilizadas pelo ser humano há mais de 40 mil anos (ROYER, 2008). No período Paleolítico Superior surgiu a arte rupestre, onde as pessoas representavam seus hábitos e culturas nas paredes e tetos das cavernas. Para realizar tal representação, estudiosos da área relatam que eram utilizados sangue e extrato de folhas de árvores no tingimento (PACIEVITCH, 2016).

Até o ano de 1856, eram utilizados apenas corantes naturais, extraídos muitas vezes de plantas. Nesta data, o corante sintético foi descoberto pelo químico inglês William Henry Perkin, após sintetização a mauveína. (UEDA, 2006). Com o passar dos anos, os corantes foram sendo largamente empregados em setores como o alimentício, têxtil, farmacêutico e tecnológico e este crescimento fez com que fossem estudadas novas matérias-primas para a produção de novos corantes (SILVA, 2011).

Grande parte da produção do corante é destinada às indústrias têxteis, neste contexto, este possui dois elementos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar e o grupo funcional que admite a fixação nas fibras têxteis. Esta fixação é comumente realizada em solução aquosa e pode envolver diferentes tipos de ligações químicas: ligação iônica, de hidrogênio, covalente e de van der Waals (IMMICH,2006).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) e Immich (2006) os corantes têxteis podem ser classificados pelo modo de fixação a fibra têxtil, podendo ser:

- **Corantes ácidos:** Grupo de corantes aniônicos que possuem até três grupos sulfônicos, o que o torna solúvel em água e apresenta importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. A afinidade da fibra com o corante é dada através da ligação iônica existente.
- **Corantes básicos:** São conhecidos também como catiônicos e apresentam baixa solubilidade em água. Entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra são formadas ligações iônicas. Esta classe de corantes apresenta uma grande quantidade de cores brilhantes.
- **Corantes azóicos:** Possuem baixa solubilidade em água e são sintetizados sobre a fibra durante o processo de coloração. Neste procedimento a fibra é impregnada com um composto que possui solubilidade em água, o qual é conhecido como agente de acoplamento.
- **Corantes a cuba:** São empregados principalmente no tingimento de estampanaria de algodão e fibras celulósicas. Inicialmente são insolúveis em água e durante o processo de tingimento o corante é reduzido como ditionito (composto aniônico de enxofre) em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel.
- **Corantes diretos:** Trata-se de compostos aniônicos onde as moléculas são retidas pelas forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. Possuem solubilidade em água e cores escuras e brilhantes. A estrutura molecular é estreita e plana e a absorção ocorre dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa, fazendo com que diminua a quantidade de corante no efluente gerado.
- **Corantes dispersivos:** São aplicados em fibras de celulose e fibras hidrofóbicas por meio de suspensão. Apresentam baixa solubilidade em água, sendo empregados nas tinturas de fibras sintéticas como acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila. Durante o tingimento, o corante é hidrolisado e pela sua insolubilidade é precipitado na forma dispersa sobre o acetato de celulose.

- **Corantes de enxofre:** Esta classe é utilizada na pigmentação de fibras celulósicas atribuindo as cores verde oliva, preto, azul marinho e marrom com boa fixação. Após a aplicação deste tipo de corante, são formados compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, apresentando baixa solubilidade em água. Por possuir enxofre, os resíduos são tóxicos e com isso seu uso vem sendo substituído.
- **Corantes reativos:** Possui um grupo eletrofílico (reativo) que é capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila presentes nas fibras celulósicas com grupos amino, tióis de fibras protéicas, hidroxila e grupos amino das poliamidas. Esta classe é encontrada em grande quantidade e a reação química ocorre diretamente com a substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.
- **Corantes pré-metalizados:** São distinguidos pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, admitindo a formação de complexos com íons metálicos. Sua grande utilização está relacionada ao tingimento de fibras protéicas e poliamidas, explorando a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais que possuem pares de elétrons livres. As águas de rejeito desta classe de corantes possuem alto conteúdo de metal, o que torna seu uso desvantajoso.
- **Corantes branqueadores:** São utilizados em fibras têxteis no estado bruto, que são compostas primariamente de materiais orgânicos. Antes do tingimento apresentam aparência amarelada devido à absorção de luz em uma faixa de baixo comprimento de onda. O uso deste corante faz com que as fibras oxidem, ocasionando a diminuição da tonalidade.

Após o tingimento dos tecidos, o corante deve ser resistente a agentes responsáveis pelo desbotamento, água clorada, a luz, o suor, entre outros. A garantia dessas propriedades faz com que o tratamento destes efluentes seja de difícil descoloração, sendo um desafio que tem incentivado novas pesquisas e tecnologias (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015).

2.3.1 O Azul de Metileno

O corante azul de metileno “Reagen” é um composto aromático heterocíclico, que apresenta a fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e massa

molecular é $373,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O composto possui fase sólida, coloração verde escura e é solúvel em água e etanol, sendo que apresenta coloração azul quando em solução (FREITAG, 2013). A fórmula estrutural deste corante está representada na Figura 1.

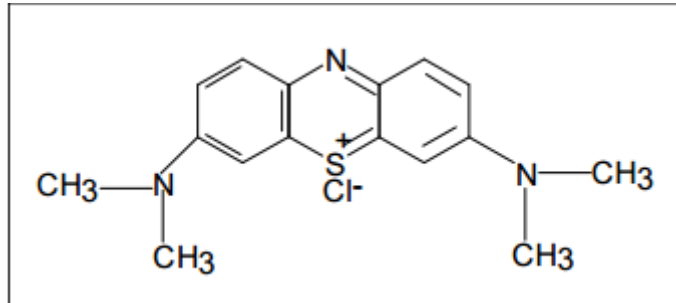


Figura 1 - Estrutura do azul de metileno.
Fonte: Formigari, 2003.

Como corante, o azul de metileno é utilizado na coloração de papel, tintura temporária de cabelo e no tingimento de fibras têxteis como algodões e lãs. Dentre as classificações dos corantes têxteis em relação ao modo de fixação na fibra, o azul de metileno é classificado como corante básico ou catiônico (CARDOSO, 2010).

Devido a sua própria natureza química, corantes como o azul de metileno são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis até mesmo em baixas concentrações. Uma pequena quantidade desprendida no ambiente aquático pode causar acentuada modificação na coloração da água, sendo facilmente detectada por autoridades ambientais e pela população (FORGIARINI, 2006).

2.4 Fotocatálise Heterogênea

Existem várias maneiras de se tratar detritos industriais, entre elas pode-se citar a adsorção em carvão ativado, o tratamento biológico, a incineração e os processos oxidativos avançados (POAs). Este último vem sendo muito estudado, pois possui como principal característica a conversão da matéria orgânica contaminada em matéria inorgânica. Com isso destrói-se o contaminante e transforma-o em compostos inócuos como CO_2 , água e ânions inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Os POAs podem gerar radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$) em reações com forte oxidação. O ozônio, peróxido de hidrogênio, alguns semicondutores, como dióxido de titânio e óxido de zinco, e irradiação ultravioleta (UV), podem ser responsáveis

por tal oxidação. Quando a reação ocorre com a presença de catalisador sólido, denomina-se processo heterogêneo e quando o catalisador está na mesma fase da reação, este é chamado de processo homogêneo (TEIXEIRA; JARDIM 2004).

Segundo Domènech, Jardim e Litter (2001) é vantajoso utilizar o Processo Oxidativo Avançado, pois:

- O elemento poluidor é totalmente mineralizado;
- É eficiente no tratamento onde o contaminante aparece em baixas concentrações (como em ppb);
- A formação de subproduto na reação é mínima ou até inexistente;
- Comparado a outros métodos, como a incineração, o consumo de energia é bem inferior, gerando um menor custo;

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, a qual vem sendo objeto de estudo desde o ano 1970 até os dias atuais (SANTOS, 2010). Este método é fundamentado na foto-ativação de um elemento que atua como semicondutor, e quando exposto a radiação solar ou artificial, geram sítios oxidantes e redutores, capazes de catalisar diversas reações químicas.

Na maioria das vezes, os semicondutores são frações de metal-óxido (suspensas ou imobilizadas) e os mais utilizados são o sulfeto de cádmio (CdS), óxido de ferro III (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO_2) (SANTOS, 2010).

Os semicondutores são dotados de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), e entre estas existe uma região chamada de *bandgap*. Para iniciar o processo fotocatalítico é necessário que o material semicondutor (normalmente TiO_2) absorva fótons com energia maior ou igual a energia de *bandgap* para que um elétron presente na banda de valência seja excitado, ocorrendo à transferência deste para a banda de condução, gerando assim, lacunas na banda de valência do sólido (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; MORAES, 2010).

As lacunas originam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV, que são suficientes para gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água que foram absorvidas na superfície do semicondutor, radicais esses que irão oxidar os contaminantes orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; MORAES, 2010). O processo fotocatalítico pode ser observado na Figura 2.

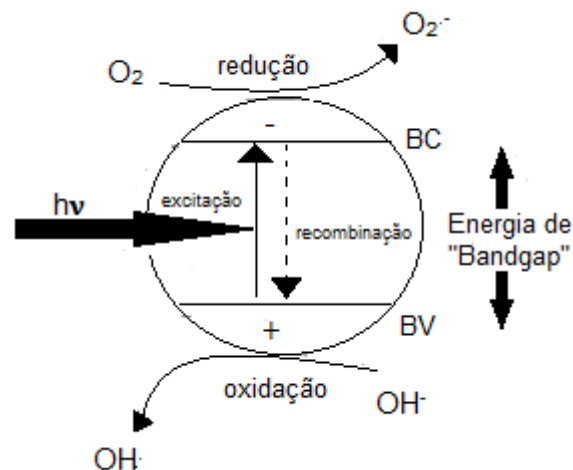


Figura 2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.
Fonte: Adaptado de Nogueira e Jardim (1997).

A metodologia utilizada na fotocatalise heterogênea pode ser descrita em 5 etapas (ABREU, 2008):

- Passagem das espécies contidas no fluido para a parte superficial do semicondutor;
- Adsorção das espécies a região superficial do semicondutor;
- Conversão química na fase adsorvida através de irradiação;
- Dessorção ao término da reação (produtos);
- Retirada dos produtos da área de interface.

Segundo Abreu (2008), a degradação de compostos orgânicos através da fotocatalise heterogênea é influenciada por alguns fatores, dentre estes se têm a quantidade de catalisador a ser utilizada, sendo que com elevadas quantias, o fenômeno da turbidez bloqueia a incidência da radiação no reator. Outro fator é a concentração dos contaminantes no início da reação, onde a velocidade de oxidação fotocatalítica sofre um aumento com a elevação da concentração do substrato, até chegar num valor crítico, a partir disso a velocidade não possui mais dependência com a concentração do contaminante no início da reação.

Abreu (2008) ressalta ainda que, a incidência da radiação utilizada na ativação do semicondutor possui relação com a velocidade de degradação do contaminante, sendo que quanto mais intensa for a radiação, maior a velocidade. Porém, num determinado momento, com um grande aumento dessa radiação a velocidade torna-se constante.

Durante a reação fotocatalítica, não é necessário que se aqueça o sistema e têm-se como ótimas, as temperaturas de reação que estão entre 20° e 80°C. Alterações no pH comprometem a eficiência da reação, pois podem ocorrer interações eletrostáticas entre a área superficial do semicondutor e o material poluente presente na solução devido a mudança do pH (ABREU, 2008).

A mineralização completa dos contaminantes sem a formação de lodo biológico ou a formação de intermediários biodegradáveis é a principal vantagem dos processos oxidativos avançados em relação a processos biológicos e físico-químicos, por exemplo, sendo possível não só a redução de DQO e DBO, como a remoção da cor de efluentes têxteis.

2.5 O composto TiO₂

Entre vários semicondutores metálicos, o TiO₂ tem sido o mais estudado na fotocatalise sob radiação UV devido a sua estabilidade física, química e corrosiva, baixo custo, fácil disponibilidade e ausência de toxicidade. (VOHRA; TANAKA, 2003; SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003).

O dióxido de titânio pode ser descrito como um composto de coloração branca, atóxico, com comprimento de onda de absorção de 365 nm (RIBEIRO et al, 2012). Trata-se de um óxido polimorfo, o qual se encontra em três diferentes formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookite, as quais se diferenciam pela maneira que os octaedros estão ligados entre si (MAMBRINI, 2008).

Dentre as três fases, a menos utilizada é a brookite, por ser instável. Forma-se a fase rutilo através de elevadas temperaturas (acima de 1000°C), e é amplamente aplicada quando não se faz necessário o uso de partículas muito pequenas. A fase anatase apresenta maior estabilidade por possuir uma menor energia superficial e pode ser formada em baixas temperaturas (aproximadamente 450 °C) (COSTA et al, 2006; MAMBRINI, 2008).

Com a elevação da temperatura é possível que uma fase se transforme em outra, por exemplo, quando se têm as fases anatase e brookite, um aumento da temperatura possibilita a transformação em rutilo. Estas conversões estão sendo cada vez mais estudadas (RIBEIRO et al, 2012; HEWER, 2006).

A preparação do TiO₂ pode ser realizada a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre a superfície impurezas aniônicas que afetam a estrutura do óxido, uma vez que a presença de defeitos conduz a uma

maior atividade fotocatalítica. Os átomos de titânio são ligados por pontes com os átomos de oxigênio, compondo a superfície livre de defeitos. A remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou do retículo do TiO_2 produzem sítios de defeitos (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

As propriedades do adsorvente e do soluto (adsorbato) são o que determinam os processos de adsorção e dessorção em sistemas aquáticos. O comprimento da cadeia, estrutura do anel, grupos polares e fatores externos tais como pH, temperatura e agitação afetam o processo de adsorção. Um mecanismo de adsorção dissociativa permite que, tanto água molecular como dissociada permaneçam ligadas na superfície da TiO_2 em meio aquoso (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Desde que a irradiação da luz usada tenha energia igual ou maior que a energia de “bandgap” do semiconductor, carga negativa dos elétrons residentes na banda de valência do semiconductor são excitados para dentro da banda de condução vazia. Em solução aquosa, H_2O molecular e HO^\cdot são espécies mais abundantes na superfície do catalisador, e são elas provavelmente que reagem com as lacunas fotogeradas, formando os radicais hidroxilas, que são os oxidantes primários nas reações fotocatalíticas (VAMATHEVAN et al 2001).

Todavia, existem ainda problemas básicos a serem resolvidos para melhorar a atividade fotocatalítica da TiO_2 . Como o semiconductor TiO_2 comercial tem um alto “bandgap” ($E_{\text{gap}} > 3,2\text{eV}$), ele é excitado somente por luz UV ($\lambda < 388\text{nm}$) para injetar elétrons dentro da banda de condução e deixar lacunas na banda de valência, limitando assim o uso de luz solar ou visível como uma fonte de irradiação na reação fotocatalítica com a TiO_2 comercial (VAMATHEVAN et al, 2001).

Pesquisas recentes mostram outras opções para produção da TiO_2 , como o método sol-gel (também conhecido como método da mistura química), que produz um semiconductor com “bandgap” menor, possibilitando assim a ativação fotocatalítica com luz solar ou visível (SANTOS, 1999; LENZI et al, 2008).

2.6 Fotorreatores

Os estudos relacionados aos reatores fotoquímicos vêm sendo ampliados com o passar dos anos, pois o uso deste equipamento está voltado principalmente para a área ambiental, de grande importância nos dias atuais.

Os reatores fotocatalíticos podem operar de formas variadas: com a utilização do fotocatalisador em suspensão ou imobilizado, com o modo de operação em batelada ou sistema contínuo e sua utilização em fase gasosa ou líquida. Outra disposição destes reatores é quanto ao tipo de radiação utilizada, com as opções de luz natural ou luz artificial.

De acordo com Lima et al ([20--?]), o uso da luz artificial pode ser dividido da seguinte maneira:

- Irradiação interna: as lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são colocadas na parte interna do fotorreator;
- Irradiação externa: as lâmpadas são inseridas na parte externa ao fotorreator;
- Irradiação distribuída: a luz é difundida pelo reator por meio de um defletor.

Utilizando a luz artificial, o processo terá uma eficiência elevada, em contrapartida existirá um custo com energia elétrica (BETTI, 2013). Para realizar a escolha da fonte de luz artificial, é necessário o conhecimento do estado físico e da concentração da solução, da massa de reagente que irá ser convertida e avaliar o espectro de absorção da solução em questão, bem como o composto que irá oxidar, de modo que a distribuição no espectro da radiação lançada pela luz não se distancie muito da absorção dos reagentes (SILVA, 2012).

A distribuição da irradiação da luz determina a viabilidade e a eficiência de um fotorreator, podendo maximizar a ativação das partículas de catalisador. Essa distribuição pode ser determinada através do tipo de lâmpada, geometria e natureza das paredes do reator, características óticas do meio, posição da fonte luminosa e frequentemente utilizam-se materiais com capacidade de refletir a radiação a que está exposto, melhorando a absorção dos fótons emitidos pela fonte luminosa (ALEXIADIS; MAZZARINO, 2005; PAREEK, 2005; RODRIGUEZ et al, 2002).

As fontes de irradiação utilizadas nos fotorreatores podem ser luz solar, lâmpadas xênon, lâmpadas a arco, lâmpadas e tubos fluorescentes, lâmpadas incandescentes, lasers e lâmpadas de vapor de mercúrio, sendo esta última a mais utilizada dentre as fontes artificiais de radiação (SILVA, 2012; RODRIGUEZ et al, 2002).

As lâmpadas que contêm mercúrio apresentam vantagem em seu uso quando comparada as que não contêm o composto, pois possuem uma eficiência luminosa de 3 a 6 vezes maior, vida útil de 4 a 15 vezes mais longa e uma redução

no consumo de energia de 80%. Devido a esses fatores, o consumo de energia elétrica diminui, bem como a geração de resíduos (DURÃO; WINDMÖLLER, 2008).

Em relação ao catalisador, é possível utilizá-lo em suspensão ou imobilizado em fotorreatores de catálise heterogênea. No catalisador em suspensão o mesmo é misturado com o efluente. Com isso a velocidade de reação é proporcional à intensidade da luz lançada a superfície, a eficiência do catalisador e as propriedades de adsorção dos elementos da solução. Uma desvantagem de se utilizar catalisadores em suspensão é que suas partículas devem ser separadas ao término da fotocatalise através de filtração ou centrifugação, tornando o processo caro e demorado (RAY; BEENACKERS, 1998; LIMA et al, [20--?]).

A fotocatalise com catalisador imobilizado utiliza materiais como vidros, polímeros, metais e materiais cerâmicos para impregnação do catalisador no reator. Esse tipo de procedimento permite a recuperação do catalisador, visto que não requer a sua separação com o término do tratamento, todavia a diminuição da superfície ativada do catalisador é diminuída (RACHEL; SUBRAHMANYAM; BOULE, 2002).

2.6.1 Reator Batelada

O reator batelada é um tipo de vaso, que pode ter variações de tamanho, podendo chegar a um volume acima de 15 mil litros. Geralmente é construído em aço, aço inoxidável, aço revestido de vidro, vidro ou ligas exóticas (ROSSI, 2016). A Figura 3 ilustra um modelo simples de reator batelada com agitação mecânica.

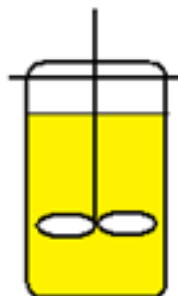


Figura 3 - Ilustração de um reator batelada com agitação mecânica.
Fonte: Edison, 2009.

Este tipo de reator é carregado no início do procedimento, não admitindo novas entradas durante o processamento da reação. Como todos os compostos são

introduzidos de uma vez, é necessário que se faça uma agitação constante, para que a reação ocorra de maneira igualitária em todo volume do reator. Após o tempo estabelecido para a reação ocorrer, o reator é descarregado.

O uso deste tipo de equipamento admite a obtenção de altas conversões devido à possibilidade de longo tempo de reação e quando há uma baixa capacidade de conversão, a utilização do reator batelada implica num menor investimento quando comparado ao reator contínuo. Um ponto negativo deste reator é o tempo que se perde para realizar o carregamento, descarregando e limpeza, o que ocasiona um alto custo de mão-de-obra (PEREIRA, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Métodos Instrumentais e Química Instrumental da UTFPR – Câmpus Ponta Grossa.

3.1 Fotocatalisadores

Um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e a natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, possuir uma atividade longa e ser facilmente regenerado. Neste sentido, os fotocatalisadores escolhidos para os testes foram:

3.1.1 TiO₂ comercial

Foi utilizada a titânia comercial da Perquim, lote C 50, estudada em particular, devido ao seu baixo custo.

3.1.2 TiO₂ na forma rutilo

Foi utilizado o Titanium (IV) Oxide, rutilo, de lote BCBF4537V da Aldrich.

3.1.3 TiO₂ na forma anatase

Foi utilizado o Titanium Oxide, anatase, de lote MKBK2645V da Aldrich.

3.1.4 TiO₂ sol-gel

Foi utilizado o catalisador TiO₂ preparado pelo método sol-gel (método da mistura química). A preparação do catalisador teve como base o procedimento proposto por Oropezza *et al.* (2011). Para isso, foram adicionados 44 mL de isopropóxido de titânio 98% P.A. (Across Organics) em atmosfera inerte (Argônio) **(I)** e 250 mL de isopropanol 99,5% (Fmaia) previamente acidificado com 1,5 mL de HNO₃ 65% P.A. (Fmaia), razão molar HNO/Ti=0,15. Um volume de 85 mL de água deionizada foi adicionado gota a gota à solução sob agitação contínua **(II)**. A suspensão formada foi agitada continuamente por 3 horas **(III)**, envelhecida (em repouso dentro do balão) por 48 horas, seca em rotaevaporador a 80 °C e calcinada a 350 °C **(IV)**. A sequência do procedimento é indicada na Figura 4.

I)



II)



III)



IV)



Figura 4 - Sequência de síntese do fotocatalisador TiO₂ sol-gel.

3.2 Tratamento Térmico

Para a utilização dos fotocatalisadores, previamente foi realizado um tratamento térmico (calcinação), com a finalidade da eliminação de resíduos adsorvidos na superfície catalítica e a mudança de estrutura dos óxidos. A calcinação foi realizada com aquecimento gradual. A temperatura de calcinação utilizada para todos os fotocatalisadores estudados foi de 350°C e o tratamento foi realizado em uma mufla.

3.3 Caracterização

3.3.1. Caracterização dos Fotocatalisadores

Espectroscopia Fotoacústica:

O procedimento para análise consistiu em inserir a amostra no espectrofotômetro em uma célula, sendo a mesma isolada do ambiente por meio de uma janela (usualmente feita de KBr) transparente à radiação infravermelho, este passo teve como propósito estabilizar a atmosfera presente no interior do equipamento, sendo esta composta principalmente de ar ou hélio. Quando a radiação atingiu a amostra, a mesma foi aquecida e a onda de calor proveniente desta também aqueceu o ar expandindo-o. A vibração mecânica, ocasionada devido à expansão e contração da amostra e da camada de gás, provocou um ruído, o qual é detectado por um microfone, transformando o som em um sinal elétrico que foi enviado a um amplificador e mandado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obteve-se a energia de *bandgap* do material.

3.3.2. Caracterização do Efluente Têxtil Industrial

O efluente têxtil industrial foi caracterizado qualitativamente através das análises de DBO, DQO e SS. Estes parâmetros foram determinados por meio do espectrofotômetro Pastel UV – Secomam, em triplicatas. Uma amostra de 1mL do efluente foi homogeneizada e inserida na célula de quartzo do equipamento e então realizada a leitura dos parâmetros com a resposta em mg.L⁻¹.

3.4 Testes experimentais

O processo fotocatalítico foi aplicado em três amostras distintas, sendo elas uma solução sintética de azul de metileno e amostras de efluente de lavanderia têxtil bruta e peneirada. Foram utilizados diferentes fotocatalisadores TiO₂ (comercial, anatase, rutilo e sol-gel), assim como diferentes concentrações de catalisador, para que a análise da amostra bruta fosse realizada com condições otimizadas.

Os experimentos foram realizados em reator batelada, com um volume de 600 mL de solução, encamisado com banho termostático de 20°C, com tempo de reação de 3 horas, sob agitação magnética, aeração e radiação artificial constante. Foram retiradas para análise alíquotas de 5 mL nos tempos 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos e em seguida foram centrifugadas em velocidade 4

durante 20 minutos. Os resultados foram obtidos por meio de leitura de absorvância no espectrofotômetro e a partir da curva de calibração, realizada previamente, determinou-se a concentração e a porcentagem de remoção da cor para todos os fotocatalisadores estudados. Para determinar o comprimento de onda a ser utilizado, foi realizada uma varredura no espectrofotômetro, a qual indicou $\lambda = 670 \text{ nm}$.

Os valores obtidos na fotocatalise do corante azul de metileno em solução aquosa podem ser descritos pelo modelo cinético de primeira ordem $\ln(C_0 / C) = kt$, em que C_0 é a concentração inicial e C a concentração em qualquer tempo t. A partir desta equação, fazendo-se um gráfico de $\ln(C_0 / C)$ em função do tempo t, o coeficiente angular é o termo k, o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade da reação (SOUZA et al, 2011).

Os testes experimentais realizados foram:

Testes fotocatalíticos: Foram realizados na presença do fotocatalisador e de radiação artificial externa. A metodologia experimental consistiu em deixar a mistura reacional (Efluente + TiO_2) mantida em suspensão.

- Teste de adsorção: Para avaliar os testes fotocatalíticos, onde a luz ativa o fotocatalisador, foi realizado teste de adsorção no qual a reação ocorre sem a presença de radiação (luz) para verificar a capacidade de adsorção do efluente no fotocatalisador.
- Teste de fotólise: Foi realizado o teste de fotólise, que consiste na fotorredução na presença de luz UV fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W e na ausência do catalisador.
- Peneiramento: O peneiramento é um pré-tratamento do efluente realizado pela indústria têxtil.

3.4.1 Amostra Sintética de azul de metileno

Para a realização dos experimentos, foi preparada uma solução de azul de metileno com concentração de 20 mg.L^{-1} . O volume de solução utilizado para cada experimento foi de 600 mL com concentração de 2 g.L^{-1} de catalisador (LENZI et al, 2011). Os fotocatalisadores TiO_2 utilizados foram nas formas: comercial, sol-gel, anatase e rutilo. Testes de adsorção e fotólise também foram realizados, com o objetivo de melhor avaliar o processo global de remoção de cor.

3.4.2 Amostra Real Peneirada

Foi utilizada uma amostra de efluente têxtil peneirada, oriundo de uma lavanderia industrial, localizada na cidade de Curitiba-Pr. O volume da solução foi de 600 mL e utilizou-se o catalisador com a maior eficiência de remoção nos testes com o azul de metileno, variando sua concentração em 0,5 g.L⁻¹, 1 g.L⁻¹ e 2 g.L⁻¹ na amostra real peneirada. Para a avaliação dos testes fotocatalíticos, foram realizados os testes de adsorção e fotólise.

3.4.3 Amostra Real Bruta

A partir do melhor resultado obtido nos testes com a amostra peneirada, realizou-se o teste fotocatalítico com a amostra real bruta (amostra de efluente têxtil que não passou por nenhum processo químico e físico).

3.5 Equipamentos e materiais utilizados

Para a realização do trabalho, os principais equipamentos utilizados foram:

- Lâmpada de vapor de mercúrio, ovóide difuso com base E40 e 250 W. A lâmpada é da empresa Empalux e possui modelo ME 32514;
- Equipamento de banho termostático da empresa SOLAB e modelo SL152/10;
- Aparelho de oxigenação da empresa Maxxi e modelo Pro-2000;
- Centrífuga da empresa Fanem e modelo Excelsa Baby II. O equipamento possui 7 velocidades;
- Espectrofotômetro Femto 800 XI;
- Espectro de absorção fotoacústica Oriel, modelo 77250;
- Espectrofotômetro Pastel UV- Secomam.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Fotocatalisadores

Os resultados obtidos pela Espectroscopia fotoacústica (*bandgap*) para TiO_2 comercial, anatase, rutilo e sol-gel, calcinados na temperatura de 350°C , estão apresentados nas Figuras 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

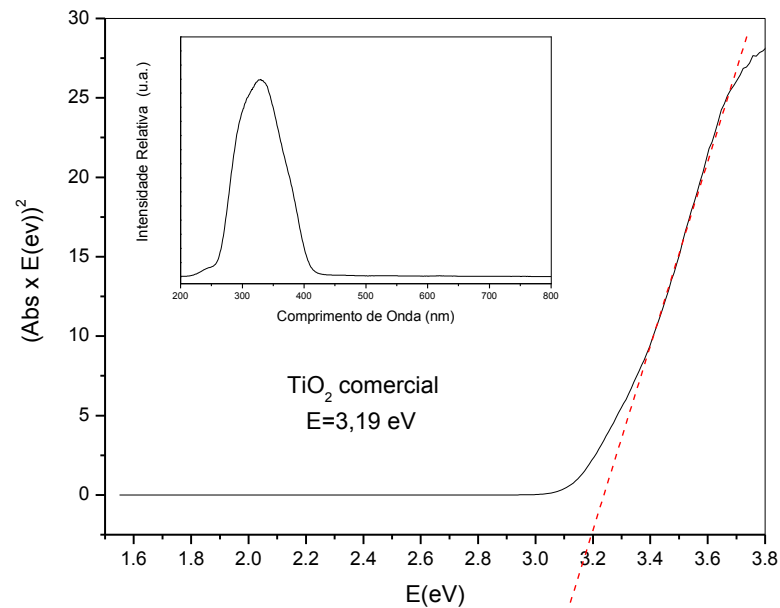


Figura 5 - Resultados do *band gap* para a TiO_2 comercial, calcinada a 350°C .

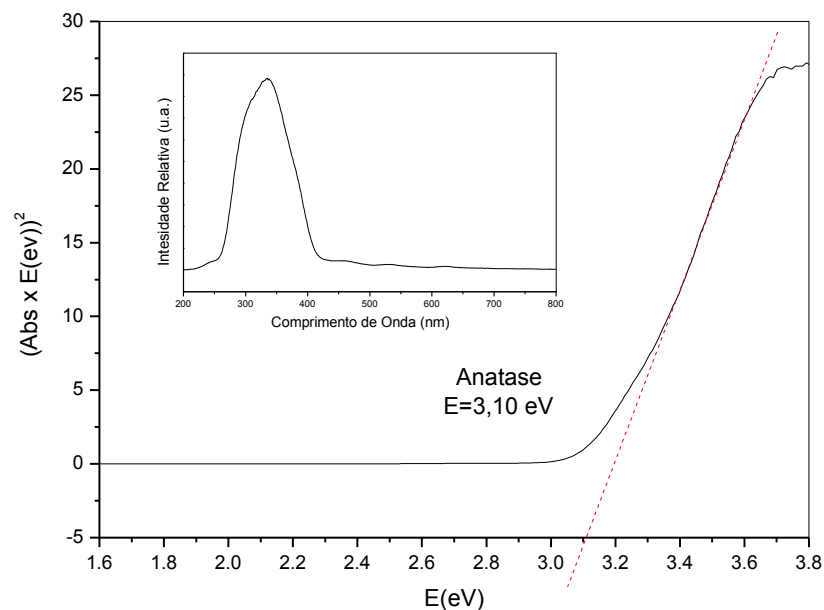


Figura 6 - Resultados do *band gap* para a TiO_2 (anatase), calcinada a 350°C .

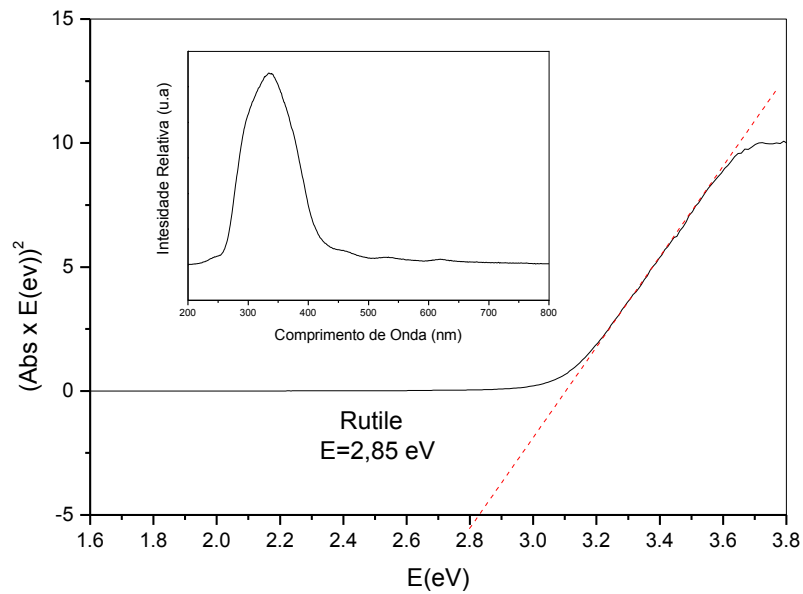


Figura 7 - Resultados do *band gap* para a TiO_2 (rutile), calcinada a 350°C .

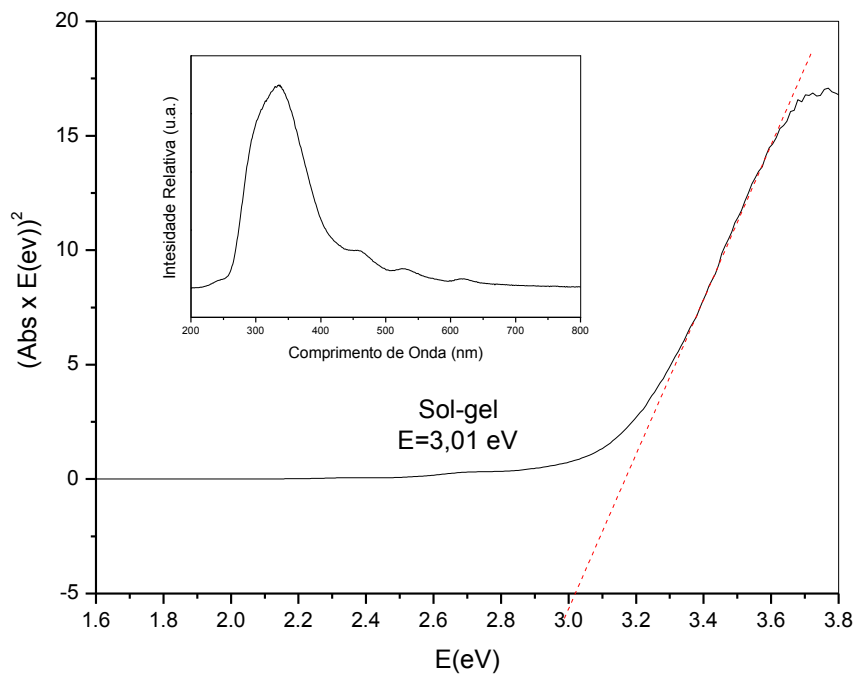


Figura 8 - Resultados do *band gap* para a TiO_2 Sol-gel, calcinada a 350°C .

Os valores de *band gaps* foram obtidos na faixa de 2,85 - 3,19 eV. A sequência crescente foi rutile < sol-gel < anatase < comercial. Segundo Vohra et al (2003) estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5

V, dependendo do semicondutor. A TiO_2 comercial apresentou um alto valor de *band gap* (3,19 eV), o que está de acordo com a literatura (VAMATHEVAN, 2002).

Na forma anatase o valor do *band gap* obtido foi de 3,10 eV ($\lambda=400$ nm), sendo que esta forma de TiO_2 é indicada na literatura como a mais fotoativa em relação às outras formas de utilização do TiO_2 (SANTOS, 2010).

O catalisador sol-gel obteve um *band gap* 3,01 eV ($\lambda=411,9$ nm). A síntese da TiO_2 pelo método sol-gel que consiste em uma mistura química acarretou em uma diminuição do *band gap*, comparado a TiO_2 comercial e anatase.

O catalisador TiO_2 na forma rutilo apresentou um *band gap* de 2,85 eV ($\lambda=435$ nm), apresentando o menor valor dentre os catalisadores estudados. Quanto menor o *band gap* do semicondutor, menor é a distância entre a banda de condução e banda de valência, fazendo com que o catalisador seja mais eficiente.

Por outro lado, além do *band gap* um grande número de variáveis afeta a eficiência global do processo fotocatalítico em fase aquosa. Essas variáveis são: fase mineral, nível de dopagem do fotocatalisador, área superficial ativa, porosidade dos agregados, concentração de doadores e aceptores de elétrons, fluxo radiante da luz incidente, pH, presença de cátions ou ânions e a temperatura.

4.2 Resultados dos testes catalíticos

A partir dos dados obtidos experimentalmente (fotocatálise), calculou-se a eficiência na remoção da cor das amostras (efluente sintético e real), obtendo o comportamento da atividade catalítica em função do tempo. Além disso, para a solução sintética de azul de metileno determinou-se a constante de velocidade das reações.

4.2.1 Efluente Sintético

Para os ensaios experimentais com o efluente sintético, a concentração inicial do efluente foi de 20 mg.L^{-1} . A curva de calibração foi construída a partir da solução aquosa de azul de metileno com concentrações variando de 2 mg.L^{-1} a 20 mg.L^{-1} , com intervalos de 2 mg.L^{-1} , indicada na Figura 9.

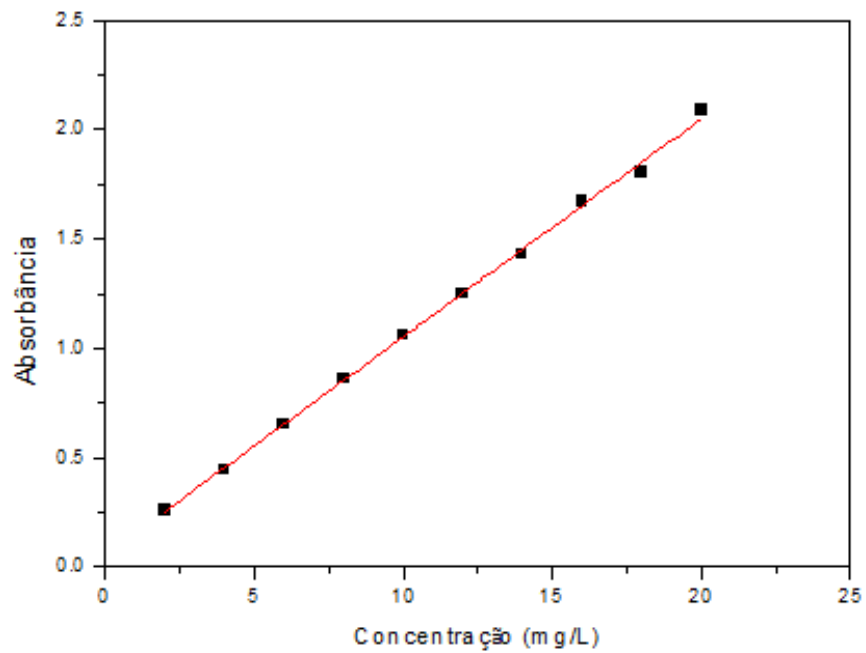


Figura 9 - Curva de calibração para a solução de azul de metileno.

A partir da Figura 9, obteve-se a seguinte equação da reta:

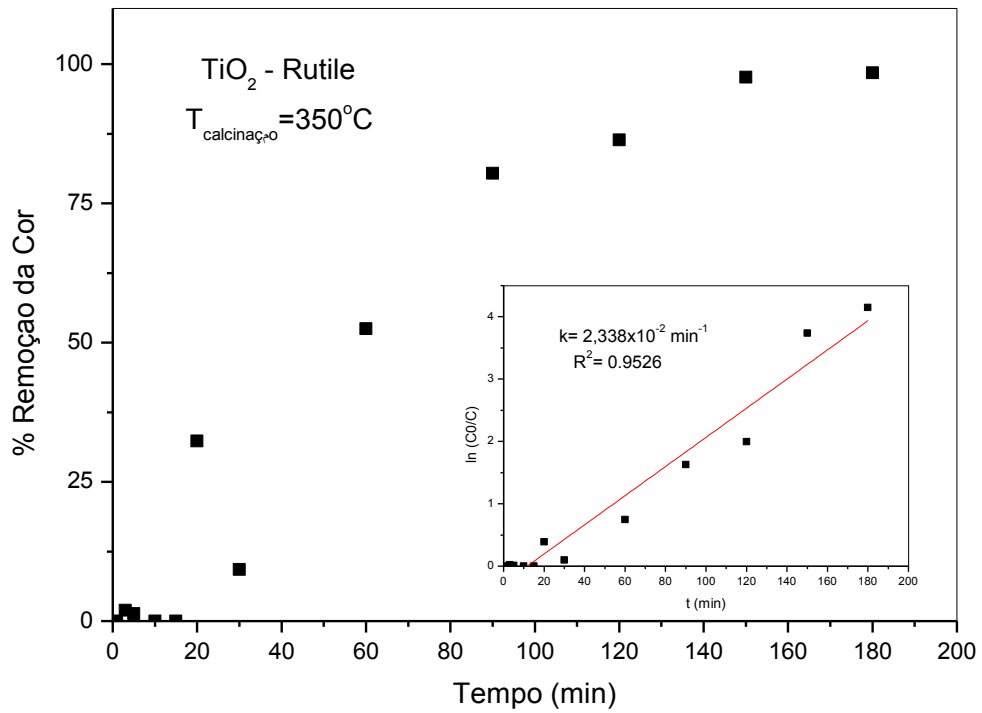
$$y = 0,0999x + 0,0545$$

Em que:

y é a absorbância

x é a concentração em mg.L⁻¹.

A porcentagem da remoção de cor está apresentada nos gráficos para as formas rutilo e anatase nas Figuras 10 e 11, respectivamente. E descrito para os outros fotocatalisadores na sequência.



3

Figura 10 – Porcentagem de remoção de cor do corante Azul de metileno com TiO₂ utilizando a rutile calcinada a 350°C.

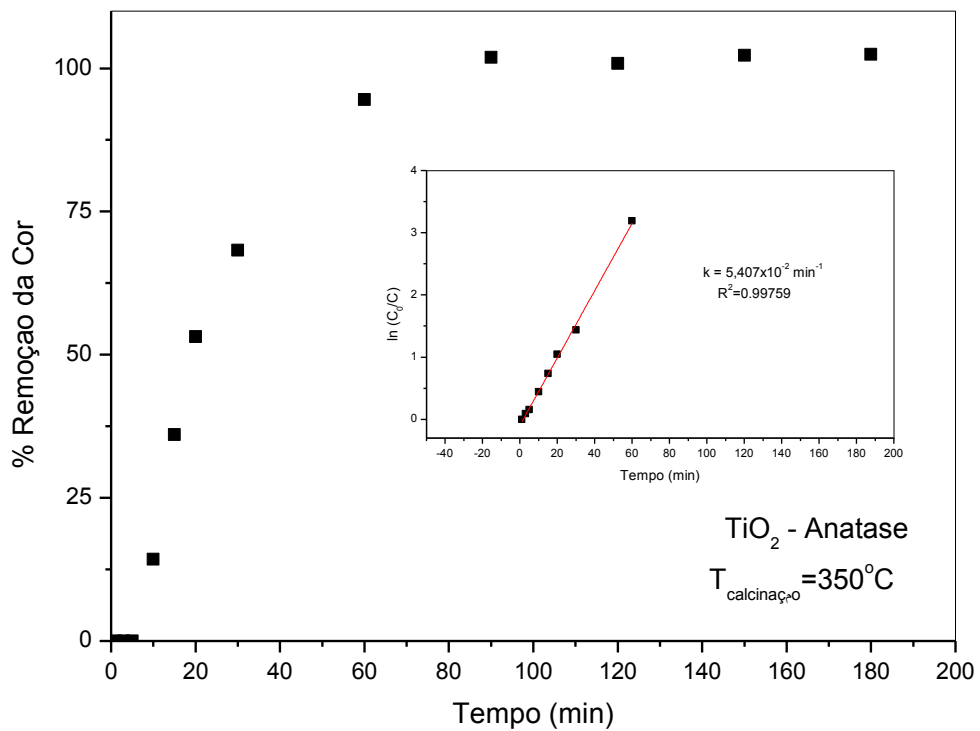


Figura 11 - Porcentagem de remoção de cor do corante Azul de metileno com TiO₂ utilizando a anatase calcinada a 350°C, no processo de fotocatalise.

Obteve-se o resultado de 100% de remoção da cor, na solução aquosa do azul de metileno com o fotocatalisador na forma anatase, conforme a Figura 11. Utilizando o modelo cinético de primeira ordem e o software Origin, foi possível calcular as constantes de velocidade das reações realizadas com os fotocatalisadores TiO₂ nas fases rutilo e anatase.

A constante de velocidade da reação foi de $5,407 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, sendo o tempo para se atingir a remoção total da cor do azul de metileno de 100 minutos. Da mesma forma, o fotocatalisador na forma de rutilo apresentou 98 % de remoção da cor. Entretanto, a constante de velocidade de reação obtida foi menor $2,338 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Esta diferença é possível devido a diferenças estruturais, por exemplo, o *band gap* da forma rutilo é de 2,85 eV e anatase de 3,10 eV. Esperava-se que uma atividade fotocatalítica mais eficiente (com maior velocidade de reação) para o fotocatalisador na forma rutilo, isto devido a menor lacuna entre a banda de valência e a banda de condução. Alguns fatores que possivelmente afetaram este resultado podem ser considerados, tais como, área superficial maior para a forma anatase gerando maior número de sítios ativos e alta porosidade, conforme os estudos realizados por Mambrini (2008).

A remoção do corante, utilizando o fotocatalisador TiO₂ na forma anatase, pode ser observado a olho nu, de acordo com a Figura 12.

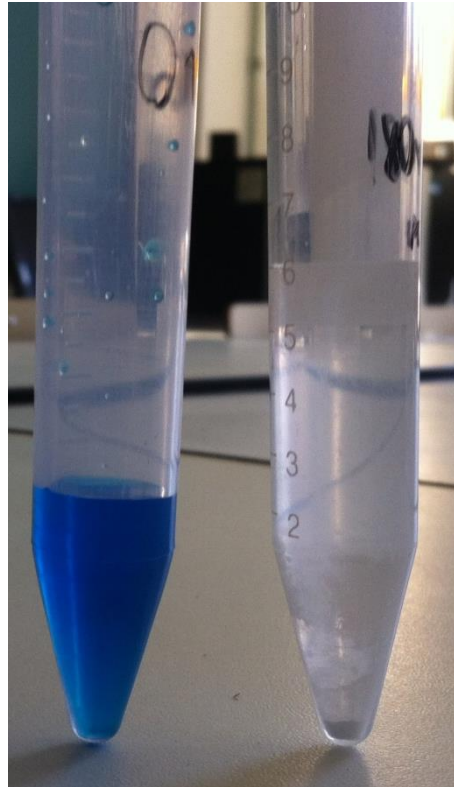


Figura 12 – Representação da remoção de cor do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador TiO₂ na forma anatase.

Na Figura 12, o tubo localizado a esquerda representa a solução no tempo 0 minuto de reação, enquanto a direita, é mostrada a solução depois de decorridos os 180 minutos de reação, comprovando a remoção de cor visualmente, utilizando o TiO₂ na forma anatase.

O catalisador sol-gel tem características específicas determinadas pela metodologia empregada. A metodologia proposta para a rota de síntese do catalisador sol-gel, mostrou-se promissora no que diz respeito à modificação do TiO₂ para uma redução do *band gap* (3,01 eV). Nos testes catalíticos foi apresentada, nos 180 minutos de teste, uma porcentagem de redução de cor por volta de 4,8%. Nesta metodologia a secagem do catalisador foi realizada no rotaevaporador (80°C) e a calcinação na mufla a 350°C, acredita-se então que os resíduos gerados na síntese do catalisador não foram liberados adequadamente na secagem e possivelmente o catalisador sofreu uma sinterização, obtendo posteriormente um baixo desempenho nos testes catalíticos.

O catalisador comercial não apresentou atividade catalítica para a redução da cor do azul de metileno no tempo estabelecido. Como o semiconductor TiO₂ comercial tem um alto “bandgap” ($E_{\text{gap}} > 3,19 \text{ eV}$), ele é excitado somente por luz

UV ($\lambda < 388,7\text{nm}$) para injetar elétrons dentro da banda de condução e deixar lacunas na banda de valência. Deste modo, isto praticamente limita o uso de luz solar ou visível como uma fonte de irradiação na reação fotocatalítica com a TiO_2 comercial.

O resumo dos resultados obtidos está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Resultados dos testes fotocatalíticos para o azul de metileno.

Fotocatalisador TiO_2	Concentração final (mg.L^{-1})	% de Remoção da cor
Comercial	20	Sem atividade catalítica
Sol-gel	19,0540	4,7297
Rutile	0,3153	98,4234
Anatase	0	100

Como observado na Tabela 1, os melhores resultados, após as 3 horas de reação, foram das TiO_2 na forma rutile e anatase. Para analisar o comportamento da eficiência do processo fotocatalítico, estão apresentados nas Figuras 13 e Figura 14 os resultados dos testes de fotólise e adsorção, respectivamente.

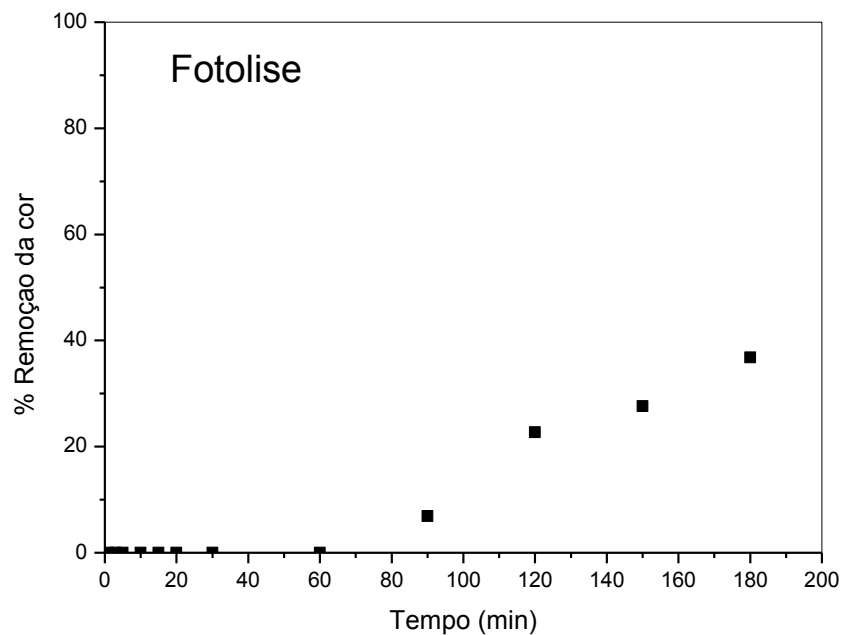


Figura 13 - Resultado do teste de fotólise para a solução de azul de metileno.

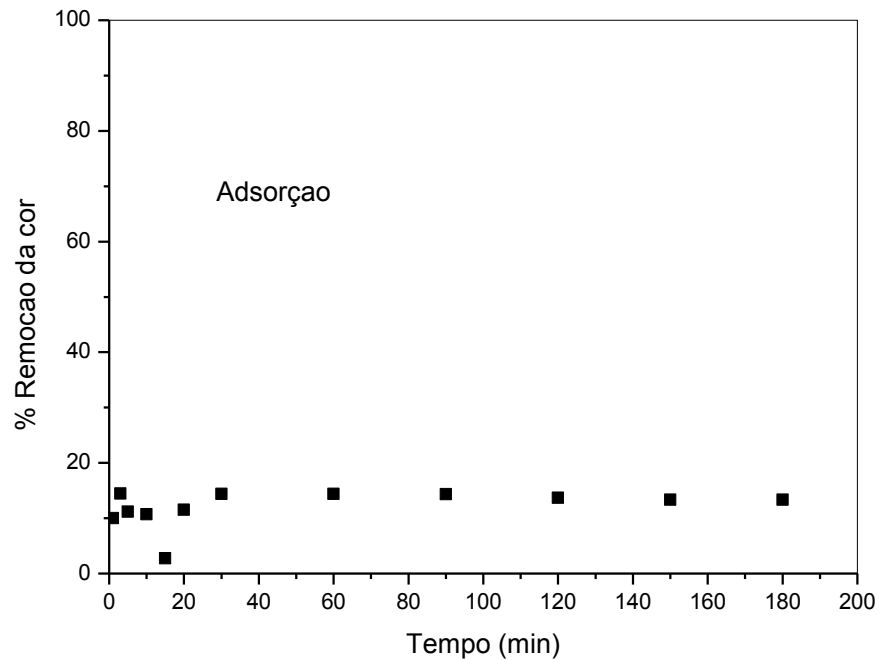


Figura 14 - Resultado do teste de adsorção para a solução de azul de metileno.

O teste de fotólise, processo que causa a destruição das moléculas orgânicas através da radiação, apresentou uma redução da cor em torno de 35%. Vale ressaltar que, esse processo começou apenas após aproximadamente 90 min.

O resultado de adsorção indicou, no início do processo, uma inconstância dos dados, possivelmente uma adsorção fraca na superfície do catalisador seguida de uma dessorção. Após aproximadamente 60 minutos ocorreu a adsorção do corante azul de metileno na superfície do catalisador de forma constante, em torno de 12%.

Com essas informações é possível comprovar a eficiência da fotocatalise heterogênea na remoção de cor da solução sintética estudada.

4.2.2 Efluente têxtil peneirado

A curva de calibração foi construída, a partir do efluente industrial utilizado, considerando a concentração inicial da amostra como sendo 100% de coloração, seguidos dos pontos 75%, 50%, 25% e 0% de coloração. A Figura 15 representa a curva obtida.

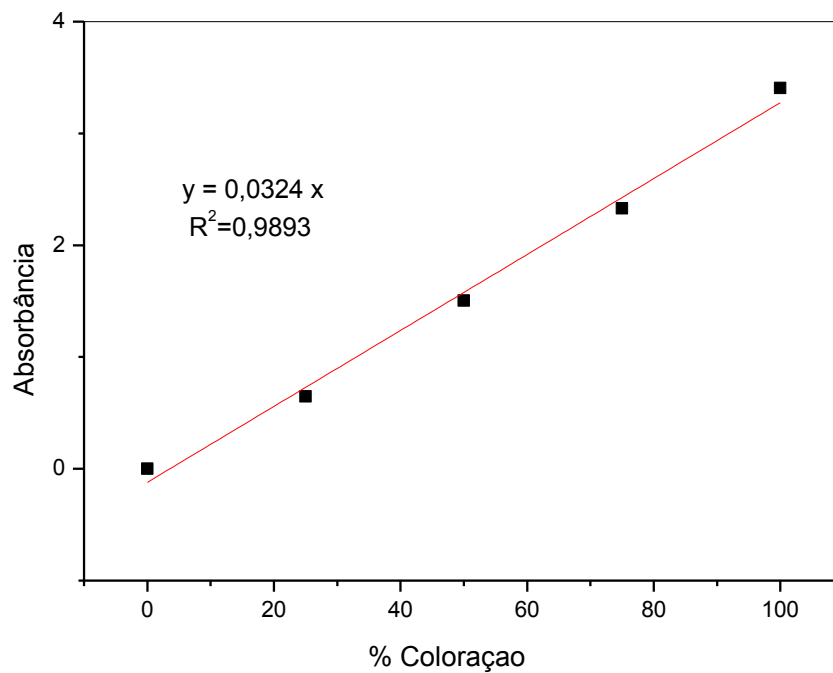


Figura 15 - Curva de calibração para a amostra de efluente têxtil peneirado.

A partir da Figura 15, foi possível obter a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0324x$$

Os testes catalíticos para a amostra de efluente têxtil peneirado foram realizados com o fotocatalisador TiO_2 na fase anatase devido a sua maior eficiência na descoloração do corante sintético. Com a variação das concentrações do fotocatalisador na solução, obtiveram-se os seguintes resultados de descoloração.

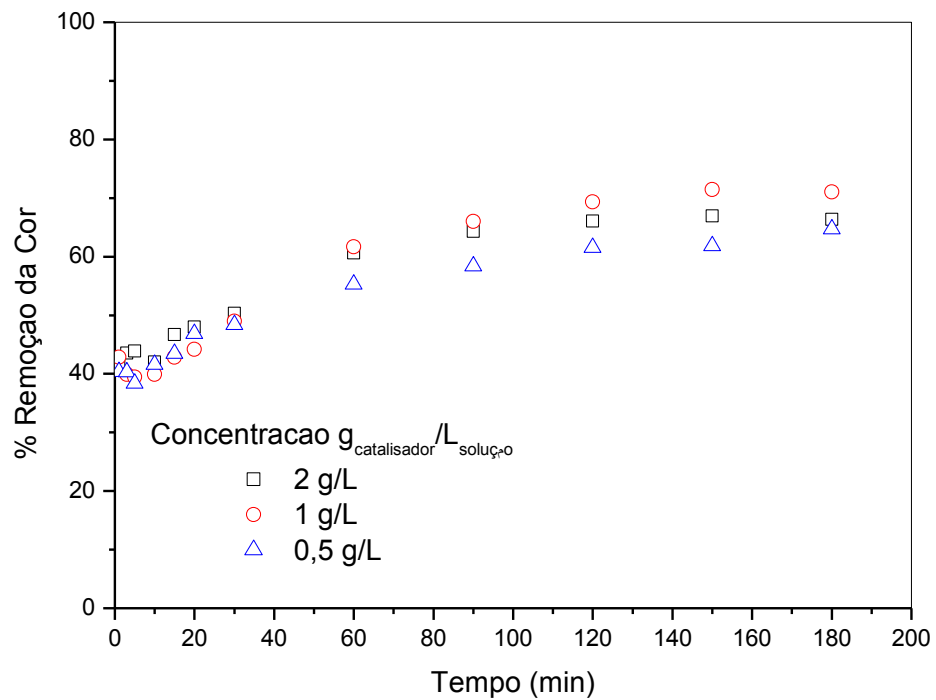


Figura 16 – Remoção de cor do efluente têxtil peneirado com diferentes concentrações de catalisador.

Através da Figura 16, observa-se que a maior porcentagem de remoção da cor (71% em 180 minutos de reação) foi para a solução com concentração de 1 g.L⁻¹ de fotocatalisador. A maior concentração de TiO₂ não obteve como resultado a maior eficiência devido à interferência que o excesso de catalisador causa na radiação, causando o efeito de turbidez na solução.

A remoção de cor do efluente peneirado pode ser observada na Figura 17.



Figura 17 - Representação da remoção de cor do efluente têxtil peneirado no teste fotocatalítico.

Analisando a Figura 17, o frasco a esquerda apresenta o efluente têxtil peneirado no tempo 0 de reação e o frasco a direita representa a mesma amostra após os 180 minutos de reação. É visível a remoção de cor do efluente utilizando o fotocatalisador TiO_2 na forma anatase.

Para a avaliação do teste catalítico, foram realizados os testes de fotólise e adsorção, representados pelas Figuras 18 e 19, respectivamente.

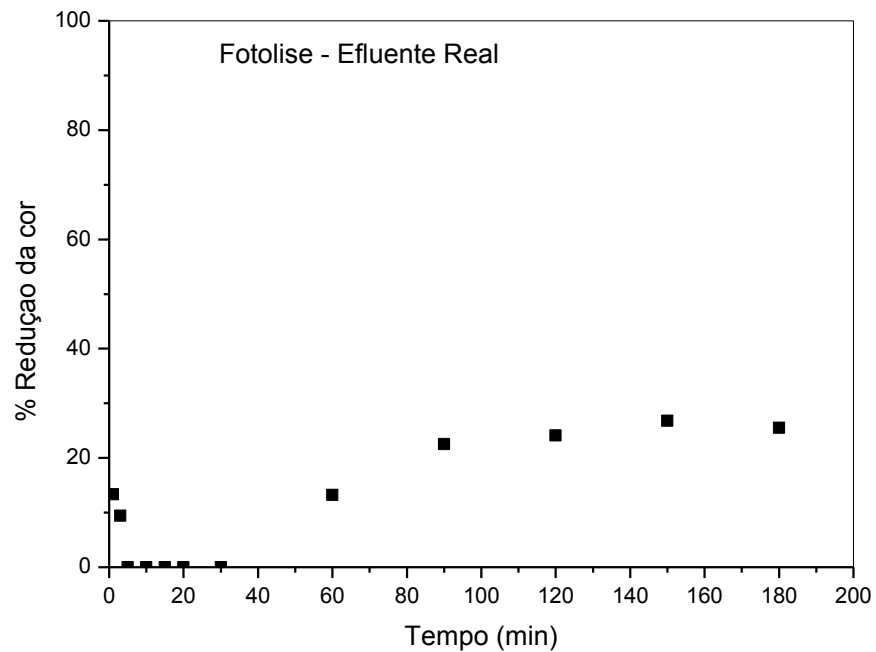


Figura 18 - Resultado do teste de fotólise para o efluente têxtil peneirado.

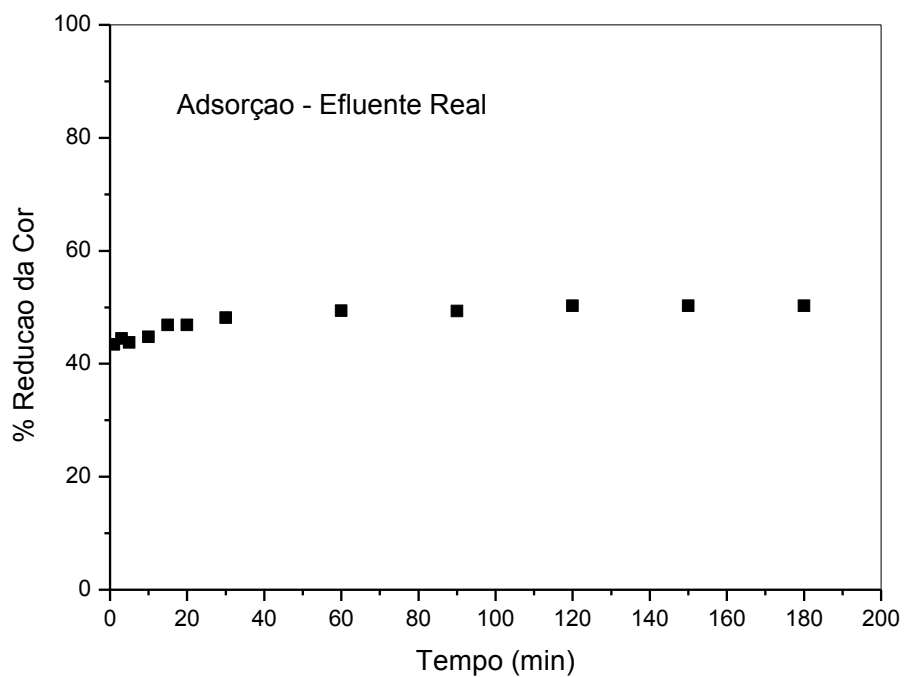


Figura 19 - Resultado do teste de adsorção para o efluente têxtil peneirado.

O teste de fotólise apresentou remoção de cor de 25%, enquanto o teste de adsorção uma remoção de cor de 50%. Apesar da grande porcentagem de remoção de cor nos testes citados, não se pode afirmar que toda a remoção foi do

corante presente, pois é possível ocorrer a adsorção de fibras com corante nas partículas em suspensão, sendo as mesmas sedimentadas após a centrifugação.

4.2.3 Efluente têxtil bruto

Assim como na análise do efluente têxtil peneirado, a curva de calibração foi construída considerando a concentração inicial da amostra como sendo 100% de coloração, seguidos dos pontos 75%, 50%, 25% e 0% de coloração. A Figura 20 representa a curva obtida.

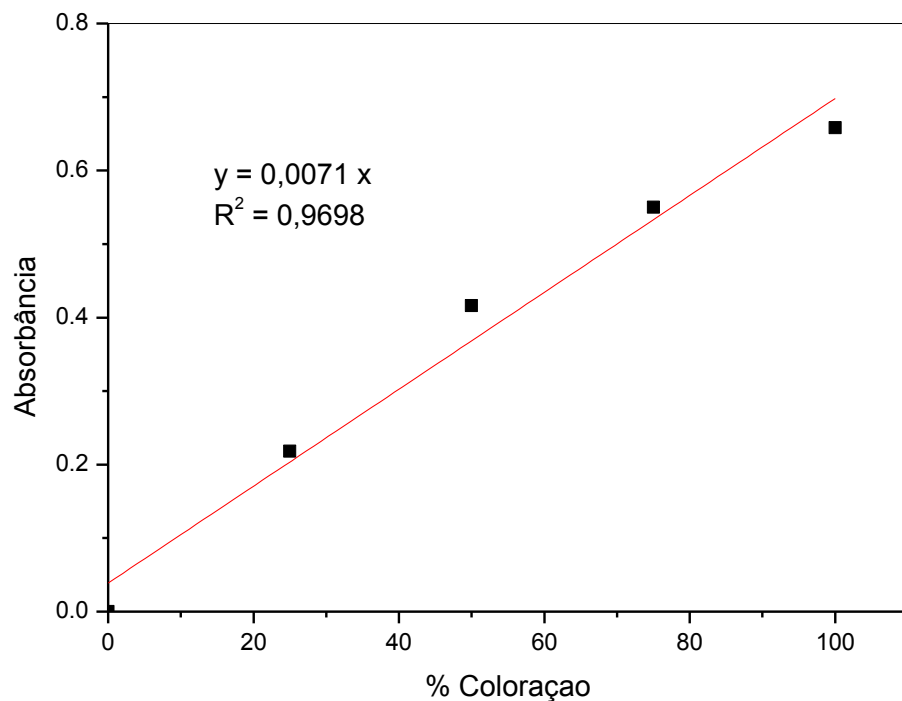


Figura 20 - Curva de calibração para a amostra de efluente têxtil bruto.

A partir da Figura 20, foi possível obter a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0071x$$

O teste catalítico para a amostra de efluente têxtil bruto foi realizado com a concentração de 1 g.L^{-1} de fotocatalisador, devido a sua melhor eficiência nas análises do efluente têxtil peneirado.

O resultado da análise, por meio da absorbância e visual, obtido para degradação da amostra do efluente bruto, é apresentado nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

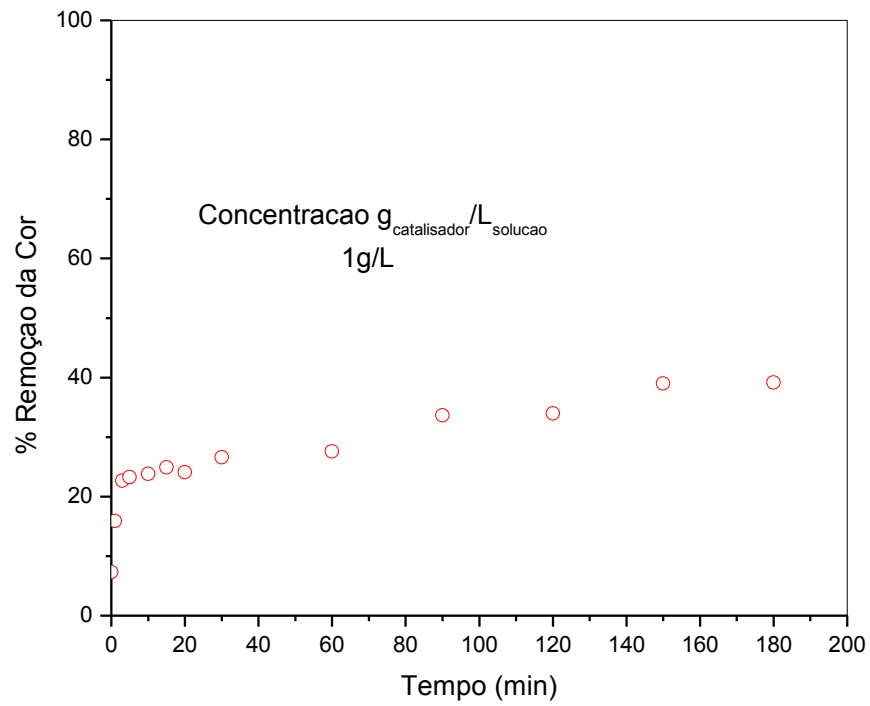


Figura 21- Remoção de cor do efluente têxtil bruto pelo teste fotocatalítico.



Figura 22 - Representação da remoção de cor do efluente têxtil bruto.

Pelo resultado de análise da absorvância, foi removida aproximadamente 40% da cor do efluente bruto (Figura 21). Podemos verificar essa remoção observando visualmente a Figura 22, onde o frasco a esquerda apresenta o efluente têxtil bruto no tempo 0 de reação e o frasco a direita representa a mesma amostra após os 180 minutos de reação. É aparente a remoção de cor do efluente e das fibras presentes na superfície do frasco, utilizando o fotocatalisador TiO_2 na forma anatase.

Comparando a eficiência de remoção da cor para o efluente bruto e peneirado, percebe-se que o melhor resultado é para o efluente peneirado, uma vez que, as fibras, enzimas e demais componentes sólidos do efluente bruto torna-o heterogêneo, formando uma camada que dificulta a passagem de radiação até a solução.

4.3. Caracterização do Efluente

A Tabela 2 resume a caracterização do efluente antes e após o tratamento com o processo fotocatalítico.

Tabela 2- Caracterização do efluente têxtil antes e depois da fotocatalise.

Análises	Antes da Fotocatálise			Após Fotocatálise		
	SS mg.L ⁻¹	DQO mg.L ⁻¹	DBO mg.L ⁻¹	SS mg.L ⁻¹	DQO mg.L ⁻¹	DBO mg.L ⁻¹
Efluente Bruto	3983,33	7250	913,33	<5	118	125
Efluente Peneirado	986,67	2233,33	690	<2,5	6,37	35,77

É possível observar que os valores finais de DQO para os efluentes bruto e peneirado estão dentro da legislação (<225 mg.L⁻¹). Além disso, o valor de DBO do efluente peneirado ao final da fotocatalise está dentro do padrão aceito (<90 mg.L⁻¹). A concentração de DBO para o efluente bruto, mesmo que muito reduzida com relação a inicial, não se encontra nos padrões legislativos, isso se deve principalmente a alta carga orgânica no efluente, decorrente principalmente da presença de sólidos, como fibras e enzimas, de complexa estrutura.

A concentração de SS diminuiu significativamente, não sendo possível a leitura exata pelo equipamento. Os valores obtidos foram $<5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o efluente bruto e $<2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o efluente peneirado.

Tais resultados fundamentam a eficácia do processo fotocatalítico no tratamento de efluente têxtil, removendo sua coloração e deixando-o nos padrões de lançamento em corpos receptores.

5 CONCLUSÃO

O processo fotocatalítico mostrou-se muito eficiente na remoção de cor das soluções de azul de metileno e de efluente têxtil, diminuindo as taxas de DQO, DBO e SS significativamente.

Dentre os fotocatalisadores TiO_2 estudados: comercial e sol-gel e as fases anatase e rutilo foi possível apontar, por meio do resultado das eficiências de remoção da cor que a fase anatase apresentou o maior potencial para a descoloração das amostras. A mesma fase também mostrou um melhor resultado quando analisada a cinética da reação do catalisador TiO_2 nas fases rutilo e anatase.

O tratamento do efluente têxtil quando estudado em diferentes concentrações de TiO_2 anatase, teve maior porcentagem de remoção de cor para a concentração mediana de 1 g.L^{-1} , que foi ideal para que não ocorresse turbidez da solução, o que bloquearia a radiação da lâmpada durante a fotocatalise.

Comparando a eficiência entre os testes realizados com efluente têxtil peneirado e bruto, às mesmas condições, percebeu-se que para o efluente peneirado o processo fotocatalítico teve maior resultado de descoloração, devido à sua maior homogeneidade.

Para futuros trabalhos, sugere-se a reutilização do fotocatalisador utilizando processos de magnetização do TiO_2 ou outras técnicas a serem estudadas, e também a comparação de outras POA's com o presente tratamento realizado.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, Cátia R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO_2 nanoestruturado dopado com metais de transição**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade da Beira Interior, Corvilhã, 2008.

ALEXIADIS, Alessio; MAZZARINO, Italo. **Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors**. Chemical Engineering and Processing, vol. 44, p. 453-459, 2005.

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia R.; ROSA, Maria A.. **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de Ozônio**. Química Nova, vol. 27, nº 5, p. 818-824. 2004.

AUDACES, A tecnologia da moda. **Tipos de lavagem do jeans**: conheça alguns tipos. Publicado em 24 de setembro de 2013. Disponível em <<http://www.audaces.com/br/Criacao/Falando-de-Criacao/2013/9/24/tipos-de-lavagens-do-jeans-conheca-alguns-tipos>>. Acesso 29 de janeiro de 2016.

BETTI, Bárbara C. M. **Estudo do catalisador Ag_3PO_4 para processo de fotodegradação em reatores solares**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº36**, de 19 de janeiro de 1990. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1990/prt0036_19_01_1990.html>. Acesso em: 16 maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **O que é CONAMA?** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 16 maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Padrões de lançamento para Estações de Tratamento de Esgotos Domésticos**. São Paulo, 2009. Disponível em

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/ApresEstacoesTratamEsgotosDomesticos.pdf>>. Acesso em 04 de fevereiro de 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº430**, de 13 de maio de 2011.

Seção 2. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acesso em: 17 maio 2015.

BRITO, Georgya A. **Sustentabilidade: um desafio para as lavanderias industriais**. Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica, REDIGE, vol. 4, nº 2. 2013.

BUSS, Maria V.; RIBEIRO, Edir F.; SCHNEIDER, Ivo A. H.; MENEZES, Jean C. S. dos S.. **Tratamento dos Efluentes de uma lavanderia Industrial: Avaliação da Capacidade de Diferentes Processos de Tratamento**. Revista de Engenharia Civil IMED, vol. 2, p. 2-10. 2015.

CARDOSO, Natali F. **Remoção do corante Azul de Metileno de efluentes aquosos utilizando a casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CASTANHEIRA, Joaquim. **Rhodia, Santista e M. Officer criam o índigo ecológico e iniciam terceira onda do setor**. São Paulo, 2001. Disponível em: <http://www.istoedinheiro.com.br/noticias/13621_UMA+REVOLUCAO+NA+INDUST> Acesso em: 24 janeiro 2016.

COSTA, Ana C. F. M.; VILAR, Mabelly. A.; LIRA, Hélio L.; KIMINAMI, Ruth H. G. A.; GAMA, Lucianna da. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂**. Cerâmica. Vol. 52, p. 255-259, 2006

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F.; LITTER, Marta I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap 1, v. 1, 2001.

DURÃO, Walter A. J.; WINDMÖLLER, Cláudia C. A Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes. Química Nova na Escola, nº 28, Maio 2008.

EDISON, Carlos. **Reatores do tipo tanque**. Junho 2009. Disponível em: <<http://carloседison.blogspot.com.br/2009/06/reatores-do-tipo-tanque.html>>. Acesso em: 24 janeiro 2016.

FORGIARINI, Eliane. **Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis pela Enzima *Horseradish Peroxidase (HRP)***. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2006.

FORMIGARI, Carmen A. **Estudo do processo de adsorção dos íons Cobre (II), Níquel(II), Cádmio (II) e dos corantes Azul de Metileno e Vermelho Congo sobre o Xantato de Celulose**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

FREITAG, Juliana A. **Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca, *Manihot esculenta crantz***. 2013. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

GEHLEN, Vitória R. F.; SILVA, Amanda R. da. **O rio tem a cor da moda: os impactos nas águas do rio Capibaribe ocasionados pelas lavanderias industriais**. Conferência Internacional da Rede WATERLAT. São Paulo, 2010.

GIANNETTI, Biagio F.; ALMEIDA, Cecília M. V. B; BONILLA, Silvia H. **A ecologia industrial dentro do contexto empresarial**. Set. 2007. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/papers/journals/2007/2007_Banas_ecoindlemp.pdf>. Acesso em: 16 maio 2015.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova. Vol. 23 (1), p.71-78, 2000.

HEWER, Thiago L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

IMMICH, Ana Paula S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 2006. 119 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

JORGE, Isabella R.; TAVARES, Fernanda P.; SANTOS, Kássia G. dos. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – São Carlos, 2015.

LENZI, G. G.; FÁVERO, Cláudio V.B.; COLPINI, Leda. M. S.; BERNABE, Hilton; BAESSO, Mauro L.; SPECCHIA, Stefania.; Santos, Onélia A. A. **Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol gel and impregnation methods**. Desalination (Amsterdam), v. 270, p. 241-247, 2011.

LENZI, Giane G.; LENZI, Marcelo K.; BAESSO, Mauro L.; BENTO, Antonio C.; JORGE, Luiz.M.M.; SANTOS, Onélia A.A. **Cobalt, nickel and ruthenium-silica based materials synthesized, by the sol-gel method**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, p. 4811–4815, 2008.

LIMA, Geralda G. C. de.; LIMA, Carlos A. P. de.; VIEIRA, Fernando F.; SILVA, Zaqueu E. da.; SANTOS, Carlos A. C. dos. **Estudo e análise de reatores fotocatalíticos**. [20--?].

MAMBRINI, Giovanni P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MORAES, Larissa A. R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. **A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação Ambiental**. Instituto de Química- UNICAMP. Química Nova, vol. 21, No. 1, p. 69-72, 1997.

OROPEZA, Freddy E.; HARMER, Jeffrey; EGDELL, Russell G.; PALGRAVE, Robert G.; **A critical evaluation of the mode of incorporation of nitrogen in doped**

anatase photocatalysts. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 12, p. 960–969, 2010.

PACIEVITCH, Thais. **Arte Rupestre.** Disponível em: <<http://www.infoescola.com/artes/arte-rupestre/>>. Acesso em 30 janeiro 2016.

PAREEK, Vishnu. **Light Intensity Distribution in a Dual-Lamp Photoreactor.** International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol.3, n.56, 2005.

PEREIRA, Marco A. C. **Reator Batelada.** Disponível em: <<http://www.marco.eng.br/reatores/reatorbatelada.html>>. Acesso em: 24 janeiro 2016.

PROMAX. **Dióxido de titânio.** Disponível em: <<http://www.promaxind.com/es/plantas-de-produccion/productos-quimicos/dioxido-de-titanio>>. Acesso em: 26 maio 2015.

QUEIROZ, Marluce T. A.; FERNANDES, Claudinei de M.; ALVIM, Lucas B.; COSTA, Tamires C.; AMORIM, Camila C. de. **Produção Mais Limpa: Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis.** VIII SeGET- Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 2011.

RACHEL, Anita; SUBRAHMANYAM, Machiraju ; BOULE, Pierre. **Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids.** Applied Catalysis B: Environmental, vol.37, p.301-208, 2002.

RAY, Ajay K; BEENACKERS, Antonie A.C.M. **Development of new photocatalytic reactor for water purification.** Catalysis Today, vol 40, p.73-83, 1998.

RIBEIRO, Maria. A.; NEIVA, Laédna. S.; MAIA, Divanira. F.; OLIVEIRA, João B. L. de; GAMA, Lucianna. **Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini:** Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. Revista eletrônica de Materiais e Processos. v.7, n. 2, 111-116, 2012.

RODRIGUEZ, Miguel; TIMOKHIN, Vitaliy; MICHEL, Florian; CONTRERAS, Sandra; GIDMENEZ, Jaime; ESPLUGAS, Santiago. **The influence different irradiation**

sources on the treatment of nitrobenzene. Catalysis Today, vol. 76, p.291-300, 2002.

ROSSI, Daniel. **Reator em Batelada.** Disponível em: <<http://www.professordanielrossi.yolasite.com/resources/Tipos%20de%20Reatores%20e%20Processos.pdf>>. Acesso em: 24 janeiro 2016.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente.** 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SANEPAR. **Diretrizes para elaboração de estudos de disponibilidade hídrica e qualidade da água para Projetos SES.** 2014. Disponível em: <http://site.sanepar.com.br/sites/site.sanepar.com.br/files/informacoes-tecnicas/mps-manual-de-projetos-de-saneamento/Modulo_12_3_-_Diretrizes_Disponibilidade_Hidrica_-_SES.pdf>. Acesso em 12 abril 2016.

SANTANA, Henrique de; BONANCÊA, Carlos E.; TAKASHIMA, Keiko. **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais.** Química Nova, vol. 26, nº 6. São Paulo, 2003.

SANTOS, Onelia A. dos. **Hidrogenação seletiva do ácido Oléico em catalisadores de Rutênio.** Dissertação (Engenharia Química). UNICAMP, Campinas, 1999.

SANTOS, Silvanice A. L. dos. **Fotocatalisadores de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel.** 2010. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Licenciatura em Química. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Naviraí, 2010.

SILVA, Débora P. C. da. **Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais.** 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, Vanessa F. da. **Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO_2 em pó e suportado.** 2011. 233 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SINDILAV. **Lavanderia Industrial- Jeans**. Publicado em março de 2013. Disponível em <http://sindilav.com.br/noticias/mar-abr-2013/lavanderia-industrial-jeans/>>. Acesso em 29 de janeiro de 2016.

SOUZA, Aline F.; ROSADO, Fábio R.. **Utilização de fungos Basidiomicetes em Biodegradação de Efluentes Têxteis**. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, vol. 2, nº 1, p. 121-139. 2009.

SOUZA, Maricir. C. P.; LENZI, Giane G.; COLPINI, Leda M. S.; JORGE, Luiz M. M.; SANTOS, Onélia A. A. **Photocatalytic Discoloration of Reactive Blue 5 G dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver**, Brazilian Journal of Chemical Engineering , Vol. 28, No. 03, pp. 393 -402, 2011.

TEIXEIRA, Cláudia P. de A. B.; JARDIM, Wilson de F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático. Campinas, 2004.

TORAL, José A. de O.. **Otimização de parâmetros no tratamento de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos. Apucarana, 2013.

UEDA, Ana C.. **Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VAMATHEVAN, Veronica.; TSE, Helen.; AMARAL, Rose.; LOW, G.; McEVOY, Stephen. **Photocatalytic degradation of sucrose in water**”, Catalysis Today, v. 68, p. 201-208, 2002.

VAMATHEVAN, Veronica; TSE, Helen; AMARAL, Rose; MCEVOY, Stephen. **Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water**. Catalysis Today, vol 68, p. 201-208. 2001.

VOHRA, Muhammad Shariq; TANAKA, Keiichi. **Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO₂**. Water Research vol. 37, nº 16, p. 3992-3996. 2003.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. **Mecanismo de Fotogeração de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂**. Química Nova, vol. 21. Campinas, 1998.