LARISSA ARIANA ROVERONI MORAES

Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Química Analítica

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos
2010

À minha mãe Ione
À minha irmã Talita
Ao meu namorado Paulo
que sempre me apoiaram em tudo.

Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao professor Eduardo, pela orientação, bons conselhos e demonstração de amizade durante todo o mestrado.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio institucional, acadêmico e financeiro na realização desta dissertação.

À Andréia e Sílvia, funcionárias da Pós-Graduação do IQSC-USP, pelo carinho e atenção com que sempre me trataram.

Especialmente à minha mãe que sempre me apoiou em todas as minhas decisões e que sem ela eu não teria chegado até aqui e à minha irmã que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida, apoiando e me dando forças para nunca desistir de meus sonhos.

Aos meus avós Maria Salete e João por serem exemplos de vida.

Aos meus tios e primos por sempre estarem presentes em minha vida.

Ao meu namorado Paulo por todo amor e apoio incondicional em todos os momentos e a toda a sua família, que se tornou parte da minha, por sempre estarem ao meu lado.

A todos meus amigos da turma de graduação, em especial à Camila, Carol, Dani, Gilmar, Jana, Jiraia, Pathy, Manu, Meire, Radikal, Rê e Vanessa.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Maraíssa, Rodrigo, Luana, Ulisses, Guto e Willian pela ajuda, compreensão, carinho e momentos de descontração nas horas de trabalho.

A TODOS MUITO OBRIGADA!

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

MORAES, L. A. R. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Atualmente necessitam-se de processos de tratamento de efluentes que sejam mais sustentáveis em longo prazo, e com isso estão sendo desenvolvidos os processos oxidativos avançados (POAs). Estes processos apresentam a capacidade de mineralizar os poluentes, sem apenas transferi-los de fase, como ocorre com muitos métodos de tratamentos convencionais. A mineralização de poluentes, ou seja, a transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, se baseia em reações de degradação que envolvem a geração de espécies altamente oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Durante o processo de fabricação, uma determinada quantidade de corante sempre é perdida e com frequência causa problemas ambientais. Os corantes afetam a natureza da água e inibem a penetração da luz solar nos rios reduzindo as suas atividades fotossintéticas. Devido a isso, os efluentes de indústrias que utilizam corantes em seus processos de produção necessitam de tratamentos adequados para a remoção desses contaminantes. Estudou-se então a aplicação da fotocatálise heterogênea (utilizando-se o TiO_2 como fotocatalisador) com o objetivo de remover a cor de um efluente sintético contendo corantes de uma indústria de cosméticos (D&C Vermelho 6, Carmim e D&C Laranja 5). Para tal, realizou-se um planejamento experimental 2^3 em que se encontrou como ponto ótimo de tratamento os valores de 7,0, 0,5 g L⁻¹ e 25°C para pH, concentração de TiO_2 e temperatura, respectivamente, obtendo-se uma remoção de cor de 80% com 15 minutos de irradiação. Os experimentos cinéticos mostraram que a fotocatálise heterogênea segue um modelo de ordem 0,5 com constante de velocidade $k = (7,2 \pm 1,2) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,997$. A fotólise segue um modelo de ordem 1, com constante de velocidade $k = (8,9 \pm 2,5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,977$. A diminuição dos valores de DQO, em aproximadamente 80%, demonstra que o efluente foi efetivamente oxidado. O valor encontrado na relação DQO/DBO_{5,20} para o efluente inicial demonstra que este não é biodegradável, porém após o tratamento, esta relação mostra que o efluente se tornou biodegradável. A remoção de COD, ou seja, a mineralização do efluente foi de aproximadamente 70% com 30 minutos de tratamento. Os valores encontrados de MOC confirmam o já descrito pela DQO, que o efluente foi realmente oxidado pelo tratamento. O efluente bruto apresentou uma leve ecotoxicidade enquanto que após o tratamento não houve ecotoxicidade alguma. Conclui-se com esse estudo que o método da fotocatálise heterogênea removeu a cor do efluente, tornou-o mais biodegradável, removeu sua ecotoxicidade e o mineralizou.

Palavras-Chave: Corantes. Fotocatálise. TiO_2 . Planejamento Experimental. Toxicidade. Descoramento.

ABSTRACT

MORAES, L.A.R. Application of Heterogeneous Photocatalysis for the Degradation of Dyes from a Cosmetics Industry. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Currently, wastewater treatment processes that are more sustainable in the long term are needed, thus leading to the development of the advanced oxidation processes (AOPs). Those processes have the ability to mineralize pollutants, instead of just transferring them from one phase to another, as it is the case with many conventional treatment methods. The mineralization of pollutants, i.e. the transformation of organic contaminants into carbon dioxide, water and inorganic anions, is based on degradation reactions involving the generation of highly oxidizing species such as hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$). During the manufacturing process, a certain amount of dye is always lost and often causes environmental problems. The dyes affect the nature of water and inhibit the penetration of sunlight into rivers, thus reducing their photosynthetic activity. Because of this, the wastewaters from industries that use dyes in their production processes require appropriate treatment for the removal of these contaminants. Therefore, it was studied the application of heterogeneous photocatalysis (using TiO_2 as the photocatalyst) in order to remove the color of a synthetic wastewater containing dyes of the cosmetics industry (D&C Red 6, Carmin, and D&C Orange 5). For that purpose, an experimental design 2^3 was used and an optimal treatment condition was found: 7.0, 0.5 g L⁻¹ and 25°C for pH, concentration of TiO_2 and temperature, respectively, resulting in a color removal of 80% with 15 minutes of irradiation. Kinetic experiments showed that the heterogeneous photocatalysis follows a 0.5 order model, with a constant k of $(7.2 \pm 1.2) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and R^2 of 0.997. Photolysis followed a first order model, with a constant k of $(8.9 \pm 2.5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and R^2 of 0.977. The COD decrease of approximately 80% shows that the effluent was effectively oxidized. The initial COD/BOD_{5, 20} ratio demonstrates that the effluent is not biodegradable, but after treatment, that ratio indicated that the effluent became biodegradable. The DOC removal, i.e. the mineralization of the effluent was approximately 70% with 30 minutes of treatment. The MOC confirmed that the effluent was actually oxidized by the treatment. The raw effluent had a slight ecotoxicity while after treatment it became non-toxic. It could be concluded that heterogeneous photocatalysis was able to remove the color of the effluent, to increase its biodegradability, to remove its ecotoxicity and to mineralize it.

KeyWords: Dyes. Photocatalysis. TiO_2 . Experimental Design. Toxicity. Color Removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da foto-ativação de um semicondutor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).	18
Figura 2. Estrutura molecular do corante D&C Vermelho 6.....	30
Figura 3. Estrutura molecular do corante Carmim.	30
Figura 4. Estrutura molecular do corante D&C Laranja 5.	30
Figura 5. Esquema da unidade de irradiação e banho termostático.....	33
Figura 6. Gráfico de Pareto para a degradação fotocatalítica.....	40
Figura 7. Gráfico de pH × Remoção de Cor (%) para o processo de adsorção.....	42
Figura 8. Gráfico de pH × Remoção de Cor (%) para o processo da fotocatalise heterogênea.	43
Figura 9. Gráfico de pH × Remoção de Cor (%) para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.....	44
Figura 10. Gráfico de concentração de TiO ₂ × Remoção de Cor (%) para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.....	45
Figura 11. Descoramento do efluente em função do tempo pelo processo da fotocatalise heterogênea.....	46
Figura 12. Descoramento do efluente em função do tempo pelo processo da fotólise.	47
Figura 13. Espectros de absorção dos corantes utilizados.....	48
Figura 14. Degradação dos corantes individuais em função do tempo via fotocatalise heterogênea.....	48
Figura 15. Descoramento do efluente via fotocatalise heterogênea.	49
Figura 16. Descoramento do efluente via fotólise.....	50
Figura 17. Gráfico de DQO/DQO ₀ em função do tempo via fotocatalise heterogênea. As barras de erros representam intervalos de 95% de confiança para as análises.....	51
Figura 18. Gráfico de COD/COD ₀ em função do tempo via fotocatalise heterogênea.....	53
Figura 19. Gráfico dos valores de MOC em função do tempo para o processo da fotocatalise heterogênea.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial redox de alguns oxidantes.....	13
Tabela 2. Sistemas para a geração de radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).	14
Tabela 3. Relação entre os níveis codificados e os reais	32
Tabela 4. Matriz do planejamento experimental realizado.....	32
Tabela 5. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.	38
Tabela 6. Matriz do planejamento realizado para o processo de adsorção.....	39
Tabela 7. Matriz do planejamento realizado para o processo de fotocatalise heterogênea	39
Tabela 8. Matriz do planejamento realizado para o processo de adsorção à temperatura constante	41
Tabela 9. Matriz do planejamento realizado para o processo da fotocatalise heterogênea à temperatura constante.	42
Tabela 10. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura constante.	43
Tabela 11. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura e pH constantes.	45
Tabela 12. Remoção de DQO via fotocatalise heterogênea.	51
Tabela 13. Valores de DBO para o efuente inicial e o com 30 min de tratamento via fotocatalise heterogênea.	52
Tabela 14. Valores da relação DQO/DBO _{5,20} para o efuente inicial e o com 30 min de tratamento via fotocatalise heterogênea.	52
Tabela 15. Valores de COD para os tempos de tratamento via fotocatalise heterogênea.	53
Tabela 16. Valores de MOC para os tempos de tratamento via fotocatalise heterogênea.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C. I.	Colour Index
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg L^{-1})
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg L^{-1})
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg L^{-1})
D&C	Drug and Cosmetics
FD&C	Food, Drug and Cosmetics
IG	Índice de Germinação (%)
MOC	Mean Oxidation number of Carbon
POA	Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	13
2.1.1 H ₂ O ₂ /UV.....	15
2.1.2 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton).....	15
2.1.3 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton).....	16
2.1.4 O ₃ /H ₂ O ₂	17
2.1.5 O ₃ /UV.....	17
2.1.6 O ₃ /OH ⁻	18
2.1.7 O ₂ /UV/Semicondutor (Fotocatálise Heterogênea).....	18
2.1.7.1 Tipos de Semicondutores.....	20
2.2 Indústria de Cosméticos.....	22
2.2.1 Contextualização.....	22
2.2.2 Corantes.....	23
2.2.3 Corantes FD&C e D&C.....	25
2.2.4 Tratamento para remoção de corantes.....	25
2.2.5 Aplicação da fotocatalise heterogênea à remoção de corantes.....	25
3. OBJETIVO.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Experimentos.....	29
4.2 Planejamento Experimental.....	31
4.3 Equipamento.....	32
4.3 Procedimento Experimental.....	33
4.4 Análises.....	34

4.4.1 Descoramento.....	34
4.4.2. Degradação dos Corantes	34
4.4.3 Análises de DQO , DBO e Biodegradabilidade	34
4.4.4 Mineralização	36
4.4.5 MOC (Mean Oxidation number of Carbon).....	36
4.4.6 Determinação das constantes cinéticas	36
4.4.7 Ensaio Ecotoxicológicos.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Determinação do ponto ótimo de tratamento.....	38
5.2 Descoramento	46
5.3 Degradação dos Corantes.....	47
5.4 Cinética do Descoramento	49
5.5 Análises de DQO, DBO e Biodegradabilidade.....	51
5.6 Mineralização.....	53
5.7 MOC (Mean Oxidation number of Carbon)	54
5.8 Ensaio Ecotoxicológicos	55
6. CONCLUSÕES	56
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos disponíveis mais abundantes na natureza e é essencial para a vida dos animais e das plantas. No entanto, o exorbitante crescimento populacional e o aumento da atividade industrial têm causado grandes impactos aos corpos d'água.

As indústrias são, sem dúvida, uma das principais fontes de poluição dos corpos d'água, devido à presença, em seus resíduos, de compostos não-biodegradáveis e de grande potencial tóxico.

A indústria de cosméticos, tema deste trabalho, fornece ao meio ambiente um grande volume de efluentes com composição variada, destacando-se os corantes.

Os corantes quando entram em contato com os corpos d'água, diminuem a penetração da luz solar e com isso minimizam a fotossíntese, além de também muitos serem tóxicos e carcinogênicos ao ambiente aquático (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). Os métodos de tratamento convencionais não removem os corantes dos efluentes. Portanto, faz-se necessário o estudo de processos alternativos que sejam eficientes e viáveis para a degradação dos corantes de modo a preservar os recursos hídricos.

Uma alternativa para a degradação dos corantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA), pois promovem a geração de radicais hidroxila, agentes fortemente oxidantes. Estes são responsáveis pela degradação ou mineralização de substâncias orgânicas. Dentre os POA, destaca-se a fotocatalise heterogênea por ser eficiente e de simples aplicação.

Nesse trabalho foi avaliada a eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação de corantes de uma indústria de cosméticos. Alguns parâmetros importantes do processo foram estudados, como por exemplo, a temperatura, o pH e a concentração do catalisador (TiO_2).

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicação da fotocatalise heterogênea (utilizando-se o TiO_2 como fotocatalisador) a um efluente sintético contendo corantes de uma indústria de cosméticos, visando-se o seu descolorimento, a otimização do processo utilizado, o aumento da biodegradabilidade, a parcial ou total mineralização e a diminuição da ecotoxicidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Atualmente necessitam-se de processos de tratamento de efluentes que sejam mais sustentáveis em longo prazo, e com isso estão sendo desenvolvidos os processos oxidativos avançados (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Tais tratamentos tiveram início em 1972, quando Fujishima e Honda relataram a degradação fotocatalítica utilizando eletrodos de TiO_2 (BESSA et al., 2001).

Os processos oxidativos avançados apresentam a capacidade de mineralizar os poluentes, sem apenas transferi-los de fase, como ocorre com métodos de tratamentos convencionais (SARRIA et al., 2002; TABRIZI; MEHRVAN, 2004).

A mineralização de poluentes, ou seja, a transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, se baseia em reações de degradação que envolvem a geração de espécies altamente oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (GLAZE, 1987; SARRIA et al., 2002). Este radical apresenta potencial redox de 2,8 V, sendo menor apenas que o flúor, que é de 3,03 V, como apresentado na Tabela 1. Esse radical tem como vantagem, além de seu alto poder oxidante, a sua alta reatividade e sua baixa seletividade, podendo, assim, destruir poluentes orgânicos que não são degradados em processos oxidativos convencionais (MALATO et al., 2002; KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

Tabela 1. Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Os contaminantes orgânicos (representados por RH, RX e PhX) podem ser oxidados pelo radical hidroxila de acordo com três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica, conforme as Equações 1–3, respectivamente (MORAIS, 2005).

Os sistemas para a geração de radicais hidroxila podem ser homogêneos ou heterogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas para a geração de radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	SC*/O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	SC*/H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂		

* Semicondutor (TiO₂, ZnO, por exemplo).

Segundo Domènech et al. (2001), podem-se citar como vantagens dos processos oxidativos avançados (POAs):

- Normalmente não geram resíduos que por sua vez requeiram processos posteriores de tratamento e disposição dos mesmos.
- São eficientes na degradação de contaminantes refratários que resistem aos outros métodos convencionais, principalmente os biológicos, devido à baixa seletividade dos radicais hidroxila.
- Tratam contaminantes presentes em baixas concentrações, por exemplo, em ppb.
- Normalmente não formam subprodutos em suas reações; caso os formem, estarão em baixas concentrações.
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos como, por exemplo, a incineração.

Segundo Muranaka (2006), a maior desvantagem dos POAs é determinada pela limitação econômica, especialmente devido ao alto custo dos agentes oxidantes e da fonte de radiação UV (custo de manutenção e consumo de energia elétrica).

2.1.1 H₂O₂/UV

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, de acordo com a Equação 4 (TEXEIRA; JARDIM, 2004):

A eficiência do processo é controlada pela dosagem de peróxido de hidrogênio. Em altas concentrações, o peróxido reage com os próprios radicais hidroxila, competindo com os poluentes e diminuindo a eficiência de degradação do processo, conforme a Equação 5 (MOMENTI, 2006):

2.1.2 H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)

Na reação de Fenton, a geração de radicais hidroxila é conseguida pela decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Fe²⁺) em meio ácido, conforme a Equação 6 (TEXEIRA; JARDIM, 2004):

Além dessa reação principal, várias reações de competição podem ocorrer envolvendo Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ e os radicais superóxido e hidroxila, de acordo com as Equações 7–12 (VI-EIRA, 2006).

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis, surfactantes e na degradação de corantes. Mas vale ressaltar que sua utilização prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante o processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

2.1.3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto-Fenton)

O processo Foto-Fenton combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton. Este processo pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a Equação 13 (MORAIS, 2005).

Entretanto, o pH influencia diretamente na eficiência deste processo, pois em valores menores que 2,5 altas concentrações de H^+ podem sequestrar o radical e em valores maiores que 3,0 ocorre a precipitação de Fe^{3+} . Dessa forma, essa é a principal limitação desse proces-

so, pois é necessário o ajuste de pH e a posterior neutralização para descarte do efluente (BAUTITZ, 2006).

2.1.4 O₃/H₂O₂

Para aumentar a decomposição do ozônio e produzir uma maior concentração de radicais hidroxila, é adicionado peróxido de hidrogênio à água ozonizada. Esse processo é também chamado de peroxônio, de acordo com a Equação 14 (MOMENTI, 2006):

A produção ótima de radicais hidroxila nesse processo é dependente do pH, da concentração de ozônio, da razão peróxido de hidrogênio e ozônio, do tempo de contato e da composição da água.

2.1.5 O₃/UV

A irradiação da água ozonizada produz H₂O₂, que se ioniza e reage com o excesso de ozônio, gerando radicais hidroxila, segundo a Equação 15 (MOMENTI, 2006):

Nesse processo o controle da temperatura é bastante importante. A aplicação da radiação UV pode provocar um aumento da temperatura do sistema, o que pode prejudicar a transferência do ozônio gasoso para a fase líquida, já que a solubilidade do gás diminui com o aumento da temperatura.

2.1.6 O₃/OH⁻

O ozônio em meio alcalino também forma radicais hidroxila, segundo as Equações 16 e 17 (MORAIS, 2005)

2.1.7 O₂/UV/Semicondutor (Fotocatálise Heterogênea)

A fotocatálise heterogênea se baseia na foto-ativação de um semicondutor, geralmente o TiO₂. Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência ocupada (BV) e uma banda de condução vazia (BC) separadas por uma região denominada *bandgap*. Um esquema para ilustração da foto-ativação de um catalisador é representado na Figura 1. Quando esse semicondutor é irradiado com energia igual ou superior à sua energia de *bandgap*, um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), formando, assim, um par elétron-lacuna (e⁻_{BC} + h⁺_{BV}), segundo a Equação 18.

Figura 1. Esquema da foto-ativação de um semicondutor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

De acordo com Matthews (1984) e Al-Ekabi e Serpone (1988), esse par elétron-lacuna pode sofrer recombinação interna gerando calor (Equação 19) ou se deslocar para a superfície do semiconductor, em que o elétron (e_{BC}^-) pode participar de uma reação de redução com oxigênio formando o íon radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, segundo a Equação 20. A lacuna (h_{BV}^+) pode participar de reações de oxidação, com espécies como a H_2O adsorvida e OH^- da superfície do catalisador, segundo as Equações 21 e 22.

Além disso, sabe-se que, segundo Okamoto et al. (1985), a presença de oxigênio na Equação 20 evita o processo de recombinação do par elétron-lacuna, pois consome o elétron (e_{BC}^-). Esta redução antecede uma série de reações que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, quebra esta que resulta na geração de radicais hidroxila que são essenciais para a degradação de contaminantes orgânicos. Estas reações são mostradas nas Equações 23–28:

A fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para degradar várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos. Podem ser citadas, entre os orgânicos, as classes de compostos: alcanos, haloalcanos, alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos, haloaromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes (MILLS et al., 1993).

Além dessas classes de compostos, a fotocatalise heterogênea também é capaz de degradar moléculas biológicas, resultando em uma atividade bactericida. Essa atividade bactericida do TiO_2 foi comprovada com a inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* (MATSUNAGA et al., 1985; IRELAND et al., 1993).

Além dessas aplicações, existem outros vários estudos da aplicação da fotocatalise heterogênea à remoção de corantes têxteis (VINODGOPAL et al., 1996; COUTO et al., 2002; LIU et al., 2006; MURUGANANDHAM et al., 2006; TANG; AN, 1995; PERALTA-ZAMORA et al., 1999; HACHEM et al., 2001; SHOURONG et al., 1997; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). Neste trabalho, será dada ênfase à aplicação desta técnica à remoção dos corantes das classes FD&C (Food, Drugs and Cosmetics) e D&C (Drugs and Cosmetics) (UDDIN et al., 2007; YANG et al., 2001; GRZECHULSKA; MORAWSKI, 2002; TANAKA et al., 2000; VAUTIER et al., 2001; SAQUIB et al., 2008; SADIK et al., 2007; HSING et al., 2007; BARAN et al., 2008).

2.1.7.1 Tipos de Semicondutores

Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador, tais como: tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, capacidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SAUER, 2002). Além disso, algumas características consideradas vantajosas dos catalisadores são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os fotocatalisadores mais usados são: ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SiTiO_3 e Fe_2O_3 , sendo que o TiO_2 é o mais usado por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos (SAUER, 2002).

Os óxidos de zinco e de titânio são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos, fáceis de serem recuperados e são menos nocivos ao ambiente. Eles têm sido usados com sucesso para eliminar poluentes não-biodegradáveis em ambiente aquáticos (SAUER, 2002).

O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO₃, apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO₂. Outros catalisadores como CdS, ZnS e óxido de ferro também têm sido testados (SAUER, 2002).

Contudo, sem nenhuma dúvida, o TiO₂ é o material mais útil para processos fotocatalíticos, devido às seguintes características: natureza atóxica, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

O dióxido de titânio pode estar em três diferentes formas cristalinas: anatásio, rutilo e brookita. Entre elas, a brookita é a forma menos utilizada, enquanto que o anatásio é a mais ativa, embora as duas formas (anatásio e rutilo) sejam amplamente citadas em estudos sobre fotocatalise e fotoeletroquímica. A estrutura do anatásio é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e pela sua baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O TiO₂ mais comumente usado é o Degussa P25. Sua composição é de aproximadamente 75% anatásio e 25% rutilo com uma área superficial específica de cerca de 50 m² g⁻¹ (SAUER, 2002).

Segundo Hasnat et al. (2007) o dióxido de titânio apresenta ponto de carga zero (pH₀) em pH 6,5. Desse modo, a superfície do dióxido de titânio fica carregada positivamente em pH abaixo do pH₀ e carregada negativamente em pH acima do pH₀, conforme mostrado nas Equações 29 e 30 (SOHRABI; GHAVAMI, 2008).

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão no meio líquido, apresentando como vantagem o fato de estar presente em toda a solução. Desta forma, há um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa e produzem maiores taxas de reação. Porém, para uma aplicação prática, o uso do catalisador em suspensão apresenta a desvantagem de que as partículas do semiconductor devem ser separadas da fase líquida após o tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O TiO_2 também pode ser utilizado suportado em diversos tipos substratos, tais como: silicone, sílica, vidro (pyrex ou não), aço inoxidável, metais, fibras de vidro, alumina, carvão ativado e membranas cerâmicas. Esse uso apresenta algumas vantagens, como não precisar ser recuperado no final do processo e possibilitar a modificação da sua atividade catalítica, além de permitir o manuseio do catalisador mais facilmente, uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco. Entretanto, como desvantagem tem-se uma certa dificuldade da luz em atingir, tanto a superfície do catalisador quanto os compostos a serem degradados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.2 Indústria de Cosméticos

2.2.1 Contextualização

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2000), define cosméticos, produtos de higiene e perfumes como: “preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado”.

A indústria de cosméticos sintetiza e comercializa cosméticos, produtos de higiene e perfumes. Essa indústria, assim como as têxteis, de alimentos e a farmacêutica, também utiliza uma grande quantidade de corantes nos seus processos de produção.

2.2.2 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos complexos insaturados que contêm certos grupos substituintes. Apresentam um ou mais grupamentos responsáveis pela cor, chamados cromóforos, que são sistemas de elétrons deslocalizados com duplas ligações conjugadas e outros grupos, os auxocromos, que são substituintes elétron-sacadores ou elétron-doadores que causam a intensificação da cor dos grupos cromóforos devido a uma alteração da energia global do sistema de elétrons.

Os mais importantes cromóforos são os grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonila ($>\text{C}=\text{O}$), nitro ($-\text{NO}_2$) e nitroso ($-\text{N}=\text{O}$). Os auxocromos mais comuns são os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (ZEE, 2002).

Os corantes são classificados de acordo com suas aplicações e estruturas químicas (SANTOS et al., 2007). Em relação às aplicações, como por exemplo, de acordo com o método de fixação à fibra têxtil, os corantes são classificados em (BERGAMINI, 2007; GUARATINI; ZANONI, 2000; HAO et al. (2000)):

- Ácidos — definidos como corantes aniônicos solúveis em água com diferentes grupos cromóforos substituídos com grupos funcionais ácidos como nitro, carboxílico e sulfônico. Possuem grande afinidade com lã, seda, couro e as fibras poliamídicas (Nylon), tingindo-as em banhos ácidos a neutros;
- Básicos — são corantes catiônicos com cromóforos tipicamente contendo grupos amino e sais de bases cloradas. São usados para tingir fibras acrílicas;
- Diretos — são sais altamente solúveis em água e são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc.) através de interações de van der Waals;
- Reativos — são altamente solúveis e aniônicos e os grupo eletrofilicos (reativos) são capazes de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas;
- Dispersos — são insolúveis, não-iônicos e aplicados em dispersão aquosa em fibras de poliéster, poliamida, acetatos e poliacrilonitrila;

- Azóicos ou Naftóis — são insolúveis em água e são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (por exemplo, o naftol) que apresenta alta afinidade por celulose;
- À cuba ou à Tina — classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. São insolúveis em água, porém através de redução em meio alcalino, transformam-se em um composto solúvel (forma leuco), o qual sofre oxidação, geralmente pelo ar, regenerando a forma original do corante, tingindo as fibras celulósicas, principalmente o algodão;
- Sulfurosos — são provenientes da fusão de diversas substâncias orgânicas com enxofre ou com sulfetos. Apresentam-se insolúveis em água, sendo aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio que lhes confere solubilidade e oxidados subsequentemente sobre as fibras celulósicas pelo contato com ar. Estes corantes apresentam resíduos extremamente tóxicos;
- Complexos Metálicos — são utilizados principalmente para tingir fibras de lã. São caracterizados a partir da presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao crómoforo azo. O processo de tintura dá-se pelas interações entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres.

Em relação à estrutura química, os corantes são classificados como (BERGAMINI, 2007): nitroso, nitro, azóico, estilbenzeno, difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indofenol, azina, ozazina, tiazina, enxofre, lactona, aminocetona, hidroxicetona, antraquinona, indigóide, ftalocianina, bases naturais e de oxidação.

Devido à complexa estrutura dos corantes, a maioria deles é resistente à biodegradação (DAI; ZHUANG; CHEN, 1995). Por isso tem-se a importância deste estudo que visa à degradação de corantes pelo método da fotocatalise heterogênea.

Os corantes mais utilizados em indústrias de cosméticos são os das classes FD&C (Food, Drugs and Cosmetics) e D&C (Drug and Cosmetics) que serão citados a seguir.

2.2.3 Corantes FD&C e D&C

Os corantes FD&C (Food, Drugs and Cosmetics) e D&C (Drug and Cosmetics) são para uso em indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos que foram registrados pela U.S. FDA (U.S. Food and Drug Administration). A U.S. FDA é a uma das mais antigas e respeitadas agências de proteção aos consumidores dos Estados Unidos da América.

2.2.4 Tratamento para remoção de corantes

Uma determinada quantidade de corante sempre é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causa problemas ambientais (TANAKA et al., 2000). Os corantes afetam a natureza da água e inibem a penetração da luz solar nos rios reduzindo as suas atividades fotossintéticas (GÖZMEN; TURABIK; HESENOV, 2009).

Devido a isso, os efluentes de indústrias que utilizam corantes em seus processos de produção necessitam de tratamentos adequados para a remoção desses contaminantes.

A maioria dos métodos convencionais para a remoção de corantes, tais como a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa etc., são não-destrutivos e meramente transferem os poluentes de uma fase (por exemplo, aquosa) para outra (por exemplo, adsorvente). A biodegradação é lenta e ineficiente para muitos corantes azo e não funciona para todos os tipos de corantes. A cloração e a ozonização também são relativamente ineficazes e têm elevados custos de operação. Assim, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido implantados com sucesso para o tratamento de águas com corantes (RAJESHWAR et al., 2008).

2.2.5 Aplicação da fotocatalise heterogênea à remoção de corantes

Os efluentes industriais que contêm corantes, quando entram em contato com os corpos d'água, não permitem a penetração da luz solar e com isso minimizam a fotossíntese, além de muitos deles também serem tóxicos e carcinogênicos ao ambiente aquático

(MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). Devido a esses problemas ambientais, foram realizadas muitas pesquisas sobre a remoção de corantes dos efluentes industriais utilizando o método da fotocatalise heterogênea.

Segundo Muneer et al. (1997), para a degradação do corante Acid Blue 40, em concentração $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, através do processo da fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$), obteve-se o total descoramento em 80 minutos de tratamento.

De acordo com Peralta-Zamora et al. (1999), para a degradação do corante Azul Reativo 19, em concentração 30 mg L^{-1} , utilizando o processo fotocatalítico, com o uso dos fotocatalisadores TiO_2 e ZnO (concentrações $0,25 \text{ g L}^{-1}$), obteve-se a total descoloração e mineralização do corante em tempos de reação de 60 minutos.

Tanaka et al. (2000) estudou a degradação dos corantes Acid Yellow 17, Congo Red, Orange G e Tartrazine nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ via fotocatalise heterogênea com o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $3,0 \text{ g L}^{-1}$). Obteve-se o total descoramento dos corantes nos tempos 58, 135, 75 e 90 minutos, respectivamente.

Segundo Vautier et al. (2001), para a degradação do corante Indigo Carmine, em concentração $61 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, através do processo da fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $2,5 \text{ g L}^{-1}$), obteve-se em 10 minutos de tratamento um descoramento de aproximadamente 90%.

De acordo com Lachheb et al. (2002), para a degradação dos corantes Crocein Orange G, Alizarin S, Methylene Blue, Methyl Red e Congo Red, nas concentrações de $84,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a fotocatalise heterogênea com o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $0,5 \text{ g L}^{-1}$), obteve-se a total degradação dos quatro primeiros corantes em 120 minutos de tratamento e do último corante em 180 minutos.

Muruganandham e Swaminathan (2006) estudaram a degradação do corante Reactive Yellow 14, na concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, via fotocatalise heterogênea com o TiO_2 co-

mo fotocatalisador (concentração $4,0 \text{ g L}^{-1}$) e obtiveram o total descoramento em 60 minutos de tratamento.

De acordo com Uddin et al. (2007), para a degradação do corante Eritrosina, em concentração $11 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, através do processo da fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $0,5 \text{ g L}^{-1}$), obteve-se em 6 horas de tratamento um descoramento de aproximadamente 80%.

Segundo Saquib et al. (2008), para a degradação dos corantes Fast Green FCF (também chamado FD&C Green 3) e Patent Blue VF (ou Food Blue 5), nas concentrações de $0,031 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente; foi utilizada fotocatalise heterogênea com o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$). Obteve-se 87–93% de degradação dos corantes em 80 minutos de irradiação, enquanto que com a utilização apenas do TiO_2 , sem irradiação ultravioleta, não se obteve descoramento. Esse fato mostra que o semicondutor tem participação essencial na fotocatalise.

Com todos esses estudos observa-se que o processo da fotocatalise heterogênea é muito eficaz para o tratamento de efluentes contendo corantes.

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicação da fotocatalise heterogênea (utilizando-se o TiO_2 como fotocatalisador) para se obter:

- O descoramento de um efluente sintético contendo corantes de uma indústria de cosméticos;
- A otimização do processo utilizado;
- O aumento da biodegradabilidade do efluente tratado;
- A parcial ou total mineralização do efluente tratado;
- A diminuição da ecotoxicidade do mesmo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

O dióxido de titânio (P25) foi fornecido pela Degussa. Este é composto de aproximadamente 75% anatásio e 25% rutilo com tamanho de partícula médio de 30 nm e área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O mesmo foi utilizado sem tratamento prévio.

Os valores de pH foram ajustados e controlados com soluções de NaOH e H_2SO_4 , utilizando para tal um pHmetro MARCONI 200 PA.

Os corantes utilizados nesse trabalho foram cedidos pela empresa Faber-Castell, sendo o primeiro do tipo azo, o segundo do tipo antraquinônico e o terceiro um xanteno. Os corantes foram utilizados em concentrações de 20, 8 e 12 mg L^{-1} , respectivamente, totalizando 40 mg L^{-1} . Esta concentração foi escolhida por ser o limite de solubilidade dos corantes em água a temperatura ambiente.

O corante tipo azo é denominado D&C Vermelho 6 ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2$, C.I. 15850) com massa molar $430,34 \text{ g mol}^{-1}$. O corante do tipo antraquinônico é denominado Carmim ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$, C.I. 75470) com massa molar $492,39 \text{ g mol}^{-1}$. O corante do tipo xanteno é denominado D&C Laranja 5 ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_5$, C.I. 45370:1) com massa molar $490,10 \text{ g mol}^{-1}$. As Figuras 2 a 4 representam as estruturas moleculares desses três corantes.

Figura 2. Estrutura molecular do corante D&C Vermelho 6.

Figura 3. Estrutura molecular do corante Carmim.

Figura 4. Estrutura molecular do corante D&C Laranja 5.

4.2 Planejamento Experimental

Uma dificuldade comum, para quem realiza experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra de interesse. Para solucionar esse problema, o planejamento experimental serve como ferramenta de auxílio, pois proporciona o máximo de informações sobre o sistema, com um número mínimo de experimentos.

Através desta técnica, a qual foi realizada utilizando o software *Statistica 7.0*, foi possível identificar os parâmetros operacionais relevantes neste trabalho. Para tal, foi utilizado o planejamento 2^3 , o qual representa dois níveis e três fatores (variáveis independentes). Os fatores foram pH, temperatura (T) e concentração do semicondutor (C_{TiO_2}) e os níveis foram dois valores desses fatores, sendo um mínimo e um máximo. Em seguida, os resultados obtidos foram analisados no mesmo programa e, a partir do cálculo dos coeficientes de determinação e da análise de variância (ANOVA), foi determinado o ponto ótimo para o tratamento. A variável-resposta (variável dependente) foi a remoção de cor.

Os fatores (variáveis independentes) foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância para os cálculos estatísticos. Foram codificados em x_1 , x_2 e x_3 , usando-se as Equações 29–31, nas quais A significa a amplitude, ou seja, a diferença entre o valor máximo e mínimo dividido por dois.

$$x_1 = \frac{C_{TiO_2} - \overline{C_{TiO_2}}}{A} \quad (29)$$

$$x_2 = \frac{pH - \overline{pH}}{A} \quad (30)$$

$$x_3 = \frac{T - \overline{T}}{A} \quad (31)$$

A correspondência entre os valores codificados e os valores reais utilizados (níveis) para a realização dos experimentos é mostrada na Tabela 3. Na Tabela 4 pode-se então observar a matriz dos experimentos realizados.

Tabela 3. Relação entre os níveis codificados e os reais

Fatores	Níveis	
	-1	+1
$x_1 = C_{TiO_2}$ (g L ⁻¹)	0,5	1,0
$x_2 = pH$	5,0	9,0
$x_3 = T$ (°C)	25,0	35,0

Tabela 4. Matriz do planejamento experimental realizado

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)		
	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	+1
2	+1	+1	+1
3	-1	-1	-1
4	+1	-1	+1
5	+1	-1	-1
6	-1	+1	+1
7	-1	+1	-1
8	+1	+1	-1

4.3 Equipamento

Todas as reações deste trabalho foram realizadas em uma unidade de irradiação contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Osram, 250 W) como fonte de radiação ultravioleta, um reator cilíndrico encamisado (250 mL), um banho termostático, um agitador magnético para manter o catalisador em suspensão na solução, uma bomba de ar como fonte de oxigênio e um sistema de exaustão de ar para que não houvesse um superaquecimento no interior da unidade de radiação. A lâmpada ficou a uma altura de 12 cm da superfície

cie do líquido do reator. O reator cilíndrico encamisado teve um fluxo contínuo de água, com o uso do banho termostático, para manter a temperatura constante do meio reacional. A Figura 2 ilustra o reator utilizado nesse trabalho.

Figura 5. Esquema da unidade de irradiação e banho termostático.

4.3 Procedimento Experimental

Ao reator adicionaram-se 50 mL da solução-corante a ser tratada após a estabilização da temperatura, previamente definida no planejamento experimental. Em seguida, adicionou-se a quantidade de TiO_2 especificada também pelo planejamento experimental, sob agitação magnética. Após a adição do TiO_2 , iniciou-se o borbulhamento de ar como fonte de oxigênio. Primeiramente, deixou-se a reação sob agitação sem irradiação durante 60 minutos para que ocorresse a total adsorção do corante ao catalisador. Passado esse tempo, acendeu-se a lâmpada para que ocorresse a degradação fotocatalítica dos corantes. Inicialmente, as reações foram realizadas durante 15 minutos para se encontrar o ponto ótimo do tratamento, e, posteriormente, variou-se o tempo para se obter a cinética da reação.

4.4 Análises

4.4.1 Descoramento

O descoramento do efluente foi analisado por espectrofotometria na região do visível. As amostras foram varridas em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application da VARIAN entre 400 e 700 nm e os respectivos espectros integrados. A remoção da cor da solução como um todo foi acompanhada pela diminuição da área do espectro na região do visível. Para a integração numérica dos espectros foi utilizado o software Excel[®].

4.4.2. Degradação dos Corantes

Para se calcular a degradação dos corantes através da fotocatalise heterogênea preparou-se soluções padrões dos corantes estudados, as quais foram submetidas a varreduras na região do visível (400 – 700 nm) em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application da VARIAN e seus respectivos espectros foram integrados. Os espectros dos corantes se sobrepõem, devido a este fato, para calcular a concentração individual dos corantes durante os tempos de tratamento utilizou-se a metodologia descrita por Harris (2005).

Essa metodologia se baseia no método dos mínimos quadrados, na Lei de Lambert-Beer e na utilização da ferramenta Solver do software Excel[®], a partir das concentrações individuais encontradas por esta metodologia determinou-se a degradação dos corantes em função do tempo de tratamento.

4.4.3 Análises de DQO , DBO e Biodegradabilidade

A DQO (Demanda Química de Oxigênio) é a quantidade de oxigênio consumido, em uma amostra de água, como resultado da oxidação da matéria orgânica por um agente oxidante forte. Esse agente oxidante usado é o íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, na forma de um de seus sais

($K_2Cr_2O_7$), dissolvido em ácido sulfúrico juntamente com sulfato de prata (catalisador) e sulfato de mercúrio (para minimizar a interferência de cloreto), resultando em um poderoso agente oxidante, mas também um poderoso resíduo poluente contendo mercúrio, prata e cromo.

Na prática adiciona-se à amostra um excesso de dicromato, e a solução resultante pode ser analisada por retrotitulação com Fe^{+2} até o ponto final ou determinando por espectrofotometria o consumo de Cr^{VI} , que absorve na região de 400 nm ou a produção de Cr^{+3} que absorve na região de 600 nm. Nesse trabalho a análise de DQO foi realizada por espectrofotometria.

A DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é a quantidade de oxigênio consumido, em uma amostra de água, como resultado da oxidação da matéria orgânica pelos microorganismos presentes no meio. É avaliada experimentalmente determinando-se a concentração de OD (oxigênio dissolvido) inicial e após 5 dias de incubação em uma amostra selada de água, mantida no escuro e à temperatura constante, normalmente 20°C (APHA, 2005).

As análises de DQO e DBO são utilizadas para avaliar o grau de degradação da matéria orgânica via oxidação química e bioquímica, respectivamente, e foram realizadas segundo a metodologia sugerida pelo APHA (2005).

A biodegradabilidade do efluente tratado foi analisada pela relação $DQO/DBO_{5,20}$, a razão entre a demanda química de oxigênio e a demanda bioquímica de oxigênio. Essa relação informa sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição da matéria orgânica presente.

Para um dado efluente, se a relação $DQO/DBO < 2,5$, o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação $5,0 > DQO/DBO > 2,5$ este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de matéria orgânica. Finalmente, se $DQO/DBO > 5$, então o processo biológico tem muito pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo (JARDIM; CANELA, 2004).

4.4.4 Mineralização

O grau de mineralização foi determinado por análises de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) realizadas no equipamento TOC – VCPH Total Organic Carbon Analyzer da SHIMADZU. A quantidade de matéria orgânica mineralizada é determinada pela diferença entre a concentração de carbono orgânico dissolvido da solução inicial e da tratada.

4.4.5 MOC (Mean Oxidation number of Carbon)

O MOC (Mean Oxidation number of Carbon) que em português traduz-se como Número Médio de Oxidação do Carbono, é calculado utilizando-se as análises de DQO e o COD, conforme Vogel et al. (2000). Com ele é possível avaliar o nível médio de oxidação da matéria orgânica presente em solução. Este cálculo é feito pela Equação 32, a partir da qual o MOC varia de +4 (equivalente ao CO₂) a -4 (equivalente ao CH₄).

$$\text{MOC} = 4 - 1,5 \frac{\text{DQO}}{\text{COD}} \quad (32)$$

4.4.6 Determinação das constantes cinéticas

Foi utilizado o programa TableCurve[®] 2D versão 5.0, para estimar os valores das constantes cinéticas da reação através do ajuste de modelos aos dados experimentais usando-se o método dos mínimos quadrados.

4.4.7 Ensaios Ecotoxicológicos

Para se analisar a ecotoxicidade do efluente bruto e dos submetidos à fotocatalise heterogênea, realizaram-se ensaios ecotoxicológicos utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

As sementes foram previamente lavadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1% por 20 minutos, seguida de três lavagens de 10 minutos com água mineral. As soluções iniciais e tratadas foram utilizadas como soluções-teste, e água mineral como solução-controle.

Em uma placa de Petri com papel de filtro embebido com 2,0 mL da solução-teste, foram adicionadas 10 sementes do organismo-teste utilizado. Nas placas de Petri foram adicionadas soluções, em várias diluições, do efluente bruto e tratado, sendo realizados os testes em quintuplicata. As amostras foram mantidas por cinco dias em uma incubadora a $24 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo realizado o mesmo procedimento para o controle.

Ao término do período de incubação, mediu-se o hipocólito (segmento entre o cotilédone e a raiz) das sementes que germinaram, com o auxílio de uma régua graduada em milímetros. O Índice de Germinação (%) foi utilizado como variável-reposta, conforme mostrado na Equação 33, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento em mm das raízes nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento em mm das raízes no controle (ORTEGA et al., 1996; ROSSI e BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (33)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do ponto ótimo de tratamento

Realizou-se o planejamento experimental 2^3 , no qual se variou o pH, a temperatura e a concentração de TiO_2 . Com o planejamento experimental foi possível analisar quais variáveis foram significativas para o tratamento estudado e com isso encontrar o ponto ótimo.

A Tabela 5 mostra os 8 ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental 2^3 utilizando-se a porcentagem de remoção de cor como variável-resposta. Os ensaios foram realizados durante 15 minutos e de maneira aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos.

Tabela 5. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)			Variável-resposta
	$x_1 = C_{\text{TiO}_2} \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	$x_2 = \text{pH}$	$x_3 = T \text{ (}^\circ\text{C)}$	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	35	79,5
2	1,0	9,0	35	85,4
3	0,5	5,0	25	75,0
4	1,0	5,0	35	97,3
5	1,0	5,0	25	96,3
6	0,5	9,0	35	83,0
7	0,5	9,0	25	82,0
8	1,0	9,0	25	85,8

Na Tabela 5 é possível se observar que foram obtidas altas remoções de cor nos ensaios 4 e 5. Devido a isso, decidiu-se estudar o efeito da adsorção dos corantes no catalisador, TiO_2 , uma vez que o catalisador apresentava-se corado ao final do experimento.

A Tabela 6 mostra a matriz do planejamento experimental com a variável-resposta remoção de cor para a adsorção dos corantes ao dióxido de titânio. Ou seja, a reação sem irradiação.

Tabela 6. Matriz do planejamento realizado para o processo de adsorção

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)			Variável-resposta
	$x_1 = C_{TiO_2}$ (g L ⁻¹)	$x_2 = pH$	$x_3 = T$ (°C)	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	35	31,2
2	1,0	9,0	35	8,37
3	0,5	5,0	25	29,4
4	1,0	5,0	35	35,4
5	1,0	5,0	25	42,5
6	0,5	9,0	35	7,47
7	0,5	9,0	25	6,73
8	1,0	9,0	25	10,8

Com a Tabela 6 verifica-se que os ensaios 4 e 5 também foram os que tiveram maiores valores de remoção de cor pela adsorção. Isso ocorre devido a um dos corantes tratados ser aniônico (corante D&C Vermelho 6), e com isso é adsorvido à superfície do dióxido de titânio que está carregado positivamente nesse valor de pH.

Com isso, por mera subtração dos valores de remoção de cor da Tabela 5 pelos valores de remoção de cor da Tabela 6, calcularam-se os valores de remoção de cor referente apenas à degradação fotocatalítica. Esses valores podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Matriz do planejamento realizado para o processo de fotocatalise heterogênea

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)			Variável-resposta
	$x_1 = C_{TiO_2}$ (g L ⁻¹)	$x_2 = pH$	$x_3 = T$ (°C)	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	35	48,3
2	1,0	9,0	35	77,0
3	0,5	5,0	25	45,6
4	1,0	5,0	35	61,9
5	1,0	5,0	25	54,2
6	0,5	9,0	35	75,6
7	0,5	9,0	25	75,3
8	1,0	9,0	25	75,0

De acordo com a Tabela 7, pôde-se observar que a remoção de cor apenas pela degradação fotocatalítica não foi tão elevada para os ensaios 4 e 5 como mostrado na Tabela 5, na qual a remoção de cor era devido tanto a degradação quanto à adsorção.

Analizando os dados da Tabela 7 no programa *Statistica 7.0*, foi possível identificar quais variáveis foram significativas no tratamento. A Figura 6 mostra o Gráfico de Pareto, o qual apresenta os efeitos das variáveis sobre o sistema com 95% de confiança.

Figura 6. Gráfico de Pareto para a degradação fotocatalítica.

Com a Figura 6, observa-se que apenas a variável pH é estatisticamente significativa para o tratamento, uma vez que é a única variável que ultrapassa o limite de 95% de confiança. Como o valor da coluna do pH foi positivo, significa que o pH e a remoção de cor são diretamente proporcionais, ou seja, aumentando o valor do pH, aumenta-se a remoção de cor. Esse efeito pode ser atribuído a maior eficiência na geração dos radicais hidroxilas pelo dióxido de titânio com o aumento da concentração dos íons hidroxilas em meio alcalino como demonstrado pela Equação 22 (SHOURONG et al. 1997; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006).

Como a variável temperatura não foi estatisticamente significativa, fixou-se-a em 25°C, pois é a temperatura ambiente e com isso não se teriam gastos no tratamento com o aquecimento da solução/efluente.

Sabendo-se que aumentando o pH, aumenta-se a remoção de cor, resolveu-se testar os valores de pH 7 e 11. Realizaram-se os experimentos variando o pH e a concentração de dióxido de titânio, mantendo-se a temperatura constante.

A Tabela 8 mostra os valores de remoção de cor apenas para o processo de adsorção à temperatura constante.

Tabela 8. Matriz do planejamento realizado para o processo de adsorção à temperatura constante

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)		Variável-resposta
	$x_1 = C_{TiO_2}$ (g L ⁻¹)	$x_2 = pH$	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	29,4
2	1,0	5,0	42,5
3	0,5	7,0	8,54
4	1,0	7,0	20,6
5	0,5	9,0	6,70
6	1,0	9,0	10,8
7	0,5	11,0	6,00
8	1,0	11,0	8,20

A partir da Tabela 8 foi possível construir um gráfico de pH versus remoção de cor, para o processo de adsorção, que é mostrado pela Figura 7.

Figura 7. Gráfico de pH × Remoção de Cor (%) para o processo de adsorção.

Na Figura 7 é possível observar que com o aumento do pH diminui a remoção de cor por adsorção. Isso ocorre porque em meio alcalino a superfície do dióxido de titânio está carregada negativamente. Como um dos corantes utilizados é aniônico, há uma maior repulsão entre ele e o catalisador.

A Tabela 9 mostra os valores de remoção de cor apenas para o processo da fotocatalise heterogênea à temperatura constante.

Tabela 9. Matriz do planejamento realizado para o processo da fotocatalise heterogênea à temperatura constante.

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)		Variável-resposta
	$x_1 = C_{TiO_2} (g L^{-1})$	$x_2 = pH$	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	45,6
2	1,0	5,0	54,2
3	0,5	7,0	71,5
4	1,0	7,0	63,5
5	0,5	9,0	75,3
6	1,0	9,0	75,0
7	0,5	11,0	76,5
8	1,0	11,0	76,4

A partir da Tabela 9 foi possível construir um gráfico de pH versus remoção de cor, para o processo da fotocatalise heterogênea, que é mostrado na Figura 8.

Figura 8. Gráfico de pH $\times$ Remoção de Cor (%) para o processo da fotocatalise heterogênea.

Com a Figura 8 é possível observar que com o aumento do pH aumenta a remoção de cor pela fotocatalise heterogênea. Como se sabe que em pH elevado não ocorre adsorção significativa, pode-se dizer que a remoção de cor ocorre principalmente pela fotodegradação dos corantes.

A Tabela 10 mostra os valores de remoção de cor para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura constante.

Tabela 10. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura constante.

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)		Variável-resposta
	$x_1 = C_{TiO_2}$ (g L ⁻¹)	$x_2 = pH$	Remoção de cor (%)
1	0,5	5,0	75,0
2	1,0	5,0	96,7
3	0,5	7,0	80,0
4	1,0	7,0	84,1
5	0,5	9,0	82,0
6	1,0	9,0	85,8
7	0,5	11,0	82,5
8	1,0	11,0	84,6

A partir da Tabela 10 foi possível construir um gráfico de pH versus remoção de cor, para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção, que é mostrado na Figura 9.

Figura 9. Gráfico de pH × Remoção de Cor (%) para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.

Em escala industrial deve-se considerar o processo da fotocatalise heterogênea com a adsorção dos substratos ao catalisador. Portanto, através da Figura 9 é possível observar que com o aumento do pH a remoção de cor permanece praticamente constante, em torno de 85% de remoção. Com isso, o pH escolhido para o ponto ótimo de tratamento foi o pH 7, que é um pH neutro. E se, posteriormente, for aplicado um tratamento biológico, não haverá a necessidade de controle do pH, levando a um menor consumo de reagentes, o que diminui o gasto do tratamento.

Também de acordo com a Figura 9, a maior concentração de catalisador não aumentou significativamente a remoção de cor. Devido a isso, resolveu-se testar concentrações menores de catalisador, 0,25 e 0,1 g L⁻¹, com o intuito de diminuir o consumo de reagentes. Realizaram-se os experimentos variando-se a concentração de dióxido de titânio, mantendo-se a temperatura e o pH constantes em 25°C e 7,0, respectivamente.

A Tabela 11 mostra os valores de remoção de cor para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura e pH constantes.

Tabela 11. Matriz do planejamento realizado para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção à temperatura e pH constantes.

Ensaio	Fator (Variável independente)	Variável-resposta
	$x_1 = C_{\text{TiO}_2} \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	Remoção de cor (%)
1	0,10	55,6
2	0,25	68,4
3	0,50	80,0
4	1,00	84,1

A partir da Tabela 11 foi possível construir um gráfico de concentração de dióxido de titânio versus remoção de cor, para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção, que é mostrado pela Figura 10.

Figura 10. Gráfico de concentração de $\text{TiO}_2 \times$ Remoção de Cor (%) para os processos de fotocatalise heterogênea + adsorção.

Na Figura 10 é possível observar que com concentrações menores de dióxido de titânio a remoção de cor diminui consideravelmente. Quando se duplica a concentração de 0,5 para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ não se tem um aumento considerável da remoção de cor. Sendo assim, escolheu-se a concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para compor o ponto ótimo do tratamento, de forma a não se ter um gasto desnecessário com reagentes.

Portanto, o ponto ótimo encontrado para o tratamento foi: concentração do dióxido de titânio = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, pH = 7,0 e temperatura = 25°C .

5.2 Descoramento

Depois de encontrado o ponto ótimo do tratamento, variou-se o tempo entre 0 e 30 min de irradiação para a fotocatalise e fotólise. Utilizando os gráficos de absorbância versus comprimento de onda é possível observar a diminuição da absorção da solução com o aumento do tempo de tratamento, ou seja, o descoramento da solução.

As Figuras 11 e 12 apresentam o descoramento dos efluentes tratados via fotocatalise e fotólise, respectivamente.

Figura 11. Descoramento do efluente em função do tempo pelo processo da fotocatalise heterogênea.

Figura 12. Decoloramento do efluente em função do tempo pelo processo da fotólise.

A partir das Figuras 11 e 12 é possível observar que a fotocatalise é um processo muito mais eficiente, uma vez que em 30 minutos de reação via fotocatalise não houve mais absorção significativa, ou seja, houve o total decoloramento da solução. Em contrapartida, com 30 minutos de reação via fotólise, a solução ainda apresentava absorção, ou seja, ainda apresentava cor. Deste modo, verifica-se que a presença do fotocatalisador é essencial para a eficácia da remoção de cor do efluente, uma vez que em um mesmo tempo de tratamento, mas sem o fotocatalisador, a solução ainda se apresentava corada.

O processo da fotocatalise heterogênea aplicado neste estudo apresentou um bom desempenho, uma vez que o total decoloramento ocorreu em um tempo inferior aos dos trabalhos encontrados na literatura em condições semelhantes (MUNEER et al., 1997; PERALTA-ZAMORA et al., 1999; TANAKA et al., 2000; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006; UDDIN et al., 2007).

5.3 Degradação dos Corantes

Os corantes utilizados apresentam espectros de absorção que se sobrepõem como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13. Espectros de absorção dos corantes utilizados.

A partir da Figura 13 e utilizando a metodologia descrita por Harris (2005) calculou-se as concentrações individuais dos corantes em função do tempo de tratamento. Com essas concentrações foi possível determinar a degradação dos mesmos que está representada na Figura 14.

Figura 14. Degradação dos corantes individuais em função do tempo via fotocatalise heterogênea.

Com a Figura 14 é possível verificar que os corantes foram totalmente degradados em 30 minutos de tratamento. Os corantes apresentaram diferenças quanto às suas velocidades de degradação, provavelmente devido às diferentes estruturas químicas dos mesmos.

Segundo Lachheb et al. (2002), para a degradação via fotocatalise heterogênea dos corantes Orange G, Alizarin S, Methyl Red e Congo Red, nas mesmas condições deste trabalho, obteve-se a total degradação dos três primeiros corantes em 120 minutos e do último em 180 minutos de tratamento. Este fato evidencia que o processo de fotocatalise heterogênea aplicado neste estudo apresentou um bom desempenho, uma vez que o tempo para a degradação total dos corantes estudados foi muito menor.

5.4 Cinética do Descoramento

Para se determinar a cinética do processo de tratamento via fotocatalise heterogênea, os experimentos no ponto ótimo foram realizados em triplicatas, nos tempos de 0, 5, 10, 20 e 30 minutos de irradiação. Inicialmente, ficaram 60 minutos sob agitação sem irradiação, sendo em seguida irradiados. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 15.

Figura 15. Descoramento do efluente via fotocatalise heterogênea.

Os resultados da cinética representados pela Figura 15 mostraram que a reação de fotocatalise heterogênea segue um modelo de ordem 0,5 com constante de velocidade $k = (7,2 \pm 1,2) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,997$.

Para se determinar a cinética do processo de tratamento via fotólise, os experimentos no ponto ótimo foram realizados em triplicatas, nos tempos de 5, 10, 20 e 30 min de irradiação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 16.

Figura 16. Descoramento do efluente via fotólise.

Os resultados da cinética representados pela Figura 16 mostraram que a reação de fotólise segue um modelo de ordem 1 com constante de velocidade $k = (8,9 \pm 2,5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,977$.

Mesmo não se podendo comparar os dois processos por serem de ordens diferentes, é possível evidenciar que o processo da fotocatalise heterogênea é mais eficiente do que a fotólise devido às constantes de velocidade, uma vez que, seu valor para a fotocatalise, é uma ordem de grandeza maior do que para a fotólise. O mesmo pode ser verificado comparando-se as Figuras 15 e 16.

5.5 Análises de DQO, DBO e Biodegradabilidade

A análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio) é utilizada para avaliar o grau de degradação da matéria orgânica via oxidação química. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Remoção de DQO via fotocatalise heterogênea.

Tempo (min)	DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)
0	58,7
5	54,2
10	38,9
20	26,9
30	10,0

A partir da Tabela 12 foi possível construir um gráfico de DQO/DQO_0 versus o tempo de tratamento. Esse gráfico está apresentado pela Figura 17.

Figura 17. Gráfico de DQO/DQO_0 em função do tempo via fotocatalise heterogênea. As barras de erros representam intervalos de 95% de confiança para as análises.

Na Figura 17 é possível observar que houve uma diminuição de aproximadamente 80% no valor de DQO em 30 minutos de tratamento. Este valor de redução de DQO foi melhor quando comparado com o trabalho de Lachheb et al. (2002). Neste trabalho foram utili-

zados corantes da mesma classe dos empregados nesse estudo, as mesmas condições de tratamento e os autores obtiveram remoções de DQO inferiores a 70%. Este fato mostra que o processo utilizado neste estudo foi muito eficiente na oxidação da matéria orgânica.

A análise de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é utilizada para avaliar o grau de degradação da matéria orgânica via oxidação bioquímica. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de DBO para o efluente inicial e o com 30 min de tratamento via fotocatalise heterogênea.

Tempo (min)	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)
0	16,0
30	9,36

A partir das Tabelas 12 e 13 foi possível encontrar a relação DQO/DBO_{5,20} para se determinar a biodegradabilidade do efluente estudado. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores da relação DQO/DBO_{5,20} para o efluente inicial e o com 30 min de tratamento via fotocatalise heterogênea.

Tempo (min)	DQO/DBO _{5,20}
0	3,7
30	1,1

Com a Tabela 14 é possível verificar que o efluente inicial exige uma escolha cuidadosa do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável da matéria orgânica, pois o valor de 3,7 está entre a relação $5,0 < \text{DQO/DBO} > 2,5$ que indica esse fato. Já o efluente tratado é facilmente biodegradável, pois o valor de 1,1 está abaixo da relação $\text{DQO/DBO} < 2,5$. Isso mostra que o tratamento via fotocatalise heterogênea aumentou a biodegradabilidade do efluente estudado.

5.6 Mineralização

O grau de mineralização foi determinado por análises de COD (Carbono Orgânico Dissolvido). Essas análises foram realizadas em todos os tempos de reação de 0 a 30 minutos de tratamento e estão representadas na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de COD para os tempos de tratamento via fotocatalise heterogênea.

Tempo (min)	COD (mg L ⁻¹)
0	15,8
5	15,6
10	12,8
20	9,0
30	5,1

A partir da Tabela 15 foi possível construir um gráfico de COD/COD₀ versus o tempo de tratamento. Esse gráfico está representado pela Figura 18.

Figura 18. Gráfico de COD/COD₀ em função do tempo via fotocatalise heterogênea.

Na Figura 18 é possível verificar que houve uma diminuição do COD de aproximadamente 70%, ou seja, o carbono orgânico do efluente foi mineralizado em formas de carbono

mais simples devido ao tratamento da fotocatalise, mostrando a degradação dos corantes presentes no efluente.

5.7 MOC (Mean Oxidation number of Carbon)

Com os valores de DQO e COD foi possível calcular os valores de MOC para todos os tempos de tratamento de acordo com a equação 32. Os valores de MOC (Número Médio de Oxidação do Carbono) obtidos estão representados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de MOC para os tempos de tratamento via fotocatalise heterogênea.

Tempo (min)	MOC
0	- 1,1
5	- 0,7
10	- 0,1
20	- 0,0
30	+ 1,6

A partir da Tabela 16 foi possível construir um gráfico com os valores de MOC em função do tempo de tratamento. Esse gráfico está representado na Figura 19.

Figura 19. Gráfico dos valores de MOC em função do tempo para o processo da fotocatalise heterogênea.

Com a Figura 19 é possível observar o aumento do MOC com o tempo de tratamento. Como a mineralização do efluente não foi total (Figura 18), o aumento do MOC mostra que o tratamento também oxidou a matéria orgânica residual.

5.8 Ensaios Ecotoxicológicos

Os ensaios mostraram que o processo da fotocatalise heterogênea diminuiu a toxicidade do efluente estudado em relação ao organismo-teste estudado. O índice de germinação (IG%) foi determinado para o efluente bruto e para o tratado durante 30 minutos.

O índice de germinação do efluente bruto foi de 72,6%, ou seja, o efluente inibiu o crescimento das raízes das sementes de alface em 27,4%. Após os 30 minutos de tratamento, o índice de germinação encontrado foi de 130,3%, indicando que o tratamento retirou a leve toxicidade do efluente estudado, e ainda gerou como subproduto do tratamento, compostos que serviram como nutrientes para a germinação das raízes.

6. CONCLUSÕES

A utilização da técnica do planejamento experimental foi de extrema importância, uma vez que analisou a influência de todos os parâmetros operacionais no processo da fotocatalise heterogênea, minimizando os erros sistemáticos e a quantidade de experimentos.

Com o planejamento experimental se obteve a otimização do processo, em que se encontrou como ponto ótimo de tratamento os valores de 7,0, 0,5 g L⁻¹ e 25°C para pH, concentração de TiO₂ e temperatura, respectivamente, obtendo-se uma remoção de cor de 80% com 15 minutos de irradiação.

No ponto ótimo de tratamento, obteve-se o total descolorimento do efluente em apenas 30 minutos de tratamento.

Com as análises de DQO e DBO verificou-se que o efluente inicial não era biodegradável, porém após o tratamento este se tornou biodegradável, ou seja, o tratamento aumentou a biodegradabilidade do efluente.

A remoção de COD, ou seja, a mineralização do efluente foi de aproximadamente 70% com 30 minutos de tratamento. Isso mostra que os corantes presentes no efluente foram degradados em formas mais simples de carbono.

Os ensaios ecotoxicológicos indicaram que o efluente inicial apresentava uma leve toxicidade, enquanto que após o tratamento este não apresentava toxicidade alguma. Ou seja, o tratamento diminuiu a toxicidade do efluente estudado em relação às sementes de alface estudadas.

Portanto, o processo da fotocatalise heterogênea aplicado neste estudo removeu a cor do efluente, tornou-o mais biodegradável, retirou sua ecotoxicidade e o mineralizou.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade do tema, os seguintes estudos são propostos:

- Variar a concentração inicial dos corantes, uma vez que altas concentrações de corante diminuem a quantidade de radiação que é absorvida pelas partículas do fotocatalisador, podendo reduzir a eficiência da reação de fotocatalise heterogênea.
- Verificar se é possível utilizar luz solar, uma vez que com esta fonte de radiação há uma economia de energia elétrica.
- Utilização de outras classes de corantes, pois compostos orgânicos com estruturas mais complexas podem ser mais dificilmente degradados.
- Estudar os mecanismos de degradação dos corantes para saber quais são os intermediários da degradação e se estes afetam a toxicidade do efluente.
- Conjuguar a fotocatalise heterogênea com processos biológicos para verificar se há uma maior degradação dos corantes, já que houve um aumento de biodegradabilidade após o tratamento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-EKABI, H.; SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 20, p. 5726–5731, 1988.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21. ed. Washington: Centennial Edition. 2005. 1 v.

BARAN, W.; ADAMEK, E.; MAKOWSKI, A. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO_2 aqueous suspension. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 2, p. 242–248, 2008.

BAUTITZ, I. R. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-Fenton**. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BESSA, E.; SANT'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/ H_2O_2 treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 2, p. 125–134, 2001.

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO_2 como fotocatalisador**. 2007. 82 f. Tese (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução n. 79 anexo I de 28 de agosto de 2000. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18300&word=>>> Acesso em: 12 set. 2008.

COUTO, S. R., DOMÍNGUEZ, A., SANROMÁN, A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 83–86, 2002.

DAI, S.; ZHUANG, Y.; CHEN L. Study on the relationship between structure of synthetic organic chemicals and their biodegradability. **Environmental Chemistry**, v. 14, p. 354–367, 1995.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. La Plata, 2001, Cap.1, p. 3–26.

GLAZE, W.H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 3, p. 224–230, 1987.

GÖZMEN, B.; TURABIK, M.; HESENOV, A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/ TiO_2 /periodate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1487–1495, 2009.

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

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P., C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, n. 2, p. 117–125, 2001.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.

HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMEDA, A. J. F.; ALAMA S.S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 471–477, 2007.

HSING, H.-J.; CHIANG, P.-C.; CHANG, E.-E.; CHEN, M.-Y. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 8–16, 2007.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E.; CLARK, R. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 5, p. 1668–1670, 1993.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Campinas: UNICAMP, IQ, LQA, 2004. (Caderno Temático). v. 1. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUIL-LARD, C.; HERRMANN, Jean-Marrie. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, 2002

LIU, C.; HSIEH, Y.; LAI, P.; LI, C.; KAO, C. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2–3, p. 191–195, 2006.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **“FEMS” Microbiology Letters**, v. 29, n. 2, p. 211–214, 1985.

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 2, p. 457–471, 1984.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417–425, 1993.

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbio conjugado com processos oxidativos avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. 2006. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.

MUNEER, M.; PHILIP, R.; DAS, S. Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40. **Research on Chemical Intermediates**, v. 23, n. 3, p. 233–246, 1997.

MURANAKA, C. T. **Tratamento de efluentes contendo fenol através de processos oxidativos avançados (POAs)**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MURUGANANDHAM, M.; SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, n. 3, p. 1371–1376, 2006.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes — a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297–303, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 49, n. 1–2, p. 14–24, 1997.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985.

ORTEGA, M.C.; MORENO, M.T.; ORDOVAS, J.; AGUADO, M.T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turæ**, v. 66, n. 1–2, p. 125–132, 1996.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C., REYES, J., DURAN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835–852, 1999.

RAJESHWAR, K.; OSUGI, M.E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; ZANONI, M.V.B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 9, v. 6, n. 4, p. 171–192, 2008.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: in situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885–2894, 1998.

SADIK, W. A.; NASHED, A. W.; EL-DEMERDASH, A. M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 1, p. 135–140, 2007.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, n. 1–3, p. 301–311, 2008.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 301–315, 2002.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SHOURONG, Z.; QINGGUO, H.; JUN, Z.; BINGKUN, W. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 2–3, p. 235–238, 1997.

SOHRABI, M. R. e GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1235–1239, 2008.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science and Health. Part A**, v. 39, n. 11–12, p. 3029–3081, 2004.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327–333, 2000.

TANG, W.; AN, H. UV/TiO₂, Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. **Chemosphere**, v.31, n. 9, p. 4157–4170, 1995.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, IQ, LQA, 2004. (Caderno Temático, v. 3). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

UDDIN, M. M.; HASNAT, M. A.; SAMED, A. J. F.; MAJUMDAR, R. K. Influence of TiO₂ and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of erythrosine. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 207–212, 2007.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 1, p. 46–59, 2001.

VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 5, p. 1660–1666, 1996.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

YANG, T. C. -K.; WANG, S.-F.; TSAI, S. H. -Y.; LIN, S.-Y. Intrinsic photocatalytic oxidation of the dye adsorbed on TiO₂ photocatalysts by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, n. 3–4, p. 293–301, 2001.

ZEE, F. P. van der. **Anaerobic azo dye reduction**. 2002. 142 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Wageningen, Wageningen, Netherlands, 2002.