



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

JORGE DO CARMO RODRIGUES

FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL: RB 19, RB 21 E RY
145, EMPREGANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA EM FOTORREACTORES:
EXPERIMENTAL, MODELAGEM MATEMÁTICA DOS SISTEMAS E OTIMIZAÇÃO

CAMPINAS

2020

JORGE DO CARMO RODRIGUES

FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL: RB 19, RB 21 E RY
145, EMPREGANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA EM FOTORREACTORES:
EXPERIMENTAL, MODELAGEM MATEMÁTICA DOS SISTEMAS E OTIMIZAÇÃO

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química
da Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO JORGE DO CARMO RODRIGUES E
ORIENTADO PELO PROF. DR. ELIAS BASILE TAMBOURGI

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

R618f Rodrigues, Jorge do Carmo, 1983-
Fotodegradação dos corantes da indústria têxtil : RB 19, RB 21 e RY 145, empregando a catálise heterogênea em fotorreatores: experimental, modelagem matemática dos sistemas e otimização / Jorge Carmo Rodrigues. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Tratamento de efluentes. 2. Corante têxtil. 3. Radiação ionizante. 4. Modelagem matemática. 5. Reatores químicos. I. Tambourgi, Elias Basile, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Photodegradation of the dyes in textile industry : RB 19, RB 21 and RY 145, using heterogeneous catalysis in photoreactors: experimental, mathematical modeling of the systems and optimization

Palavras-chave em inglês:

Wastewater treatment

Textile dye

Ionizing radiation

Mathematical modeling

Chemical reactors

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Elias Basile Tambourgi

Reginaldo Guirardello

Lucimara Gaziola de la Torre

Eduardo de Brito Perez

Roberta Kalil Sadi

Data de defesa: 05-03-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9657-3887>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5074176851108575>

Folha de aprovação da Tese de Doutorado defendida por Jorge do Carmo Rodrigues aprovada em 05 de março de 2020 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Elias Balise Tambourgi - Presidente e Orientador
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
FEQ / UNICAMP

Prof^a. Dra. Lucimara Gaziola de La Torre
FEQ / UNICAMP

Dr. Eduardo de Britto Perez
3M do Brasil Ltda

Dra. Roberta Kalil Sadi
3M do Brasil Ltda

ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida, a minha mãe-avó Itargina Rosa Rodrigues, ao meu pai-avô Aristóteles Rodrigues (*in memoriam*), eles sempre me ensinaram que o homem trabalhador sempre será recompensado pelo seu esforço, honestidade e dignidade. Ao meu orientador, prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, pela alegria, a confiança, e estar sempre a pronta assistência. Ao prof. Dr. Jorge Rosa do SENAI, pela alegria, pelas ideias, disposição e por pronta assistência. À prof.^a Dr.^a Elizabete Jordão por toda a assistência e pelas ideias compartilhadas que ajudaram a enriquecer esta tese. Aos demais professores(as) pela ajuda na caminhada: José Vicente, Reginaldo Guirardello, Maria Tereza Moreira, Maria Alvina, Nunhez, Lucia Mei, Priscila Mazzola do departamento de Farmácia, Leonardo Vasconcelos, e Eduardo de Brito Perez, obrigado a todos(as)! A todos os membros da banca: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, Dra. Roberta Kalil Sadi, Prof.^a Dra. Lucimara Gaziola de La Torre, Dr. Eduardo de Brito Perez e Prof. Dr. Reginaldo Guirardello. A todos os funcionários da Feq/Unicamp pela alegria em trabalhar juntos, principalmente nos momentos difíceis, em especial a Girlene Otaviano Costa e Mara Medeiros por toda ajuda. À Faculdade de Tecnológica SENAI Antoine Skaf, pela disponibilização das dependências e equipamentos da escola, bem como pela flexibilidade de horários. Aos meus amigos de república, e os parceiros de trabalho, que aqui menciono fora de qualquer ordem: Sr. Cícero, o lendário vidreiro da Unicamp, Tami, grande Éder Valdir, Tiago Daniel, Thiago de Paula, Rodolfo Fini, Louise, Caio, Érika, Dênis, Kathlen, Vitor, Murilo, Jean, Cadu, Karine, Larissa, Mayra e Diogo por todos as ocasiões e alegrias durante a minha caminhada, principalmente nos momentos de maior dificuldade. A toda a comunidade da Unicamp que tive a oportunidade de conhecer, conviver e que me prestaram alguma ajuda direta ou indiretamente ao longo dos últimos 4 anos para enriquecer minhas experiências de vida/acadêmicas, obrigado a todos(as)!

À FEQ/Unicamp por toda infraestrutura e suporte técnico oferecido durante a realização deste trabalho. Esta Tese recebeu o apoio da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil - (CAPES) - Código de financiamento 001.

RESUMO

O presente trabalho consiste no tratamento de efluentes produzidos no setor têxtil, empregando a fotocatalise heterogênea e modelagem matemática dos processos. Os materiais baseados em alumina como suporte e funcionalizados com até 25% em massa de Zn apresentaram as melhores opções como catalisadores para aplicações fotocatalíticas. Durante a degradação dos corantes em fotorreatores foi verificado que quanto menor o diâmetro de partícula do catalisador, maior o rendimento do tratamento, devido ao aumento da área superficial do catalisador, e que o efeito da fotólise nas moléculas dos corantes causado pela radiação UV influencia o ajuste dos modelos matemáticos para a fotodegradação temporal de corantes. Estes modelos previram que o efeito da concentração inicial apresenta pequena influência no rendimento da degradação máxima alcançada. A interação entre os fatores pH, concentração inicial e massa de catalisador decorrente do planejamento fatorial, bem como o tratamento estatístico revelaram que as condições ótimas para o tratamento dos efluentes foi a pH=10,4, massa de catalisador ZnO de 1,1 g com carga de corantes de 23 mg/L, empregando o fotorreator tubular, operado no modo batelada. O estudo exploratório do catalisador de ZnO, revelou que a massa específica, diâmetro médio de partículas, área superficial e porosidade foram: 5,55 g/cm³, 0,55 µm por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer) e 0,119 µm por difração a laser (Mastersizer), 16,830 m²/g, e 0,1 respectivamente. O tratamento fotoquímico dos corantes em efluentes, demonstrou uma grande redução da carga orgânica do meio, corroborando para um forte indício da degradação destes compostos de maneira geral pelo processo de oxidação avançado quando empregado o catalisador ZnO. A modelagem matemática proposta para os sistemas de tratamento de soluções do corante RB 21, bem como para os corantes em efluentes se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais para os efluentes contendo os seguintes corantes: RB 19 e RB 21. Entretanto, no efluente com o RY 145, o modelo matemático sofreu maiores desvios para tempos de reação superior a 5,5 horas.

ABSTRACT

The present work consists of the treatment of effluents produced in the textile sector, using heterogeneous photocatalysis and modeling the process mathematically. The materials based on alumina as support and functionalized with up to 25% by weight of Zn presented the best options as catalysts for photocatalytic applications. During the degradation of dyes in photoreactors, it was found that the smaller the catalyst particle diameter, the higher the treatment yield due to the increase of catalyst surface area. The impact of photolysis on dye molecules caused by UV radiation influences the adjustment of mathematical models. These models predicted that the effect of the initial concentration has little influence on maximum degradation yield achieved. The interaction between pH, initial concentration and catalyst mass factors. due to the factorial planning, as well as the statistical treatment, revealed that the optimal conditions for the treatment of the real effluents were at pH = 10.4, 1.1 g ZnO catalyst mass with 23 mg dye per liter of solution, using the tubular photoreactor. The specific mass, mean particle diameter, surface area and porosity of the ZnO catalyst were: 5.55 g/cm³, 0.55 μm by Zetasizer and 0.119 μm by Mastersizer, 16.830 m²/g, and 0.1 respectively. The photochemical treatment of dyes in effluents showed a great reduction of the organic load, corroborating strong evidence of the degradation of these compounds in general by the advanced oxidation process when the ZnO catalyst was employed. The photocatalytic degradation process was then modeled based on mass conservation law. This model was fitted satisfactorily to the experimental data for the RB 19 and RB 21 dyes, while from experimental photodegradation data for RY 145 dye in effluent presented deviation for reaction time higher than 5.5 hours.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa das retiradas de água para uso em indústria.	28
Figura 2 - Formação dos grupos Atraquinona e Fitalocianina.	34
Figura 3 - (A) Ramificações responsáveis pela formação de cores características, (B).....	34
Figura 4 - Estrutura molecular dos corantes: RB 19 (A), RB 21 (B) e RY 145 (C).	36
Figura 5 - Sistema CIELab de espaço de cores.	37
Figura 6 - Ilustração do banho térmico para diferentes tipos de fibras.	41
Figura 7 - Classificação das Fibras Têxteis.	43
Figura 8 - Determinadas por intrusão de mercúrio: distribuição cumulativa de	51
Figura 9 - Etapas de síntese dos materiais à base de alumina funcionalizados com Zn e Ti. .	53
Figura 10 - Etapas do processo de tingimento utilizadas para a geração dos.....	65
Figura 11 - Banho de tingimento com controle térmico e rotação interna.	67
Figura 12 - Mecanismo de degradação de compostos orgânicos empregando a fotocatalise heterogênea (A), e reações envolvidas (B).	70
Figura 13 - A: Reator batelada para estudo de sistemas fotocatalíticos.	72
Figura 14 - A: Montagem geral do sistema fotocatalítico para o tratamento do.....	73
Figura 15 - Simplificação do fotorreator tubular, operado no modo batelada, com a linha de reciclo para o efeito da modelagem.	79
Figura 16 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os materiais óxidos à base de alumina.	84
Figura 17 - Imagens dos materiais de alumina funcionalizadas com Zn e Ti obtidas por MEV.	85
Figura 18 - Tratamento de solução com o corante RB 21 empregando	87
Figura 19 - Análises de DRX e ASAP dos materiais à base de óxido de zinco.	89
Figura 20 - Comparação entre dados experimentais e o modelo de isoterma adsorção.....	91
Figura 21 - Influência do k_f (A) e $k_{rxn}I$ (B) sobre o DMA para $m_s = 1 \text{ kg/m}^3$	92
Figura 22 - Comparação entre o modelo e os dados experimentais para cada diferente concentração de ZnO (A), e a relação entre degradação máxima do RB 21 (%) e a concentração de ZnO empregada (kg/m^3) (B).....	94
Figura 23 - Experimentos de degradação do RB 21 com ZnO ao longo do tempo com diferentes concentrações de catalisador (m_s), considerando a fotólise, adsorção e fotocatalise.....	96
Figura 24 - Concentração de RB 21 sobre a superfície do catalisador ao longo do tempo, empregando diferentes massas por volume de solução (m_s).	97

Figura 25 - Influência do raio médio (R) do catalisador (ZnO) e concentração inicial do poluente (RB 21) na porcentagem de degradação ao longo de 30 min para vários m_s : 1 kg/m ³ (A), 0,8 kg/m ³ (B), 0,6 kg/m ³ (C), e 0,4 kg/m ³ (D).	98
Figura 26 - Interação entre os fatores: $m_{Cat} \times pH$ (A), $m_{Cat} \times C_o$ (B) e $C_o \times pH$ (C).	102
Figura 27 - Tecido antes e após o alvejamento a); Tecidos de algodão após o processo de tingimento.....	103
Figura 28 - Degradação fotocatalítica e remoção por adsorção do corante RB 21 sobre diferentes catalisadores: ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd.	104
Figura 29 - Espectros de FTIR dos corantes puros empregados na geração dos efluentes, e produtos de reação (ZnO/Efluente) impregnados ao catalisador ZnO.	106
Figura 30 - Dados experimentais para fotodegradação do corante RY 145 em efluente.	108
Figura 31 - Comparação entre o modelo matemático e os dados experimentais para o rendimento na degradação de (A) RB 19 e (B) RB 21.	109
Figura 32 - Influências da concentração inicial de corantes (A: RB 19 e B: RB 21), diâmetro do catalisador (C: RB 19 e D: RB 21) e relação comprimento/diâmetro do reator (E: RB 19 e F: RB 21) no rendimento da degradação para diferentes tempos.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros físicos em sistemas fotocatalíticos para diferentes publicações.	23
Tabela 2 - Classificação dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais.	31
Tabela 3 - Produção de corantes de duas grandes empresas do setor.....	35
Tabela 4 - Principais agentes químicos presentes no tingimento têxtil e suas funcionalidades.	38
Tabela 5 - Quantidades de produtos químicos e corantes de acordo com o tipo de fibra.	42
Tabela 6 - Composições empregadas na síntese dos materiais óxidos.	54
Tabela 7 - Técnicas e Objetivos específicos empregados na caracterização dos materiais óxidos.....	56
Tabela 8 - Composição química empregada no tingimento de fibras de algodão.	65
Tabela 9 - Matriz de planejamento fatorial para as reações com RB 21.	79
Tabela 10 - Parâmetros: cinéticos dos modelos de adsorção e; da isoterma de Langmuir.....	83
Tabela 11 - Análise de área superficial específica dos materiais à base de alumina.	87
Tabela 12 - Parâmetros numéricos (A e B), valores das constantes da isoterma de Langmuir.	91
Tabela 13 - valores numéricos de k_f , $k_{rxn}I$ e DMA.....	92
Tabela 14 - Regressão linear dos resultados experimentais em reator batelada.	95
Tabela 15 - Matriz de planejamento fatorial para as reações com RB 21 e as respostas (Y_f).	100
Tabela 16 - Resultados da regressão linear.....	101
Tabela 17 - Valores numéricos dos parâmetros do modelo.....	107
Tabela 18 - Comparação de parâmetros e da degradação fotocatalítica total apresenta neste estudo em relação a publicações relevantes.	112

LISTA DE ABREVIACOES

A_{BET}	Área superficial específica (m^2/g)
a^* e b^*	Cromaticidade
Al_2O_3-p	Alumina pura
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AO 67	<i>Acid Orange 67</i>
AY 99	<i>Acid Yellow</i>
AR 229	<i>Acid Red 299</i>
AB 113	<i>Acid Blue 113</i>
A	Fator pré-exponencial da fotólise do RB 21
B	Fator de amortecimento da fotólise do RB 21 no tempo (1/s)
b	Parâmetro de energia de adsorção (L/mg ou m^3/kg)
C_i	Concentração do componente i no interior do reator (kg/m^3)
c_i	Concentração do componente i na linha de reciclo do reator (kg/m^3)
C_0	Concentração inicial (kg/m^3)
C	Concentração de corante no seio da solução (kg/m^3)
CT	Banho de controle térmico do reator tubular
$C_{i,t}$	Concentração de corante medida ao longo do tempo (kg/m^3)
C_w	Concentração de corante no sólido (kg/m^3)
C_e	Concentração de equilíbrio no líquido (kg/m^3)
CO	Tecido de Algodão
D_p	Diâmetro de poros (nm)
d_p	Diâmetro de partícula (μm)
D_e	Diâmetro equivalente da linha de reciclo (m)
Deg_i^{exp}	Porcentagem de degradação experimental (%)
Deg_i^{modelo}	Porcentagem de degradação obtido por modelagem (%)
D_l	Diâmetro da lâmpada (m)
D_r	Diâmetro equivalente do reator tubular (m)

DY 235	<i>Disperse Yellow 235</i>
DR 73	<i>Disperse Red 73</i>
DB 165	<i>Disperse Blue 165</i>
DMA	Desvio médio absoluto (%)
Efluente-RB 21	Efluente com corante RB 21
Efluente-RB 19	Efluente com corante RB 19
GL	Graus de liberdade
HE	Trocador de calor do reator tubular
I	Intensidade da luz fornecida pela lâmpada (W/m^2)
K/S	Intensidade Tintorial
k_1	Parâmetro cinético do modelo pseudo - primeira ordem de adsorção
k_2	Parâmetro cinético do modelo pseudo - segunda ordem de adsorção
k'_f	Capacidade de adsorção do modelo de Freundlich
K_{rxn}	Constante da taxa de reação fotocatalítica (m^2/J)
$k_{rxn}I$	Parâmetro de reação associado à intensidade da lâmpada (s^{-1})
k_f	Coefficiente de transferência de massa por convecção (m/s)
L^*	Luminosidade
L_l	Comprimento da lâmpada (m)
L_e	Comprimento equivalente da linha de reciclo do reator (m)
L_r	Comprimento equivalente do reator tubular(m)
L_r/D_r	Razão entre o comprimento e o diâmetro do reator
$m_{cat.}$	Massa de catalisador (g)
$m_s.$	Concentração de catalisador (kg/m^3)
MG	<i>Malachite Green</i>
MB	<i>Metilene Blue</i>
MO	<i>Methyl Orange</i>
Máx. Deg.	Máxima degradação (%)
n	Intensidade de adsorção do modelo de Freundlich

NBR	Norma brasileira regulamentadora
P	Bomba de recirculação de fluido
PA	Tecido de Poliamida
P_1	Pressão na câmara amostral (Pa)
P_2	Pressão na câmara de expansão (N/m ²)
PES	Tecido de Poliestireno
PO	Óxido de Polietileno
POAs	Processos de oxidação avançados
Pot.	Potência de Lâmpada (W)
q_t	Concentração de soluto adsorvido (mg/g)
q_e	Concentração de equilíbrio no sólido (mg/g ou Kg/Kg)
q_w	Concentração do componente i na superfície do catalisador (kg/kg ou mg/mg)
q_i'	Distribuição do componente i na superfície do catalisador (Kg/m ²)
$q'_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir modificada (kg/m ²)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (kg/kg, mg/g)
R	Reflectância
R	Raio do catalisador (m)
$R_{\text{fot.}}$	Taxa de reação por fotólise (kg/m ³ .s)
RL	Regressão linear
RB 19	<i>Reactive Blue 19</i>
RB 21	<i>Reactive Blue 21</i>
RY 145	<i>Reactive Yellow 145</i>
RR 239	<i>Reactive Red 239</i>
RB 222	<i>Reactive Blue 222</i>
RO 4	<i>Reactive Orange 4</i>
RB 5	<i>Reactive Blue 5</i>
RBB	<i>Remazol Brilliant Blue</i>
S	Seringa para colheita de amostras no reator tubular
t	tempo (min)
ton.	toneladas
Ti-Al-x	Alumina funcionalizada com x (%) de Ti

U_e	Velocidade do fluído na linha de reciclo (m/s)
U_r	Velocidade superficial do fluido dentro do reator (m/s)
UV	Ultravioleta
V	Reservatório de Efluente do reator tubular
V_a	Volume da câmara amostral (m ³)
V_e	Volume da câmara de expansão (m ³)
V_s	volume de sólido (m ³)
x	Eixo axial da linha de reciclo no reator tubular (m)
z	Eixo axial do reator tubular (m)
ZnO/Efluente-RB 21	Produtos de reação do efluente com RB 21 e ZnO
ZnO/Efluente-RB 19	Produtos de reação do efluente com RB 19 e ZnO
ZnO-Pd	Catalisador de ZnO impregnado com Paládio
ZnO-Ag	Catalisador de ZnO impregnado com Prata
Zn-Al-x	Alumina funcionalizada com x (%) de Zn

LISTA DE SÍMBOLOS

a Área superficial específica do catalisador no reator (m^2/m^3)

ρ_s Massa específica real do catalisador (cm^3/g)

ε Porosidade do catalisador

ε_b Porosidade do reator

λ Comprimento de onda (nm)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIÇÕES	11
LISTA DE SÍMBOLOS	15
SUMÁRIO.....	16
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL	21
1.1 Emprego de tecnologias alternativas no tratamento de efluentes têxteis	21
1.2 Análise tecnológica de materiais e as possíveis contribuições deste trabalho.....	22
1.3 Objetivos	24
1.3.1 Objetivos gerais	24
1.3.2 Objetivos específicos.....	24
1.4 Organização do trabalho.....	25
CAPITULO II: REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1 Retiradas de água para o uso industrial no Brasil	27
2.2 Setor têxtil e o consumo de água.....	28
2.3 Corantes.....	29
2.4 Sistema CIELab.....	36
2.5 Auxiliares de Tingimento.....	37
2.6 Fibras têxteis e classificações.....	43
2.7 Geração de efluentes têxteis	44
2.8 Tratamento de efluentes têxteis	45
2.9 Modelagem matemática	46
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS I: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES E DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.1 Emprego de materiais óxidos porosos de alumina na remoção do corante RB 21.....	50

3.2	Preparação de materiais óxidos à base de alumina: Aluminas funcionalizadas com titânia e zinco.....	52
3.3	Preparação de materiais óxidos à base de Zinco	55
3.4	Impregnação de ZnO com paládio e prata.....	55
3.4.1	Paládio (Pd)	55
3.4.2	Prata (Ag)	56
3.5	Caracterização dos materiais óxidos	56
3.5.1	Determinação do tamanho médio de partículas - Difração a Laser e Espalhamento Dinâmico de Luz	57
3.5.2	Difração de Raios X – DRX.....	58
3.5.3	Fluorescência de Raios X – FRX	58
3.5.4	Fississorção de Nitrogênio - ASAP	59
3.5.5	Picnometria de Gás He – PIC.....	60
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	61
3.5.7	Espectroscópica de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	61
3.5.8	Análise de Carbono Orgânico Total - COT.....	62
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS II: DESCRIÇÃO DA GERAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS, MONTAGEM DOS REATORES FOTOCATALÍTICOS E MODELAGEM MATEMÁTICA		64
4.1	Geração dos efluentes têxteis	64
4.2	Preparo de efluentes com os seus respectivos corantes Reativos.....	64
4.2.1	Pré-tratamento ou alvejamento.....	66
4.2.2	Tingimento.....	66
4.2.3	Lavagem	67
4.2.4	Estocagem.....	68
4.3	Metodologia de análises dos corantes e o tratamento por fotocatalise.....	68
4.4	Montagem experimental dos reatores.....	70
4.4.1	Reator batelada	70

4.4.2	Reator Tubular de fluxo contínuo operado no modo batelada	72
4.5	Efeito da adsorção dos materiais óxidos	74
4.6	Efeito da fotólise dos corantes.....	75
4.7	Reações fotocatalíticas e modelagem matemática dos sistemas	75
4.7.1	Modelo Matemático do reator batelada: Balanço material no catalisador ZnO e no líquido.....	76
4.7.2	Cálculo do desvio absoluto médio para obtenção dos parâmetros dos modelos matemáticos.....	77
4.7.3	Planejamento fatorial para a degradação do corante RB 21 em efluente têxtil.....	78
4.7.4	Modelagem matemática e simulação do reator tubular	79
CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÕES COM OS MODELOS MATEMÁTICOS PARA OUTRAS VARIÁVEIS DOS SISTEMAS		83
5.1	Estudo de adsorção do corante RB 21 empregando aluminas porosas produzidas pelo método sol-gel com separação de fases	83
5.2	Fisissorção de N ₂ (ASAP) dos materiais óxidos à base de alumina.....	83
5.3	MEV dos materiais óxidos de alumina funcionalizados com Zn e Ti.....	85
5.4	Efeitos da adsorção e fotodegradação do corante RB 21 empregando materiais óxidos à base de aluminas	85
5.5	Conclusões parciais sobre os materiais sintetizados à base de alumina.....	87
5.6	Óxido de zinco aplicado na degradação de moléculas orgânicas.....	88
5.7	Fotocatálise em reator batelada para a degradação do corante RB 21 e modelagem matemática.....	90
5.8	Conclusões Parciais Sobre alguns materiais e a aplicação do Reator Batelada.....	99
5.9	Planejamento fatorial para a degradação do corante RB 21 presente no efluente industrial.....	100
5.10	Tratamento de corantes têxteis em seus respectivos efluentes industriais empregando fotorreator tubular, operado no modo batelada	103

5.11	FTIR e COT: Análise de grupos químicos na superfície do catalisador e composição do carbono após uso em processo fotocatalítico	105
5.12	Modelagem e simulação da fotodegradação de corantes em efluentes utilizando nanopartículas de ZnO.....	107
5.13	Conclusões parciais sobre a degradação de efluentes e modelagem matemática do sistema proposto	113
CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES FUTURAS		115
6.1	Conclusões gerais	115
6.1.1	Reator Batelada.....	115
6.1.2	Reator Tubular Operado no modo Batelada	116
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		118
APÊNDICE		132

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Emprego de tecnologias alternativas no tratamento de efluentes têxteis

A indústria de transformação tem representado um entrave aos ecossistemas aquáticos em diversas regiões no mundo. Em países em desenvolvimento como o Brasil a economia depende fortemente do setor têxtil, e o aumento desta atividade industrial está associado a grandes problemas ambientais, uma vez que os efluentes têxteis são de enorme complexidade química devido ao grande número de operações unitárias necessárias (BORRELY *et al.*, 2019, AMARAL *et al.*, 2018).

Existem vários métodos convencionais para o tratamento de efluentes têxteis, que são considerados caros e de difícil manutenção e vem sendo aprimorados para aplicações industriais, como sistemas biológicos (DAS *et al.*, 2017), membranas (HASSAN *et al.*, 2018), filtração (HAN *et al.*, 2017, JIANG *et al.*, 2018, AHMADI *et al.*, 2018) e tratamento físico-químico (NG *et al.*, 2017, AL-GHOUTI *et al.*, 2003, BRIK *et al.*, 2004, SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001) e até mesmo a combinação de vários métodos (HOLKAR *et al.*, 2016). Alguns desses, como a floculação e a decantação apresentam baixa eficiência na remoção de corantes segundo a literatura (FRANCO, 2010), sendo indicados apenas em uma etapa de pré-tratamento. Por outro lado, pesquisas tem apontado que o emprego do tratamento por feixe de fotoelétrons via arco voltaico como fonte geradora de feixes de radiação ionizante são alternativas interessantes (MORAIS, 2015). A utilização de materiais com propriedades fotocatalíticas e agentes químicos (catálise homogênea) em processos de oxidação avançados (POAs) (LI *et al.*, 2019b, MEMON *et al.*, 2018, TAGHIZADEH *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2019c, ROSA *et al.*, 2015) sugerem o mesmo caminho.

O emprego de POAs aliados à catálise heterogênea apresenta-se como uma saída interessante para o tratamento de águas residuárias de processos têxteis. Isso porque esses materiais apresentam propriedades fotocatalíticas e podem ser obtidos por meio de tecnologias de baixo custo, e investigados em sistemas reacionais (WANG *et al.*, 2019, EL-BINDARY *et al.*, 2019, SEONG *et al.*, 2019, LIU *et al.*, 2018). Os óxidos de Zn, Ti, Ag, Pd, Bi, Mo, W, V e Sn são amplamente utilizados em combinação com outros óxidos metálicos em aplicações fotocatalíticas (WANG *et al.*, 2019, LI *et al.*, 2019a, LI *et al.*, 2019b, ARAMENDÍA *et al.*, 2008, YANG *et al.*, 2019, ZHANG *et al.*, 2019). Estudos demonstraram ainda que o óxido de zinco (ZnO) é o catalisador mais eficaz e adequado para a degradação de RB 19, RO 4 e RB 5

em comparação com catalisadores de TiO_2 , SnO_2 e ZnS (KANSAL *et al.*, 2009, LIZAMA *et al.*, 2002, DANESHVAR *et al.*, 2003).

1.2 Análise tecnológica de materiais e as possíveis contribuições deste trabalho

A busca pelo uso racional dos recursos hídricos e energéticos são preocupações rotineiras de engenheiros que trabalham no desenvolvimento e concepção de sistemas e materiais mais eficientes para a indústria empregando métodos que possibilitem melhorias. Dessa forma, a Tabela 1 mostra alguns catalisadores baseados em ZnO investigados por diversos autores e usados em processos fotocatalíticos para a degradação de corantes têxteis. Esta tabela reporta os tipos de catalisadores (Cat.), as suas concentrações (m_s), as concentrações iniciais de corantes (C_0), o tempo de reação (t), a potência da fonte (Pot.), o comprimento de onda (λ) das fontes de radiação e o rendimento máximo da degradação (Máx. Deg.) alcançado para cada contribuição científica referenciada.

A deposição de pequenas quantidades de metais, tais como paládio, prata, cobre, cobalto e outros na superfície/estrutura do ZnO podem viabilizar melhorias nas propriedades catalíticas (SEONG *et al.*, 2019, EL-BINDARY *et al.*, 2019, ARAMENDÍA *et al.*, 2008). Existem diversas contribuições científicas consideráveis para o estudo da degradação fotocatalítica de poluentes puros (CALZADA *et al.*, 2019, MOHAGHEGH *et al.*, 2015, KANSAL *et al.*, 2009, DAVAR *et al.*, 2015). No entanto, um levantamento da literatura até o momento não revelou trabalhos sobre a degradação de poluentes em efluentes utilizando catálise heterogênea, por consequência da complexidade das águas residuárias e a possibilidade de desativação/não estabilidade dos catalisadores (ROSA *et al.*, 2019). Além disso, este trabalho de doutorado se propõe a modelar matematicamente os diferentes sistemas fotocatalíticos empregando as características do catalisador com melhor desempenho experimental, através de uma pesquisa exploratória, visando propor as possíveis melhorias de outras variáveis não estudadas experimentalmente.

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros físicos em sistemas fotocatalíticos para diferentes publicações.

Corantes	Cat.	m_s (kg/m ³)	C_0 (kg/m ³)	t (min)	Pot. (W)	λ (nm)	Máx. Deg. (%)	Referências
MO	PG-ZnO	0.50	0.013	150	-	Luz solar	100	(WANG <i>et al.</i> , 2019)
Paracetamol	Nd-V-ZnO	1.0	0.01	150	500	> 400	69.7	(ALAM <i>et al.</i> , 2019)
RBB	Co-ZnO	1.0	0.02	120	130(*)	320-400	91.4	(TANJI <i>et al.</i> , 2019)
MG	Cu-ZnO	0.40	0.03	80	58	> 400	88.7	(MODWI <i>et al.</i> , 2019)
AY 99	Ag-ZnO	0.60	0.03	60	-	280–100	92.6	(EL-BINDARY <i>et al.</i> , 2019)
Blue-199	Ct-ZnO	0.33	0.05	90	-	250-700	43.8	(ALI <i>et al.</i> , 2018)
MB	ZnO	0.50	0.01	80	30	400	90	(YU <i>et al.</i> , 2019)
RB 19	ZnO	0.8	0.05	25	125	>254	90	(LIZAMA <i>et al.</i> , 2002)
RB 21	ZnO	0.667	0.2	270	400	250	90	(DAVAR <i>et al.</i> , 2015)
MO	ZnO	0.6	0.04	240	250	250	80.3	(WANG <i>et al.</i> , 2019)

* Unidades em W/m².

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos gerais

O principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo na remoção de coloração de efluentes advindos do processamento da indústria têxtil. Para tal pretende-se:

-Aplicar diferentes catalisadores no processo de oxidação avançada via fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes, em três tipos diferentes de efluentes contendo os seguintes corantes: *C.I. Reactive Blue 21* (RB 21), *CI. Reactive Blue 19* (RB 19), e o *C.I. Reactive Yellow 145* (RY 145), além de outros compostos orgânicos oriundos do processamento têxtil. Esses agentes de coloração são largamente utilizados na indústria têxtil, e por isso neste trabalho foi empregada a fotocatalise como uma alternativa na degradação de matéria orgânica e remoção de coloração dos efluentes gerados pelo processamento têxtil de tingimento.

-Validar os resultados experimentais com modelos matemáticos baseados em balanços de massa nas fases líquida e sólida, afim de obter-se modelos matemáticos para a previsão de outras possíveis variáveis do processo fotocatalítico visando a economia de tempo e material empregados com os experimentos.

1.3.2 Objetivos específicos

-Efetuar três tingimentos distintos em fibras de algodão empregando os corantes: RB 21, RB 19, e o RY 145, visando obter os efluentes idênticos aos do processamento têxtil.

-Sintetizar catalisadores à base de ZnO para investigar a funcionalidade desses materiais na remoção da coloração de águas contaminadas por corantes através da adsorção e fotocatalise, respeitando os efeitos de fotólise.

-Empregar diferentes montagens de meio reacional, explorando as características de diferentes materiais sintetizados no laboratório.

-Explorar as melhores condições para o tratamento dos corantes RB 19, RB 21 e RY 145 em efluentes, através de uma investigação prévia na degradação do corante complexo RB 21, empregando diferentes catalisadores e aplicar as melhores condições de tratamento para corantes em efluentes.

-Realizar um estudo comparativo de modelagem matemática, validando com os resultados experimentais de acordo com a configuração do sistema reacional montado para o tratamento dos efluentes.

1.4 Organização do trabalho

O conteúdo desta tese está dividido entre os capítulos da seguinte forma:

Capítulo 2: Será abordado o uso das águas na indústria, com enfoque no setor têxtil e todo o processo envolvendo os corantes, substratos e suas classificações, bem como os meios de aplicação e tratamentos.

Capítulo 3: Serão abordadas as metodologias empregadas para as sínteses e caracterização dos catalisadores.

Capítulo 4: Traz as montagens dos reatores fotocatalíticos empregados para a degradação dos corantes puros e nos seus respectivos efluentes, bem como os materiais, métodos e equipamentos empregados na geração dos efluentes. Complementarmente, traz a modelagem matemática empregada para a simulação das variáveis dos sistemas estudados no tratamento fotoquímico de poluentes usando nanopartículas de catalisadores baseados em óxido de zinco.

Capítulo 5: Traz os resultados experimentais obtidos para cada etapa do trabalho, bem como as comparações com as análises de sensibilidade obtidas pelos modelos matemáticos para outras variáveis dos sistemas e as conclusões parciais.

Capítulo 6: Explicita as conclusões gerais da tese e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO II
REVISÃO DE LITERATURA

CAPITULO II: REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Retiradas de água para o uso industrial no Brasil

Muitas atividades industriais necessitam da captação de grandes volumes de água para a manutenção de suas operações, e posteriormente se faz necessário o tratamento do efluente antes de dispô-lo em corpos d'água. Desta forma é necessário o monitoramento das atividades industriais para a realização de estudos técnicos visando comparar diferentes tecnologias alternativas, as vantagens e desvantagens de cada uma, bem como a sua importância para o desenvolvimento sustentável (ROSA, 2013, BORRELY *et al.*, 2016). Em busca desses objetivos, pesquisadores trabalham no desenvolvimento de novas metodologias de recuperação de efluentes de forma a minimizar os impactos ambientais sobre os lançamentos de águas de processo em corpos d'água, e em concordância com a legislação ambiental (HESSEL *et al.*, 2007).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE-2015) para cada R\$ 1,00 gerado pela economia nacional tem-se um consumo médio de 6 L de água, e entre os anos de 2013-2015 o custeio médio do volume de água distribuída no Brasil foi de R\$ 2,49/m³. Além disso, devido ao elevado custo no tratamento da água de processamento industrial e a sua importância na economia, fazem-se necessárias melhorias tecnológicas que facilitem a sua recuperação visando a redução da vazão de retiradas dos rios, causando menor impacto ao consumo humano.

O Brasil passou por uma grande retração do setor industrial entre os anos de 2015-2016, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT- 2017) este setor apresentando queda de 20 % em 2015. Voltando a mostrar força e retomada no crescimento no ano de 2017, quando foram investidos cerca de R\$ 1,9 milhões, houve uma geração de 3,5 mil postos de trabalho, o que corresponde a 1,48 milhões de pessoas empregadas, e representa uma grande válvula de escape para a economia. Por outro lado, o aumento de produção causa um incremento na vazão de retiradas de águas dos rios, gerando impactos ambientais indesejáveis.

A concentração das indústrias em determinadas regiões do país tem chamado atenção, como mostra a Figura 1, por grandes vazões de retiradas de água muito próximas a grandes centros urbanos, podendo comprometer o abastecimento de residências. De acordo com a Figura 1 as regiões sul, sudeste e centro-oeste detêm grande concentração de indústrias

responsáveis pelas maiores vazões de retirada de água. Desta forma, os maiores desafios dos pesquisadores e das futuras gerações é a busca e concepção de tecnologias mais eficientes capazes de gerar menores impactos ambientais.

Figura 1 - Mapa das retiradas de água para uso em indústria.



Fonte: Agência Nacional de águas (2015).

2.2 Setor têxtil e o consumo de água

Segundo a ABIT, o setor têxtil representa para o Brasil a segunda maior fonte de empregos na indústria de transformação, onde estão envolvidos cerca de 1,6 milhões de funcionários responsáveis pela 5ª colocação do país no ranking mundial na produção têxtil (ABIT - 2016). Existe, no entanto uma grande dificuldade em alavancar ainda mais este setor em virtude de falta de tecnologias que minimizem o consumo de água de processamento, ou que aumentem a eficiência na recuperação dos efluentes gerados.

Tendo em vista as exigências dos órgãos ambientais fiscalizadores é sabido que as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 e 430 classificam as águas de acordo com enquadramentos específicos de qualidade da água e versão sobre padrões de enquadramento de corpos d'água após os lançamentos - explicita que qualquer tipo de atividade industrial só poderá realizar o lançamento em corpos d'água, com águas que possuam as mesmas ou classificação superior em relação àquela do ponto de captação.

De acordo com a agência nacional de água (ANA, 2018), as bacias do rio Tietê na cidade de São Paulo e região hidrográfica do Paraná representam juntas 45% da vazão de retiradas de água para uso industrial no Brasil. Sabemos que os rios desta região sofrem grandes impactos devido aos despejos de diversos efluentes, causando insuficiência de oxigênio para a manutenção de vidas aquáticas e prejuízos à qualidade de vida das populações mais próximas.

O setor têxtil é uma das principais preocupações ambientais, sobretudo nos grandes centros urbanos. Neste setor, para a produção de uma ton. de fio de algodão, são requeridos aproximadamente 10 m³ de água, e para o processamento de 1500-2000 kg/dia de fio, a quantidade do volume de efluente gerado está entre 100-200 m³/dia (RANGANATHAN *et al.*, 2007, ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008). No setor têxtil, estes elevados volumes de água se transformam em efluentes carregados com corantes, solventes, sais, detergentes, surfactantes e outros agentes poluidores, responsáveis pelas mudanças na qualidade da água residual do processo.

A alteração na coloração é causada majoritariamente pelos corantes e secundariamente pelos auxiliares de tingimento. A combinação destes compostos em água representam grandes impactos na redução da atividade fotossintética, isso porque a concentração de oxigênio dissolvido na água é muito sensível a diversos fatores, tais como a concentração de matéria orgânica, teor de sólidos solúveis, temperatura, pH, concentração de nutrientes, dentre outros que podem ocasionar prejuízos à vida aquática (VON SPERLING, 1996, LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016, HESSEL *et al.*, 2007).

2.3 Corantes

A descoberta de pigmentos naturais com as características de tingir superfícies é uma técnica empregada a milhares de anos antes de Cristo. De acordo com Splitstoser *et al.*, (2016) pesquisas arqueológicas indicaram que há 6000 anos atrás na costa norte do Peru, foram empregados pelos povos pré-hispânicos tecido de algodão com pigmento azul, o qual foi

identificado como um corante “*indigo*”¹, tornando-se o uso mais antigo de índigo no mundo, obtido da extração de uma espécie vegetal nativa da América do Sul (*Indigofera spp.*) (SPLITSTOSER *et al.*, 2016).

Já os corantes sintéticos surgiram apenas no século XIX, descoberta do cientista inglês William H. Perkin (1856) através do isolamento da mauveína ou púrpura de anilina, um corante que representou um marco para a indústria de corantes sintéticos (MAHAPATRA, 2016). Antes deste conhecimento, os corantes utilizados para tingir tecidos eram produtos muito custosos, além disso perdiam facilmente as tonalidades pela ação solar e por repetidas lavagens, algo que foi melhorado com a incorporação do conhecimento e tecnologia (ROSA, 2013). No Brasil, a maioria dos métodos de tingimento de tecidos empregando os corantes sintéticos demandam grandes volumes de água para o processo, e o aumento destas atividades vem se tornando um grande problema para o setor têxtil, bem como para as empresas produtoras de corantes, que se veem mais preocupadas com os processos de recuperação dos efluentes gerados junto com os corantes residuais do processamento.

Segundo a “*Society of Dyes and Colorists*”² (SDC), os corantes são definidos como substâncias orgânicas, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz, geralmente solúveis em água e ao passarem por um processo de aplicação são capazes de se fixarem por absorção, retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes, destruindo na maioria das vezes a estrutura cristalina do suporte fixador (MAHAPATRA, 2016).

O sistema internacional “*Colour Index*” (C.I.) pertence a plataforma da “SDC” que classifica todos os corantes empregados não apenas no setor têxtil, visando evitar possíveis conflitos de informações nos diferentes setores da indústria. Este sistema classifica os corantes do setor têxtil como: Reativos, Diretos, Ácidos, Dispersos, Azóicos, Básicos, Vat (algumas vezes denominados: “a Tina” ou “a Cuba”), e de Enxofre. A Tabela 2 mostra os substratos, métodos de aplicação, e estruturas química predominantes para cada classe de corante.

¹ Corantes “*indigos*” apresentam a estrutura orgânica “Anil”, a partir da qual se constituem diversos tons de azul, que podem ser extraídos de diversas plantas do gênero *Indigofera* pertencente a espécie *Indigofera tinctoria L.*

² A “*Society of Dyes and Colorists*” é uma organização internacional sediada na Inglaterra Reino Unido, responsável por publicações e a classificações dos corantes denominada “*Colour Index*”.

Tabela 2 - Classificação dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais.

Tipos	Principais Substratos	Método de Aplicação	Estruturas Predominantes
Ácido	nylon, lã, papel, tintas e couro	banhos de neutro à ácidos	Azo, Antraquinona, Trifenilmetano, Azina, Xanteno, Nitro e Nitroso
Azóicos	algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster	tingimento com sal diazônio estabilizante	heteroátomos de nitrogênio formando duplas ligações entre si na estrutura
Básico	nylon modificado, poliéster e tintas	aplicados em banhos ácidos	Cianina, Hemicianina, Diazahemicianina, Difenilmetano, Driarilmetano, Azo, Xanteno Acridina, Oxazina e Antraquinona
Direto	algodão, rayon, papel, nylon e couro	banhos de pH neutro a ligeiramente alcalinos	Azo, Ftalocianina, Estilbeno e Oxazina
Disperso	poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos	dispersos em meio aquoso, obtidos por efeitos térmicos e pressão	Azo, Antraquinona, Estireno, Nitro, e Benzodifuranona
Sulfúrico	algodão e rayon	substrato aromático coberto com Na ₂ S é re-oxidado para conter produtos de enxofre insolúveis sobre a fibra	estruturas indeterminadas
Vat	algodão, rayon, lã	quando os corantes são insolúveis em água, serão solubilizados reduzindo com NaHSO ₃ e então expulso para a fibra e re-oxidado	Antraquinona e Anil
Reativo	algodão, lã, silk, e nylon	sítios reativos do corante reagem com grupo funcionais sobre as fibras, formando ligações covalentes sob influência de calor e pH	Azo, Antraquinona, Ftalocianina e Oxazina

Fonte: (SHARMA, 2015).

Os corantes Ácidos são denominados aniônicos pela presença de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou carboxílicos ($-\text{COOH}$) em suas moléculas. A afinidade fibra-corante é resultado das ligações iônicas entre os grupos sulfônicos (corante) e das aminas presente nas fibras (BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016).

Os corantes Básicos são catiônicos e possuem baixa solubilidade em água. As ligações químicas responsáveis pela fixação das moléculas de corante na fibra são de natureza iônicas (BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016).

Os corantes Azóicos são compostos pela combinação de dois grupos químicos diferentes, contendo moléculas de nitrogênio formando dupla ligação covalente entre si ($-\text{N}=\text{N}-$), sem a presença de grupos sulfônicos, são capazes de reagirem após serem aplicados em etapas distintas e formarem um pigmento luminoso e insolúvel dentro da fibra, sendo aplicados mais especificamente em substratos de algodão (GUARATINI e ZANONI, 2000, MAHAPATRA, 2016, SHARMA, 2015).

Os corantes Diretos possuem grupamentos aniônicos, o que facilita a retenção do corante via forças de van de Waals, e pela formação de ligações de hidrogênio respectivamente na fibra. São geralmente empregados em substratos como algodão-lã ou algodão e combinações (Guaratini e ZANONI, 2000, MAHAPATRA, 2016, SHARMA, 2015).

Os corantes Dispersos são insolúveis em água devido ao caráter não iônico e apresentam afinidade química com fibras hidrofóbicas como acetato de celulose, poliéster, triacetato e em alguns casos com poliamida e acrílicas (GUARATINI e ZANONI, 2000, BASTIAN e ROCCO, 2009).

Os corantes Vat em sua maioria pertencem aos grupos dos indigóides e os antraquinônicos, marcados pela presença dos grupamentos cetônicos ($>\text{C}=\text{O}$), insolúveis em água. A solubilização pode ser obtida, “transformando” estes grupos cetônicos em grupos “Leuco” ($>\text{C}-\text{OH}$) via redução alcalina, desta forma o corante passará a ter afinidade química com a fibra celulósica (GUARATINI e ZANONI, 2000, BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016).

Os corantes à base de Enxofre são caracterizados pela presença de macromoléculas com pontes dissulfídicas ($-\text{S}-\text{S}-$) insolúveis em água. A aplicação destes corantes se assemelha aos do tipo “Vat”, sendo necessária a redução química para que este corante adquira afinidade

com as fibras celulósicas a serem fixadas (BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016, SHARMA, 2015).

Os corantes Reativos recebem diversas subclassificações de acordo com as estruturas químicas em suas moléculas, sendo as principais: Azo, Antraquinona, Ftalocianina, Oxazina e Básico (GUARATINI e ZANONI, 2000, BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016). Estes grupos químicos determinam as características de cor de cada corante resultante das interações/ligações químicas que se estabelecem entre a superfície dos substratos e os grupos cromóforos dos corantes (BASTIAN e ROCCO, 2009, MAHAPATRA, 2016, SHARMA, 2015).

Os corantes e os substratos mais empregados no mercado são os Reativos e o algodão respectivamente, o mesmo vale para os grupos cromóforos: Azo, Antraquinona e Ftalocianina presentes na estrutura química dos corantes (MAHAPATRA; SHARMA; ROSA, 2016, 2015, 2013).

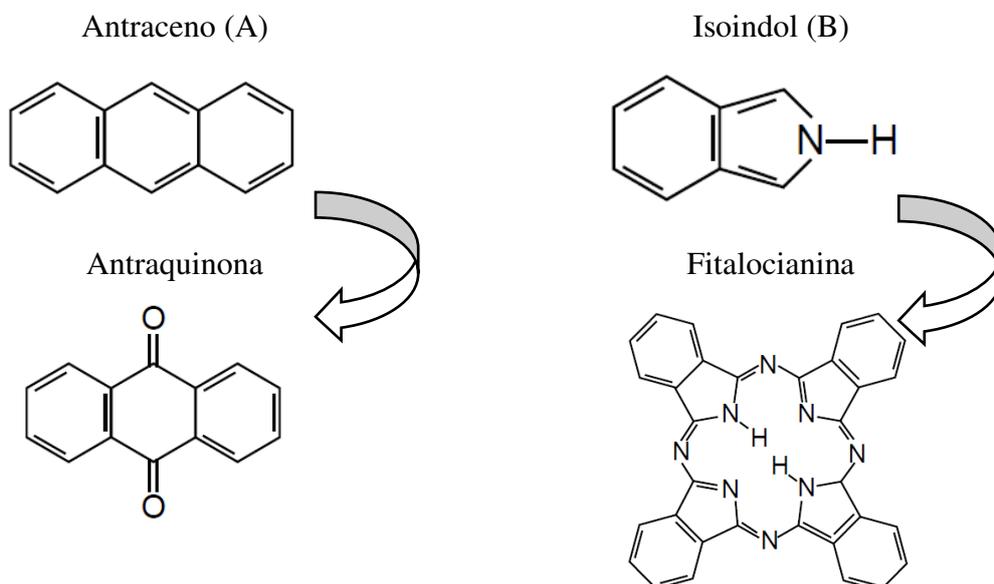
De acordo com “SDC” duas definições importantes empregadas na teoria da cor e do tingimento para caracterizar o produto químico e as estruturas de corantes são “substantividade” e “afinidade”. Esta última é uma expressão quantitativa da primeira, consiste na diferença entre o potencial químico de um corante (em seu estado padrão) na fibra e no banho de corante. A substantividade pode ser definida como a atração entre um substrato e um corante ou outra substância sob condições precisas de teste, pelas quais o corante é seletivamente extraído do meio de aplicação pelo substrato.

As mudanças na estrutura das moléculas de corantes podem alterar o comprimento de onda da luz visível absorvida, conseqüentemente modificando a cor dos compostos visíveis ao olho humano. A grande maioria desses compostos orgânicos coloridos contém duas parcelas essenciais que os caracterizam. A primeira pode ser um anel aril, ou um anel benzeno com um substituinte. Podendo ocorrer sistemas de anéis fundidos em uma única estrutura, como os casos do naftaleno (dois) ou antraceno (três). Este último é a estrutura basilar formadora da Antraquinona, Figura 2A, analogamente, podem ser formados o grupo Ftalocianina pela condensação de anéis Isoindol de acordo com a Figura 2B (MAHAPATRA, 2016).

A segunda parcela essencial na caracterização desses compostos são exatamente os tipos de ligações químicas existentes nas ramificações laterais dos grupos citados anteriormente, contendo um extenso sistema conjugado de duplas ligações com insaturações,

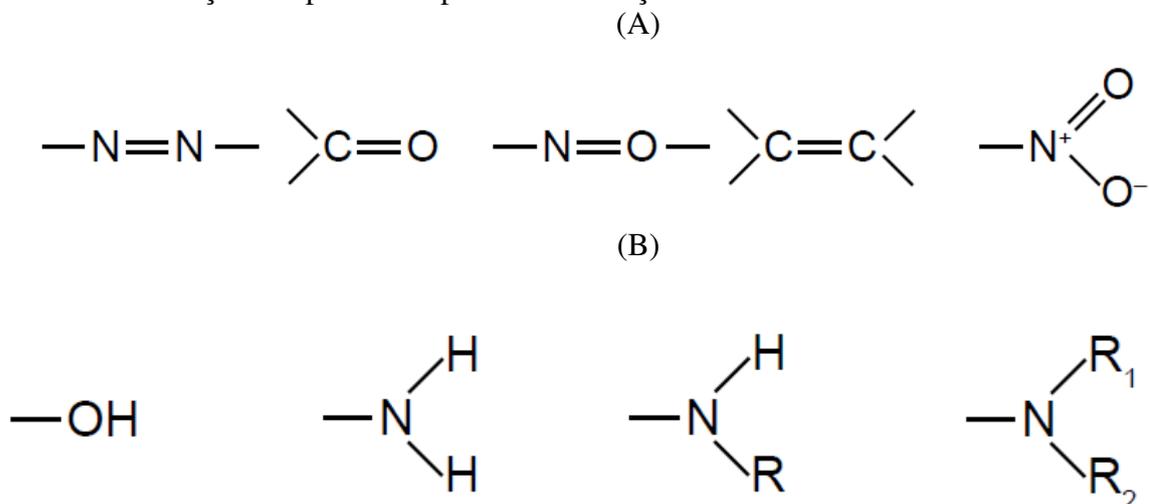
denominadas cromóforos, responsáveis pela coloração características, de acordo com a Figura 3A. Analogamente as intensidades de algumas cores podem ser intensificadas nas moléculas do corante pela adição de substituintes contendo pares de elétrons isolados no anel aril, Figura 3B (MAHAPATRA, 2016).

Figura 2 - Formação dos grupos Atraquinona e Fitalocianina.



Fonte: Adaptada de Mahapatra (2016).

Figura 3 - (A) Ramificações responsáveis pela formação de cores características, (B) Ramificações responsáveis pela intensificação das cores.



Fonte: Adaptada de Mahapatra (2016).

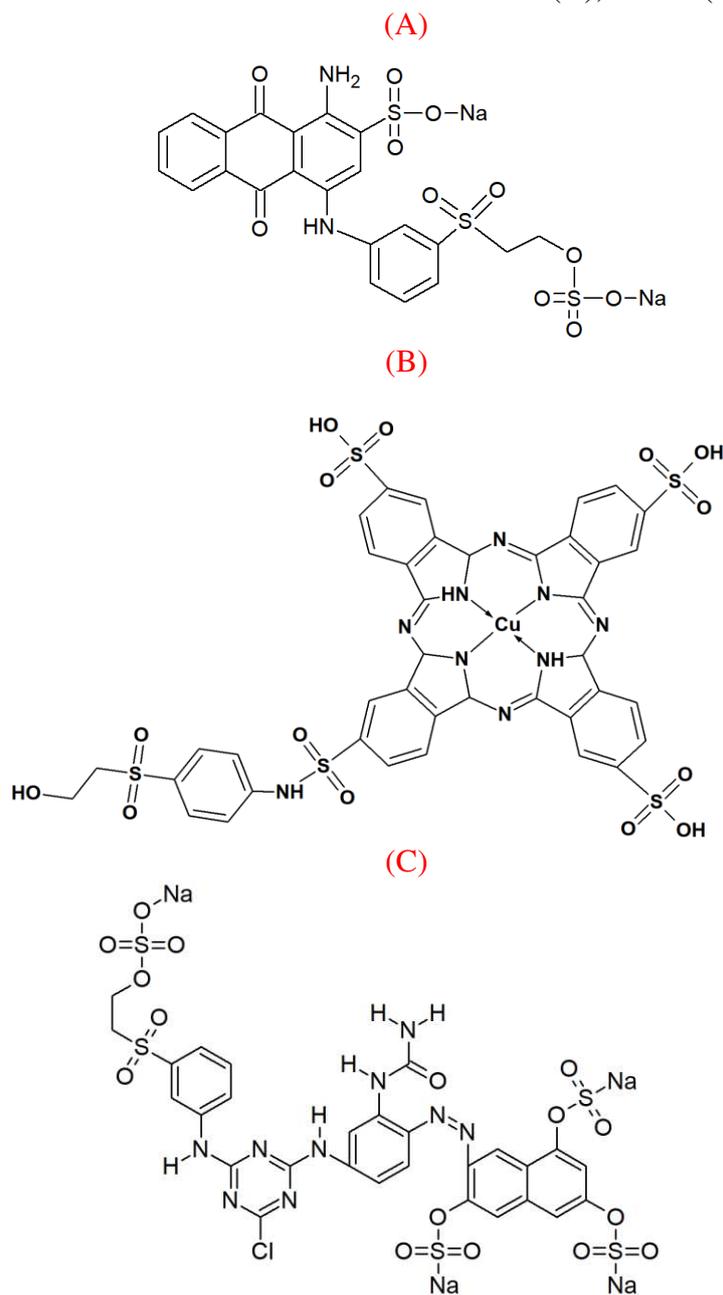
De acordo com Mahapatra (2016) alguns corantes podem ter sua solubilidade em água alterada pela presença de alguns ácidos ou seus respectivos sais, como: sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SO}_3^-$), carboxílico ($-\text{COOH}/-\text{COO}^-\text{Na}^+$) ou em forma de sais de sódio ($-\text{Na}^+$). Assim, a principal preocupação da indústria de corantes é desenvolver produtos que tenham elevada e uniforme reatividade com os substratos (objeto que se deseja colorir).

As principais empresas do setor têxtil como a ARCHROMA e GOLDEN TECHNOLOGY tem produzido em sua maior escala os corantes Reativos, os quais representam mais da metade da produção dos demais corantes, como mostra a Tabela 3. As moléculas dos corantes RB 19, RB 21 e RY 145 estudados neste trabalho apresentam uma variada combinação de grupamentos químicos tendo a base química de compostos quinônicos (RB 19 e RY 145) e Ftalocianina (RB 21) como mostrado na Figura 4.

Tabela 3 - Produção de corantes de duas grandes empresas do setor.

Clariant (2010) ^a		Golden (2018) ^b	
Tipos	Quantidade	Tipos	Quantidade
Reativos	54,35 %	Reativos	75 %
Vat	21,74 %	Dispersos	20 %
Dispersos	13,04 %	Outros	5 %
Ácidos	6,52 %	-	-
Diretos	4,35 %	-	-

Fonte: (ROSA, 2013)^a, contato com a empresa^b.

Figura 4 - Estrutura molecular dos corantes: RB 19 (A), RB 21 (B) e RY 145 (C).

Fonte: Elaborado pelo autor.

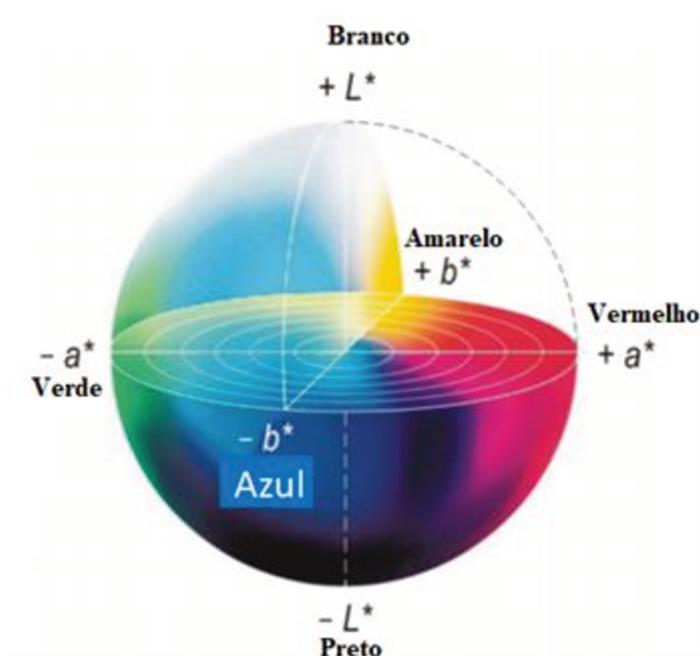
2.4 Sistema CIELab

A padronização dos agentes químicos empregados no setor têxtil é necessária para facilitar a identificação das possíveis variáveis do processo produtivo, bem como as características como a cor do produto final. Desta forma, o sistema CIELab é uma ferramenta muito útil e prática para a avaliação colorística baseada em dados obtidos a partir de espectrofotometria visível, a partir do iluminante D65 e a Reflectância (R) (GUN e TIBER,

2011). Este método é baseado na determinação dos desvios (Δ) de Luminosidade (L^*) e de e Cromaticidade (a^* e b^*), como pode ser identificado na Figura 5, e permite calcular os valores da intensidade tintorial (K/S), através da equação de Kubelka-Munk (1.1) (SABIR e YEŞIL, 2011, GUN e TIBER, 2011, SILVA *et al.*, 2012).

$$K/S = (1-R)^2/(2R) \quad (1.1)$$

Figura 5 - Sistema CIELab de espaço de cores.



Fonte: adaptado de (MINOLTA, 2018).

2.5 Auxiliares de Tingimento

O processo de tingimento têxtil apresenta diversas variáveis em função das características específicas dos corantes e os seus substratos, bem como o produto final em que se deseja obter. Além das características de substratos, tipos de corantes e método de aplicação mostradas na Tabela 2 (Seção 2.3), existem outros fatores preliminares e posteriores ao tratamento das malhas e do meio ao qual o substrato é colocado para a fixação do corante como mostra a Tabela 4 (ROSA, 2013, MORAIS, 2015).

Durante o processamento têxtil, a etapa preliminar do alvejamento é extremamente importante para a remoção de diversas impurezas da superfície das fibras, tais como óleos, graxas e resíduos remanescentes das máquinas de confecções (ROSA, 2013). Neste processo podem ser empregados: o hipoclorito de sódio, clorito de sódio, hidrossulfito de sódio ou peróxido de hidrogênio como agentes químicos para o branqueamento das fibras. Esta etapa viabiliza, o processo de tingimento, possibilitando que as fibras estejam plenamente disponíveis para o contato com os corantes (SALEM, 2010, ROSA, 2013).

Tabela 4 - Principais agentes químicos presentes no tingimento têxtil e suas funcionalidades.

Substâncias	Finalidade
Detergente não iônico	Umectação e emulsão do óleo natural da fibra
Sequestrante	Complexar íons metálicos e atua também como dispersante
Metassilicato de sódio	Estabilizador de peróxido
Hidróxido de sódio	Aumento do pH, saponificação do óleo
Peróxido de hidrogênio	Alvejamento (branqueamento das fibras)
Ácido sulfúrico	Diminuição do pH
Catalase	Remoção residual do peróxido
Cloreto de sódio	Minimizar a repulsão entre o corante e a fibra
Carbonato de sódio	Ionização dos grupos hidroxilas
Corantes	Coloração do tecido

Fonte: (ROSA, 2013, MORAIS, 2015).

A escolha adequada dos agentes auxiliares de tingimento vai depender das condições de tempo, temperatura, bem como o equipamento usado para realizar o tratamento têxtil (MAHAPATRA, 2016). Em geral, os principais agentes químicos empregados no tingimento têxtil estão aproximadamente alinhados com a Tabela 4, a qual explica a finalidade

de cada agente químico, entretanto a composição e condições de processo irão direcionar a metodologia a ser empregada (MORAIS, 2015).

De acordo com (ROSA *et al.*, 2019), Tabela 5, a realização de tingimentos das fibras de: algodão, poliamida, e poliéster com diferentes corantes, bem como suas respectivas condições de tempo e temperatura, (Figura 6) são processos peculiares de cada tipo de produto que se deseja obter ao final do processo.

Geralmente os corantes de menor reatividade perante aos substratos, seja pela existência de algum impedimento espacial de grupos pouco reativos nas moléculas dos corantes, ou pela barreira química imposta ao meio reacional, como por exemplo a grande cristalinidade das fibras, farão com que a mobilidade das moléculas de corante fique prejudicada.

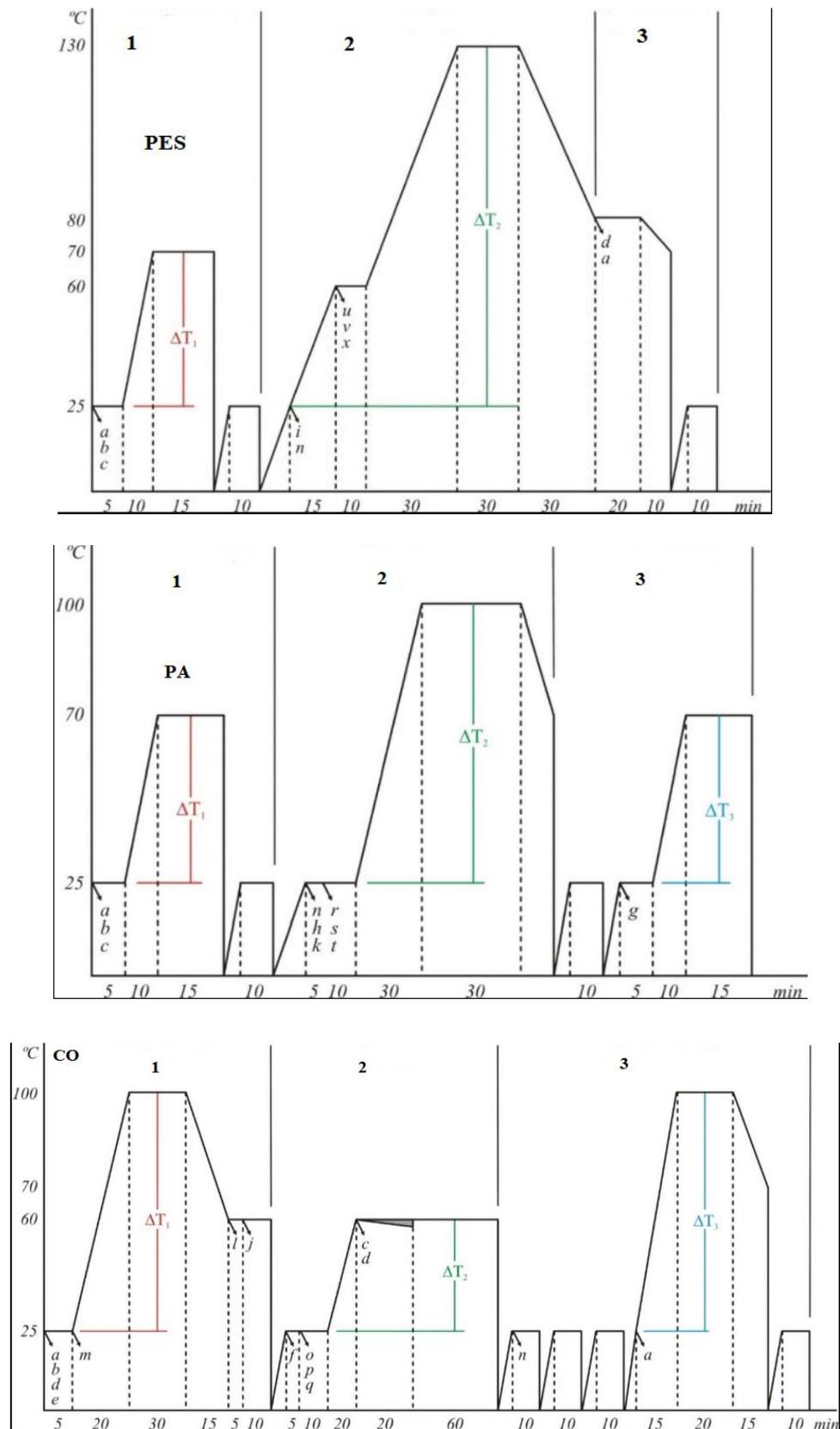
Em virtude das características heterogêneas dos tecidos que compõem o algodão, fibras longas e de grande cristalinidade passando por acabamento sistemático em máquinas de confecção, podem conter diversas impurezas na sua superfície acabada. Para este caso (algodão) foi necessário maior temperatura e tempo de contato durante as etapas de alvejamento para promover o branqueamento e maciez do tecido, eliminando o cascame, bem como na lavagem para a remoção de corantes hidrolisados (SHARMA, 2015). Já as fibras de poliéster e poliamida não necessitam de alvejamento tão intensos como no algodão e analogamente precisam de poucas lavagens final de acabamento, pois não possuem corantes hidrolizados neste meio a serem removidos (MAHAPATRA, 2016, ROSA, 2013, THOMSEN, 1994, NECHWATAL *et al.*, 1999).

O que diferenciam as fibras de: algodão (CO), poliéster (PES) e poliamida (PA) são os grupos químicos formados ao longo da cadeia polimérica, como por exemplo as fibras de PA formam ligações iônicas com os corantes Reativos devido às extremidades nitrogenadas e carboxílicas, da cadeia polimérica, no CO e PES predominam as ligações de hidrogênio e forças de Vander-Walls (MAHAPATRA, ROSA, 2016, 2013).

Os tingimentos de fibras de CO com corantes Reativos pode variar de acordo com a composição de ácidos e álcalis empregada, o que dependerá diretamente do tipo de ligações químicas estabelecidas, mas em geral são empregados na indústria à temperatura de 60 °C. No tingimento de fibras de PA na temperatura $\Delta T_2=100$ °C, contribui para a maior fixação dos corantes. Já para as fibras de PES, visando evitar um tingimento localizado, é feito na temperatura de fervura $\Delta T_2=130$ °C, para diminuir a afinidade do corante com a fibra, ajudando

a manter um equilíbrio e distribuição igualizada de corante sobre a fibra. Estas fibras não possuem terminais capazes de realizar ligações químicas, ocorrendo somente acima da temperatura de transição vítrea, no qual as cadeias poliméricas começam a sofrer dilatação e rotação e como os corantes apresentam comportamento termoplástico, ou seja possuem afinidade com as fibras “plásticas”, no qual o PES faz parte, desta forma o corante se difunde pela fibra por uma zona amorfa, isto ocorre até que seja alcançado uma zona cristalina, quando o corante cessa sua difusão e se estabelece naquelas regiões difundidas. Desta forma, o poliéster não forma ligações iônicas ou covalentes com os corantes, o que ocorre são ligações de hidrogênio e forças de Van-Der-Walls.

Figura 6 - Ilustração do banho térmico para diferentes tipos de fibras.
 1: Pré-tratamento; 2: Tingimento; 3: Lavagem.



Fonte: (ROSA *et al.*, 2019).

Tabela 5 - Quantidades de produtos químicos e corantes de acordo com o tipo de fibra.

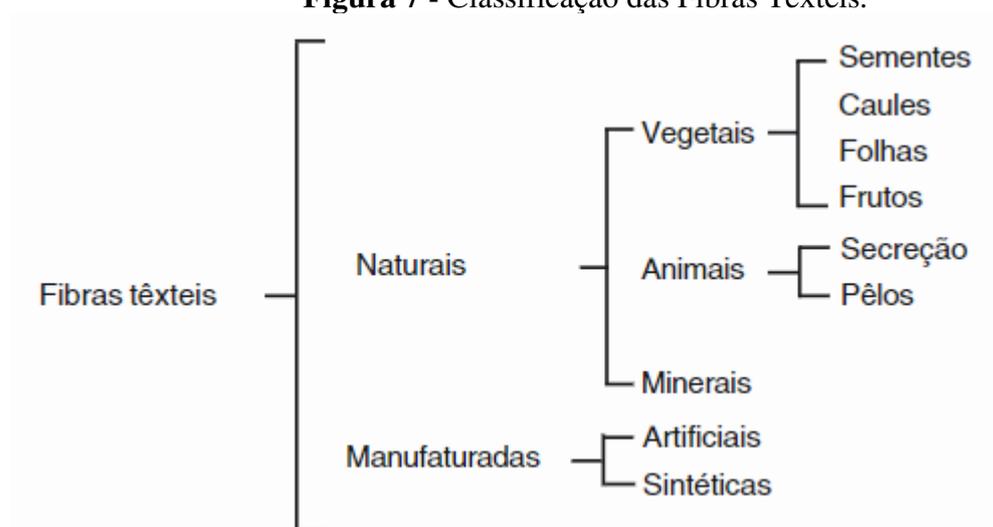
Agentes Químicos		PA	CO	PES
a	Sequestrante (g L ⁻¹)	1	1	1
b	Detergente não iônico	1	1	1
c	Carbonato de Sódio	0,5	5	0,5
d	Hidróxido de Sódio	-	1,4	1
e	Metassilicato de Sódio	-	0,5	-
f	Cloreto de Sódio	-	50	-
g	Agente fixador (mL L ⁻¹)	2	-	-
h	Sulfato de amônio	1	-	-
i	Dispersante	-	1	1
j	Enzima Catalase	-	0,5	-
k	Agente de Lavagem	1	-	-
l	Ácido Sulfúrico	-	0,14	-
m	Peróxido de Hidrogênio	-	2	-
n	Ácido Acético	0,3	0,5	0,5
o	RY 145 (% massa)	-	0,91	-
p	RR 239	-	1,22	-
q	RB 222	-	0,76	-
r	AO 67	0,66	-	-
s	AR 229	0,34	-	-
t	AB 113	0,22	-	-
u	DY 235	-	-	0,82
v	DR 73	-	-	0,78
x	DB 165	-	-	0,49

Fonte: (ROSA *et al.*, 2019).

2.6 Fibras têxteis e classificações

Conforme a NBR (norma brasileira regulamentadora) 12744 (1992), o termo “fibra” pode ser definido em sentido geral como matéria-prima na forma contínua (filamentos), podendo adquirir comprimentos de vários centímetros, ou descontínua (fibras isoladas), possuindo comprimento reduzido por causa das diferenças técnicas na produção. Esta norma classifica as fibras a partir da sua origem ou da sua constituição química, como ilustra o esquema da Figura 7.

Figura 7 - Classificação das Fibras Têxteis.



Fonte: ABNT 12744 - 1992.

As fibras naturais vegetais são compostas essencialmente por cadeias polimerizadas com monômeros de celulose, diferenciando-se umas das outras no tamanho e na organização estrutural, responsáveis pelos aspectos particulares de brilho e maciez (KLOCK, 2002). Além disso, as fibras obtidas de semente (algodão); caule (linho, rami, cânhamo, juta); de folhas (sisal, caroá, abacá); e obtidas de frutos (geralmente cascas) apresentam características bastante peculiares, tanto pela sua natureza, quanto pelo método de extração e purificação no processamento de cada matéria prima. As especificidades de cada fibra são muito importantes para as possíveis aplicações, como por exemplo a resistência ao álcali, ácidos, a possibilidade de serem atacadas por bactérias e se propagarem em forma de mofo, resistência a exposição da luz solar, e variações de temperatura. As aplicações de fibras têxteis são muito vastas, podem ser empregadas para produzir tecidos de usos domésticos, e industriais, tais como tapetes,

tecidos de cama, mesa e banho, lenços, cortinas, forros, cordas e cabos dentre outras (XIE *et al.*, 2008).

A NBR 12744 define fibras naturais animais, sendo aquelas oriundas no reino animal, os quais podem expelir/eliminar secreções, por exemplo a lã, a seda, o cashmere, e pelos. Já as fibras naturais minerais são classificadas pela norma como aquelas de origem mineral, por exemplo o caso do asbesto, usado na fabricação do amianto, obtidos a partir da mineralização de silicatos naturais.

Conforme a NBR 12744, as fibras manufaturadas artificiais são obtidas pelo processo de transformação química e/ou mecânica de moléculas ou macromoléculas naturais. Essas diferem das fibras manufaturadas sintéticas, que são obtidas a partir de moléculas e/ou macromoléculas sintetizadas por rotas químicas, que por sua vez se polimerizam para formar as fibras sintéticas propriamente ditas, como são os casos das poliamidas, os poliésteres, polipropilenos e polietilenos.

2.7 Geração de efluentes têxteis

A maior parte dos produtos químicos usados durante o tingimento são perdidos em suas respectivas águas de processos, desta maneira os efluentes obtidos por cada metodologia de corante-substrato e meio gerará subprodutos muito peculiares, podendo apresentar composições variadas dos agentes químicos responsáveis pela depreciação da qualidade da água (ROSA *et al.*, 2019).

Os efluentes gerados no setor têxtil contém resíduos que podem se acumular das três etapas mencionadas anteriormente (alveijamento, tingimento e lavagem). Desta forma, a complexidade química destes efluentes torna os métodos de tratamento difíceis e onerosos.

Grande parte da literatura considera que os corantes, empregados no processo de tingimento, são os maiores responsáveis pelo aumento da poluição presente nos efluentes, uma vez que estes são responsáveis pela mudança na aparência visual da água (ROSA 2013, ROSA *et al.*, 2015). Entretanto outras pesquisas têm mostrado que os auxiliares de tingimento residuais também possuem grande caráter poluidor, como os surfactantes, enzimas, detergente, peróxidos e outros, potencializando a redução de oxigênio dissolvido nas águas, afetando a viscosidade, tensão superficial, gerando espumas, e conseqüentemente aumentando a toxicidade (BORRELY *et al.*, 2019, ROSA *et al.*, 2019).

2.8 Tratamento de efluentes têxteis

Os resíduos químicos encontrados no efluente do processo de tintura da indústria têxtil apresentam em sua grande maioria muitos compostos orgânicos de difícil degradação como os Azo, Antraquinona, Ftalocianina e outros (YAZDANBAKHSI *et al.*, 2010, KHATAEE *et al.*, 2009, DEMIRBAS E NAS, 2009). Todos estes compostos químicos em contato com os corpos d'água são altamente carcinogênicos aos seres vivos podendo contaminar cursos de rios mesmo em pequenas concentrações, tanto pelo efeito bloqueador da luz solar, impedindo a fotossíntese de espécies subaquáticas, bem como pelo aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do meio, reduzindo a biodiversidade de fauna e flora de rios e mananciais (SANTOS e BOAVENTURA, 2015, RAYMUNDO *et al.*, 2010, OZMEN *et al.*, 2015, VON SPERLING, 1996). Desta forma, busca-se métodos alternativos e sustentáveis que facilitem a recuperação e o reuso destes efluentes, ou para a sua disposição em corpos d'água (ROSA *et al.*, 2015, MORAIS, 2015, NG *et al.*, 2017).

De acordo com a literatura (ROSA *et al.*, 2015) o consumo de água na recuperação de alguns efluentes do processo têxtil pode ser otimizado pelo reciclo e tratamento simultâneo em reatores fotocatalíticos, oferecendo ganho em economia de água no processo. Já outras literaturas (MORAIS, 2015) empregaram feixe de fotoelétrons em contato direto com o efluente diluído em água na remoção de cor e para algumas intensidades de radiação houve benefícios na remoção de toxicidade para alguns casos estudados.

Para a maioria dos métodos de tratamento de efluentes estudados a implantação industrial ainda apresenta empecilhos por serem tecnologias que ainda não apresentaram um custo energético mais acessível (BORRELY *et al.*, 2016, MORAIS, 2015, ROSA *et al.*, 2015). Desta forma o presente trabalho de doutorado visa acoplar tecnologias a materiais de baixo custo que maximizem a viabilidade econômica de aplicação na indústria, reduzindo consumo energético do processo. Estes materiais são em grande maioria cerâmicos porosos, que além de bons adsorventes podem ser funcionalizados com metais catalíticos (NG *et al.*, 2017, SALGADO e VALENTINI, 2015) que aceleram a degradação de moléculas complexas sob condições favoráveis. Desta forma, o presente trabalho mostra como a síntese de nanocatalisadores pode vir a contribuir no tratamento de efluentes têxteis por mecanismos diversos, como a catálise heterogênea e adsorção.

2.9 Modelagem matemática

Modelos matemáticos como o de Monte Carlo e de distribuição de radiação em eixos tridimensionais vem sendo testados para determinar a distribuição de radiação em diversos sistemas fotocatalíticos visando obter modelos e expressões analíticas que auxiliem no cálculo da taxa volumétrica de absorção de energia no interior dos reatores (W/m^3) (BRUCATO *et al.*, 2006, TOEPFER *et al.*, 2006, BRUCATO e RIZZUTI, 1997, RIVAS *et al.*, 2019).

Entretanto outros autores trabalham com modelagem de sistemas químicos dinâmicos envolvendo as fases: sólida, líquida e gasosa, considerando os aspectos de transferência de calor e massa, bem como termodinâmicos, visando contribuir para a previsão de outras variáveis desconhecidas (KHAMFOROUSH *et al.*, 2014, MADRAS *et al.*, 1994).

Os fenômenos de transferência de massa em sistemas sólido-líquido-gás permitem a proposição de modelos ajustados com apenas duas equações diferenciais parciais (EDPs), uma para o soluto na fase líquida e outra na fase sólida. A solução destas equações com as suas respectivas condições de contorno simultaneamente permite a otimização de diversos sistemas reais reduzindo o número de experimentos e com economia de materiais (VALLE e DE LA FUENTE, 2006).

Os autores Melreles (2009) e Ribahi (2019) atuando em diferentes áreas, ajustaram modelos matemáticos baseados na premissa dos parâmetros físicos de sistemas reais associados aos fenômenos de transporte. Estes modelos empregaram balanços de massa nas fases sólida e líquida. Ribahi empregou o software de simulação NEOSIM para acompanhar a evolução temporal de um conjunto de processamentos envolvendo adsorção, dessorção e fotocatalise, empregando a linguagem FORTRAN para escrever programas que ajudassem na operacionalização do reator fotocatalítico. Melreles empregou a técnica de diferenças finitas para resolver EDPs no software MATLAB como demonstrado pelas Equações 2.1 e 2.2 para o cálculo de rendimento de eficiência em processos de extração supercrítica. Este último estudo considerou um leito preenchido com partículas consideradas esféricas, assumindo a porosidade, temperatura e pressão constantes, fluxo de dispersão axial e porosidade do leito inalterados.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} - \frac{1}{P_{e_b}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon) 3L}{\varepsilon} \frac{B_i}{R_p P_{e_b}} (C - C_s) = 0 \quad (2.1)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned}
 \text{Em } z = 0 &\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = P_{eb}(C - 0) \\
 \text{Em } z = 1 &\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \\
 \text{Em } \tau = 0 &\Rightarrow C = 0
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Balço de massa para as partículas esféricas:

$$\left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial C} \right] \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{P_{ep}} \frac{L}{R_p} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{\partial C}{\partial \rho} \right] \tag{2.3}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned}
 \text{Em } \rho = 1 &\Rightarrow B_i(C - c|_{\rho=1}) = \frac{\partial C}{\partial \rho} \\
 \text{Em } \rho = 0 &\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial \rho} = 0 \\
 \text{Em } \tau = 0 &\Rightarrow c = 0, q = q_o = 0
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

onde q e c assumem a condição de equilíbrio linear:

$$q = kc \tag{2.5}$$

De acordo com Melreles (2009), o método mais simplificado para a solução numérica de EDPs é as transformando em equações diferenciais ordinárias (EDOs) e expandindo as derivadas de primeira e segunda ordem com pontos igualmente espaçados em torno de um ponto central empregando um “passo h ” para as variáveis implícitas. O método das linhas fornece as Equações 2.6 e 2.7 para a solução de segunda e primeira derivadas:

$$y_i'' = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2}$$

$$y_i'' = \frac{y_{i+2} - 2y_{i+1} + y_i}{h^2}$$
(2.6)

$$y_i' = \frac{y_{i+1} - y_i}{h}$$

$$y_i' = \frac{y_i - y_{i-1}}{h}$$
(2.7)

Onde:

- q é a concentração de soluto por volume de sólido (kmol/m^3);
- C e c são as concentrações de soluto nas fases supercrítica e sólida respectivamente (kmol/m^3);
- C_s concentração de soluto na condição de equilíbrio (kmol/m^3);
- ρ é a coordenada radial adimensional na partícula (r/R_p);
- R_p é o raio das partículas (m);
- τ é um adimensional de tempo (tv/L);
- v (m/s) velocidade intersticial do fluido;
- t é o tempo (s);
- B_i é o número de Biot;
- ε_p é a porosidade das partículas que preenchem o leito;
- ε representa a fração de vazios do leito;
- P_{eb} é o número de Peclet em relação ao leito;
- P_{ep} é o número de Peclet em relação as partículas;
- L é o comprimento do leito (m);
- z é a coordenada adimensionalizada ao longo do leito (x/L);
- k é uma constante do equilíbrio sólido - fluido.

*CAPÍTULO III**MATERIAIS E MÉTODOS I: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES E
DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE EXPERIMENTAIS DE
CARACTERIZAÇÃO*

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS I: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES E DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo descreve os materiais e métodos empregados na preparação e na caracterização dos materiais óxidos produzidos, bem como os métodos empregados no tratamento dos efluentes têxteis de cada etapa deste trabalho.

3.1 Emprego de materiais óxidos porosos de alumina na remoção do corante RB 21

Durante o estudo de mestrado, Rodrigues (2015) sintetizou diferentes aluminas controlando a porosidade, obtendo materiais com distribuição de macro e mesoporos, demonstradas por porosimetria de mercúrio e fisissorção de N₂. Na etapa inicial deste trabalho rememoraremos apenas os resultados de porosimetria, obtidos por Rodrigues (2015), Figura 8, para a amostra Al₂O₃-p a qual foi sintetizada incorporando metais com características fotocatalíticas (Zn e Ti) na etapa seguinte.

Segundo Rodrigues (2015) a área BET deste material é aproximadamente 240 m²/g. Visando aproveitar as características investigadas neste material, na primeira parte deste trabalho foi realizado um estudo sobre a cinética de adsorção do corante RB 21 nas seguintes concentrações iniciais: 40, 60, 80 e 120 mg/L e 0,2 mg/L de Al₂O₃-p, testando a aderência dos dados experimentais com a regressão linear de modelos matemáticos: Pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de acordo com as equações linearizadas 3.1 e 3.2 respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

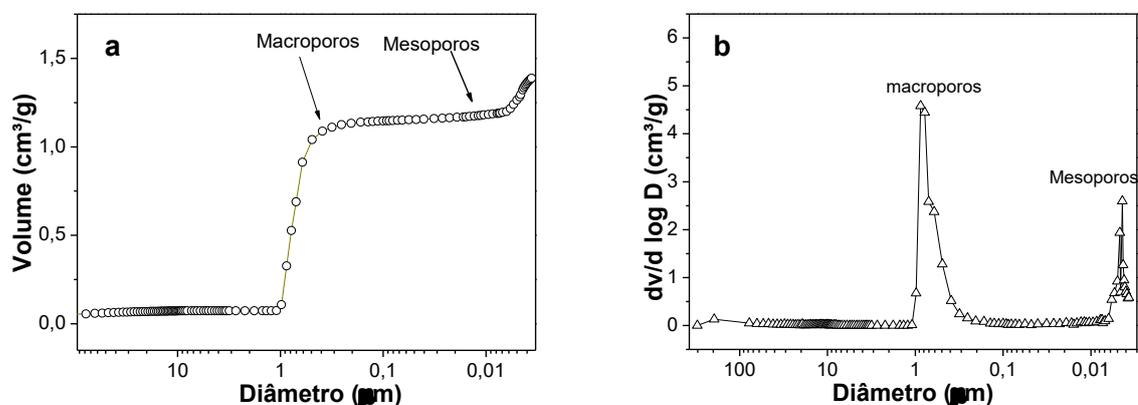
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

Onde:

- t é o tempo;
- q_e é concentração do corante na superfície do sólido em equilíbrio com o líquido;
- q_t é a concentração do corante na superfície do sólido ao longo do tempo;

- k_1 e k_2 são os parâmetros cinéticos dos modelos: pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente.

Figura 8 - Determinadas por intrusão de mercúrio: distribuição cumulativa de macro e mesoporos a); diferencial de diâmetro de poros b).



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2015).

Empregando os resultados das concentrações obtidos da condição de equilíbrio no estudo da cinética de adsorção foi investigada a adequação destes ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir conforme a equação 3.3 linearizada, onde $q_{m\acute{a}x.}$ representa a capacidade máxima de adsorção de corante (mg) por cada 1 grama de material adsorvente usado, e b (L/mg), um parâmetro relacionado com a energia de adsorção.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x.} b} + \frac{c_e}{q_{m\acute{a}x.}} \quad (3.3)$$

Este modelo de isoterma considera que a superfície do material possua sítios energéticos homogêneos e idênticos, no qual cada molécula do soluto adsorvido consiga ocupar apenas um único sítio, formando uma monocamada de adsorbato na superfície do material adsorvente. Por outro lado, o modelo de Freundlich, equação linearizada 3.4, geralmente é satisfatório para baixas concentrações de soluto e não assume a adsorção em monocamada. Os parâmetros k'_f e n são a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k'_f \quad (3.4)$$

3.2 Preparação de materiais óxidos à base de alumina: Aluminas funcionalizadas com titânia e zinco

Esta seção mostra a síntese de cinco materiais porosos à base de alumina, seguindo a seguinte nomenclatura: Al₂O₃-P (alumina pura), Ti-Al-x (alumina funcionalizada com titânia), Zn-Al-x (alumina funcionalizada com zinco), onde “x” representa a razão mássica dos metais em relação ao alumínio. A síntese destes materiais foi baseada na metodologia estudada no trabalho de Rodrigues (2015), empregando a técnica sol-gel acompanhada de separação de fases baseada na produção de materiais porosos (NAKANISHI e TANAKA, 2007, TOKUDOME *et al.*, 2007).

Em condições ambientes (pressão atmosférica e temperatura de 25 °C), três soluções (béquer II) contendo: água deionizada e etanol (sigma Aldrich > 99,5% de pureza) são incorporados ao polietilenoglicol (PEG) 4000 (LAB SYNTH > 99% de pureza), seguindo a composição da Tabela 6. O conteúdo foi mantido sob agitação por 10 min para dissolver o polímero, seguidamente foi adicionado o cloreto de alumínio hexa-hidratado (LAB SYNTH > 99% de pureza), mantendo a agitação por mais 10 min para a completa dissolução do sal.

No segundo e terceiro béqueres foram preparadas soluções com as espécies metálicas (béquer I) – isopropóxido de Titânio (IV) (Ti(O-i-Pr)₄) (ACROS ORGANICS > 98% de pureza) e Cloreto de Zinco (ZnCl₂) (sigma Aldrich > 99% de pureza) - de interesse em solução de etanol e ácido acético mantidos por 20 min de agitação, seguindo a composição da Tabela 6.

Ressalta-se que as soluções do béquer I apresentam as espécies metálicas precursoras dos metais de interesse (uma com (Ti(O-i-Pr)₄ e outra com ZnCl₂), obteve-se três soluções distintas, de acordo como ilustrado no fluxograma da Figura 9. Desta forma foi feita a junção das soluções I e II, e mantidas sob agitação por 10 min. Uma das soluções II (béquer II) não receberam soluções I e deram origem aos materiais de alumina pura (Al₂O₃-P). As soluções resultantes receberam o óxido de polietileno (PO) (sigma Aldrich > 99% de pureza), Figura 9, elevando o pH reacional, causando a gelatinização dos sistemas, induzindo a

policondensação, responsável pela formação de uma rede de óxidos metálicos com a aparência de gel. Nesta etapa a agitação foi por apenas 45 segundos, e em seguida as soluções foram transferidas para tubos de vidro e lacrando-os com parafilme para minimizar o contato com água do ar atmosférico. Estes tubos foram mantidos em estufa à temperatura de 40 °C por 24h para completa gelatinização junto com a separação de fases.

Os géis obtidos foram secos na temperatura de 50 °C por 48 horas, fluxograma da Figura 9. O material obtido é um gel seco que a literatura comumente denomina “Xerogel”. Este material foi calcinado em mufla até a temperatura de 700 °C, empregado uma rampa de 1 °C/min e permanência de 3 horas no patamar da temperatura máxima. As partículas dos materiais obtidos foram homogeneizadas e peneiradas em peneira Tyler 48 de 0,297 mm de abertura.

Figura 9 - Etapas de síntese dos materiais à base de alumina funcionalizados com Zn e Ti.

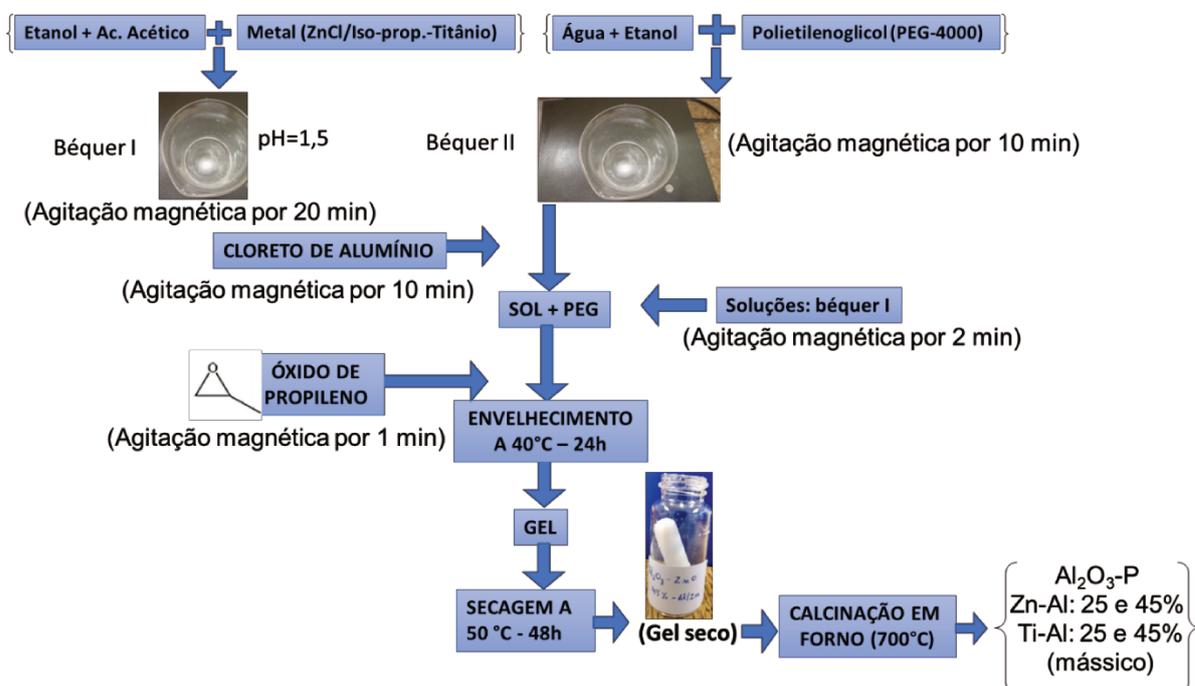


Tabela 6 - Composições empregadas na síntese dos materiais óxidos.

Óxido	Relação mássica X=Metal/Al (%)	Quantidade dos reagentes								
		H ₂ O (mL)	Etanol Béquer I (mL)	PEG (g)	AlCl ₃ .6H ₂ O (g)	Etanol Béquer II (mL)	Ac. Acético (mL)	ZnCl ₂ (g)	(Ti(O-i-Pr) ₄) (mL)	PO (mL)
Ti-Al-25	25	2,74	0,5	1,79	2,16	2	1,5	-	0,38	2,5
Ti-Al-45	45	2,74	0,5	1,79	2,16	2	1,5	-	0,68	2,5
Zn-Al-25	25	2,7	0,5	1,77	2,13	0,5	0,25	0,13	-	2,45
Zn-Al-45	45	2,68	0,5	1,75	2,11	0,5	0,25	0,22	-	2,45

3.3 Preparação de materiais óxidos à base de Zinco

Foram sintetizados óxidos de zinco empregando o método de co-precipitação com pH controlado (KASI e SEO, 2019, NANDI e DAS, 2019, BEZERRA *et al.*, 2019) empregando duas soluções: uma com nitrato de zinco hexahidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 1,86 M como fonte de Zn e outra de NaOH a 0,5 M. Essas duas soluções foram gotejadas lentamente em um béquer com volume inicial de 40 mL de água, controlando o pH em 7 até o consumo completo das soluções com os sais de zinco. Este método promove a mistura das duas soluções, possibilitando que ocorra a formação de espécies de zinco hidroxiladas em forma de um precipitado branco. No final do gotejamento das espécies metálicas, o sistema resultante foi envelhecido a 40 °C por 24 h. O precipitado foi filtrado e lavado a vácuo para remoção dos íons líquidos e de sódio. Este material retido da filtração foi seco a 40 °C por 24 horas e homogenizado para ser peneirado em peneira Tyler 48 de 0,297 mm de abertura. Na próxima etapa, o material obtido foi calcinado a 500 °C empregando uma rampa de 1 °C/min e mantido em patamar de 4 horas na temperatura máxima para obtenção do ZnO.

3.4 Impregnação de ZnO com paládio e prata

O catalisador sintetizado pelo método descrito na seção anterior foi impregnado com alguns metais visando obter melhorias nas suas propriedades fotocatalíticas.

3.4.1 Paládio (Pd)

Uma solução de cloreto de paládio (II) (Aldrich Chem., 99,99%) em ácido clorídrico concentrado a 100 °C foi preparada com agitação por 45 min. Foi adicionada água destilada à medida que a solução evaporou. Após a dissolução completa, a solução com os íons Pd^{2+} foi adicionada a uma segunda solução preparada com a suspensão de ZnO (99% em massa em relação ao Pd) em água a uma temperatura de 80 °C por 45 min. Para promover a impregnação metálica do Pd no ZnO, o material resultante foi seco a 120 °C por 12 h e calcinado em forno até 500 °C empregando uma rampa de 1 °C/min e patamar de 3 h. Finalmente, o material obtido (ZnO-Pd) foi reduzido em um forno com fluxo de hidrogênio a 300 °C por 3 h.

3.4.2 Prata (Ag)

Uma solução foi preparada adicionando Ag (NO₃)₂ (PLAT-LAB 99,9%) (1%) e ZnO (99%) a 10 mL de água destilada a 80 °C. A suspensão foi agitada por 45 min para impregnar os átomos de prata na superfície do ZnO e foi então deixada repousar a 100 °C para a evaporação da água por 12 h. Em seguida, o material foi calcinado a 500 °C empregando uma rampa de 1 °C/min e patamar de 3 h. O óxido obtido (ZnO-Ag) foi reduzido em um fluxo de hidrogênio a 300 °C por 3 h.

3.5 Caracterização dos materiais óxidos

A aplicação de técnicas de caracterização dos materiais produzidos neste trabalho é de extrema importância para a compreensão do desempenho destes materiais nos meios reacionais. A Tabela 7 lista as técnicas empregadas para a caracterização das partículas e os objetivos específicos de cada uma. Foram empregadas diferentes instalações físicas na Universidade Estadual de Campinas em diferentes etapas deste trabalho. Os laboratórios de Processo de Separação II (LPS II); e o de estudos de processos de adsorção e catálise (LEPAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) contribuíram com o suporte físico de infraestrutura para a síntese dos catalisadores e montagem dos reatores para os testes fotocatalíticos.

Tabela 7 - Técnicas e Objetivos específicos empregados na caracterização dos materiais óxidos.

Técnicas	Objetivos Específicos
DIFRAÇÃO A LASER	Calcular o diâmetro médio das partículas
ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ	
DRX	Identificar as fases cristalinas dos materiais óxidos
FRX	Determinar a composição química da superfície das partículas
ASAP	Determinar a área superficial específica, o tamanho e natureza de poros
PIC	Determinar a massa específica das partículas
MEV	Análise semi-qualitativa sobre a organização das estruturas das partículas
FTIR	Identificar a vibração de grupos químicos presentes nas amostras
COT	Determinar a composição de carbono

O laboratório de ensino da farmácia cedeu uma mufla para a calcinação das amostras. O laboratório de recursos analíticos e de calibração (LRAC) contribuiu com as análises de difração de raios X (DRX) fluorescência de raios X (FRX), tamanho de partículas (difração a laser - MASTERSIZER e espalhamento dinâmico de luz - ZETASIZER), picnometria de gás Hélio (PIC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (ASAP) e análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O laboratório de saneamento (LABSAN) da Faculdade de Engenharia Civil (FEC) contribuiu com análises de carbono orgânico total (COT).

3.5.1 Determinação do tamanho médio de partículas - Difração a Laser e Espalhamento Dinâmico de Luz

A determinação do tamanho de partículas de materiais representa enorme importância dentro da pesquisa científica pois fornece informações valiosas que podem vir a contribuir com melhorias em diversos seguimentos tecnológicos, e dessa forma podendo ajudar na implementação de processos industriais. As principais empresas tecnológicas no mundo, responsáveis por estas análises, estão em constante adaptações e busca de recursos técnicos para aumentar a acurácia e conseqüentemente a confiabilidade dos métodos como a Malvernpanalytical (2019).

Existem várias técnicas que podem ser empregadas para a determinação do tamanho médio de partículas, tais como: conjuntos de peneiras, para partículas superiores a 45 μm , os sedígrafos para materiais leves, válida para número de Reynolds menor que 0,2 no cálculo da velocidade terminal e considera-se a massa específica do material puro, e por espalhamento de luz, que é indicada para partículas de até 0,1 μm (LIMA e LUZ, 2001). Cada uma destas técnicas, exceto pelo sistema de peneiras, podem apresentar teorias e modelos matemáticos, como as de Mie, Fraunhofer, Stokes e outros, levando em consideração os parâmetros físicos como índice de refração do meio líquido e das partículas, bem como esfericidade destas Malvernpanalytical (2019).

Diferentes áreas de pesquisas têm empregado a técnica de difração à laser para determinar o diâmetro de partículas, como a Medicina, Farmacêutica, Engenharia e outras áreas do conhecimento correlatas entre si (TASSEW *et al.*, 2019, YAN e TAY, 1997).

Para a determinação do tamanho médio das partículas, produzidas neste trabalho, foram empregados dois equipamentos analisadores de tamanho de partículas - MASTERSIZER - 3000 e DLS – ZETASIZER - Nano, ambos da marca MALVERN INSTRUMENTS. As condições de análise foram: via úmida, usando água destilada como meio dispersante, empregando bombeamento e agitação de 1500 rpm (ambos 100%); e ultrasonificação de 40 kHz por 10 min. Estas técnicas levam em consideração a teoria de Mie, no qual, as partículas são consideradas esféricas e não opacas.

3.5.2 Difração de Raios X – DRX

Grande parte dos materiais apresentam arranjos cristalinos característicos passíveis de serem mensurados pela técnica de DRX, naqueles em que não é possível tal observação dizemos que são amorfos. As estruturas cristalinas de determinados materiais são como verdadeiras “impressões digitais” apresentadas por cada fase dos materiais, facilitando a descrição e classificação destes. Esta classificação segue a lei de Bragg, Equação 3.5, após a passagem de um feixe de raios X previamente “filtrado” para um determinado comprimento de onda (λ) fixo sobre a amostra, os raios X difratados por um ângulo de Bragg (θ) estão relacionados com as distâncias entre os planos cristalinos (d), estes estão associados aos índices de Miller (hkl), cujos picos cristalográficos obedecem a esta lei.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.5)$$

O equipamento de DRX empregado para realização das análises dos materiais óxidos produzidos neste trabalho é da marca Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD, operando com radiação $K\alpha$ do cobre com comprimento de onda colimado em $\lambda=1,541 \text{ \AA}$. Foram realizadas varreduras entre 5 a 70° (2θ) empregando um passo de 0,02° e velocidade de giro do goniômetro de 0,033 °/s.

3.5.3 Fluorescência de Raios X – FRX

A técnica de FRX é baseada no princípio da emissão atômica, a qual se vale da característica dos átomos de emitirem radiação com comprimentos de onda específicos, possibilitando a caracterização e quantificação de diversos elementos químicos nas superfícies dos materiais. Para a aplicação desta técnica as amostras podem ser analisadas em forma de

filme ou misturadas a um agente aglomerante, que deve ser livre de contaminações, ter baixa adsorção da radiação, ser estável sob vácuo e aos raios-x, e recomenda-se adicioná-lo no máximo na proporção de 30% da amostra (BUHRKE *et al.*, 1998). Neste trabalho foi utilizado um equipamento de XRF cujo espectrômetro é da marca PANalytical e modelo Axios 1 kW. Os materiais óxidos, cerca de 0,5g por amostragem, foram homogeneizados com uma peneira e misturados com cerca de 3g de aglomerante, (WAX, Marca: Oregon Labware) e levados a uma prensa, empregando uma força de 20 ton. por 10 s para a produção de pastilhas, que foram colocadas no espectrômetro e analisadas. O tratamento de dados foi realizado através do software “Omnian” da PANalytical para a quantificação dos átomos de determinados materiais produzidos nesta tese.

3.5.4 Fississorção de Nitrogênio - ASAP

Em geral a análise do tamanho de poros para diversos materiais óxidos são realizadas empregando a porosimetria de mercúrio (Hg) para analisar macroporos ($D_p > 50$ nm); e fississorção de nitrogênio (N_2) para a mesoporosidade (2 nm $< D_p < 50$ nm), além disso este último é o indicado para um estudo sobre a área superficial específica de Brunauer, Emmett e Teller (A_{BET}). Os materiais sintetizados neste trabalho possuem baixa macroporosidade, uma vez que o modo de preparo e homogeneização dos materiais destroem as estruturas maiores e produzem pós de baixa granulometria como foi explicitado na Seção “3.5.1” na determinação do diâmetro de partícula. Desta forma os materiais óxidos sintetizados possuem características importantes que podem ser exploradas pela técnica de ASAP de maneira a ajudar na explicação sobre o desempenho dos materiais nos processos estudados.

A aplicação desta técnica é baseada na característica dos materiais de adsorver e desorver as pequenas moléculas de N_2 em suas cavidades e interstícios fornecendo medidas indiretas de pressão relativa baseada no volume de N_2 incorporado no material analisado. Além disso, o formato das histereses, ou seja, o afastamento das curvas de adsorção e desorção, causada pela evaporação do N_2 , auxiliam na identificação do formato geométrico dos poros encontrados no interior do material, recebendo uma classificação especial para cada tipo de acordo com a IUPAC (AUGUSTINE, 1996).

A realização das análises seguiu um procedimento padrão para o preparo das amostras, acondicionando-as em estufa à vácuo a 110 °C por 12 h. Após entrarem em equilíbrio

com a temperatura ambiente as amostras foram pesadas (em torno de 0,5 g) e levadas ao equipamento para o aquecimento até 250 °C e o atingimento da pressão constante de 3 µmHg por 6 h. Após este procedimento preliminar, as amostras foram analisadas pelo método padrão, obtendo-se as pressões parciais em 65 pontos com tempo de equilíbrio de 50 s, empregando o equipamento de marca e modelo: Micromeritics - ASAP 2010 no qual foi possível analisar também o volume total de poros pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

3.5.5 Picnometria de Gás He – PIC

Este método para determinação da massa específica de materiais sólidos é baseado nos princípios físicos da relação de massa e volume. Apresentando as vantagens de ser de baixo custo e precisas, gastando poucos gramas para a análise, que pode ser realizada de maneira rápida. Uma vez conhecida a massa de amostra empregada no ensaio, determina-se o volume real da amostra empregando o gás hélio como material de medida do volume preenchido. A exemplo do emprego do N₂ na técnica do ASAP, o uso do gás hélio para a realização do ensaio de picnometria é interessante pelo pequeno tamanho atômico e por ser inerte ao penetrar com muita facilidade nos poros do sólido a ser analisado.

Neste trabalho foi empregado um Picnômetro a gás He da marca: MICROMERITICS, Modelo: AccuPyc 1330, as amostras foram pesadas em uma balança analítica, marca Gehaka, modelo: AG 200. Este equipamento possui duas câmaras de volumes conhecidos, uma delas insere-se a amostra, e a outra é uma câmara de expansão. A amostra é colocada na câmara amostral, e antes de começar a análise é realizada a desgaseificação para a remoção da umidade. O próximo passo é pressurizar a câmara amostral com He até uma pressão P₁ em seguida libera-se a válvula que une as duas câmaras, e depois realiza-se a leitura de pressão P₂ na câmara de expansão. Este experimento considera o gás He como ideal, e valendo-se da razão das pressões entre os dois compartimentos bem como os volumes das câmaras amostral (V_a), e de expansão (V_e), a Equação 3.6 pode ser usada para o cálculo do volume do sólido V_s, e finalmente obter a massa específica, dividindo a massa amostral pelo valor encontrado através desta Equação.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3.6)$$

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Esta técnica consiste na aplicação de um feixe de elétrons sobre a amostra, denominados elétrons primários, e a interação destes com os átomos próximos à superfície podem gerar diferentes efeitos como retroespalhar ou ionizar os átomos da amostra, estes denominam-se elétrons secundários. Para ampliar em aproximadamente 100 vezes a reflexão dos elétrons e melhorar o sinal de captura destes pelo detector, se faz necessária a metalização da superfície da amostra já montada em porta-amostra. Desta forma, a interação entre os elétrons espalhados com a superfície possibilita a obtenção de imagens tridimensionais representativas da estrutura da superfície do material.

Para o recobrimento das amostras estudadas nesta etapa do trabalho foi empregado o equipamento Sputter Coater Emitech do modelo K450, formando uma camada de espessura da Au estimada em 200 Å, aplicando uma corrente de 3 mA no intervalo de 180 s. Na etapa seguinte a amostra foi inserida no instrumento Electron-Microscopy de modelo LEO-440i e submetidas a vácuo de 10^{-5} bar, e em seguida foi aplicada uma corrente de 600 pA e tensão elétrica de 20 kV.

3.5.7 Espectroscópica de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica essencial para a análise de uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos por ser uma técnica bastante simples e rápida, pode contribuir para a elucidação de diversas análises químicas, servindo-se de uma excelente técnica complementar. Esses espectrômetros possuem fontes de radiação infravermelha, cuja faixa de comprimento de onda é ajustável de acordo com o tipo de material a ser analisado.

A interação desta radiação em forma de luz com as amostras a serem analisadas promovem mudanças de frequências nas parcelas de luz refletidas, estas são associadas aos modos vibracionais encontrados nas amostras analisadas, podendo ser traduzidos como picos de transmitância ou absorbância característicos de diversos grupamentos químicos. Por exemplo os compostos orgânicos apresentam uma infinidade de modos de vibração entre 1000-1650 cm^{-1} . Já a maioria de materiais inorgânicos na forma de óxidos na faixa de 400-600 cm^{-1} .

Foi empregado um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet - 6700, usando no modo de transmitância com o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr) na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , SCAN: 32-64, para analisar alguns materiais óxidos secos, corantes puros e produtos de degradação dos efluentes em determinados materiais óxidos empregados como catalisadores. As amostras foram preparadas colocando-se pequenas porções em almofariz de ágata, e adicionando-se KBr na proporção de 0.5/100 na preparação de pastilhas prensadas, cuja força da prensa foi de 7 ton. por 4 min, e em seguida foi levada ao equipamento para análise de transmissão.

3.5.8 Análise de Carbono Orgânico Total - COT

A metodologia empregada para a análise de COT consiste em mensurar a quantidade de carbono presente em toda a extensão do material estudado, e a quantidade de carbono não orgânico através da combustão catalítica. A subtração da parcela não orgânica do total nos fornece a quantidade de carbono orgânico total da amostra.

Para esta tese, esta análise veio a complementar os resultados obtidos pela técnica de FTIR, uma vez que os grupos orgânicos detectados por FTIR são vastos. Empregando esta última técnica para uma análise inicial sobre as bandas de vibração das moléculas do corante no efluente, e uma análise posterior dos produtos de reação do efluente. Desta forma a análise de COT ajudará a compreender a possível eliminação de compostos orgânicos, ao submetermos os efluentes ao tratamento fotocatalítico. As amostras foram analisadas em termos de composição de carbono usando o método de COT empregando a combustão catalítica no equipamento Shimadzu SSM-5000.

CAPÍTULO IV
MATERIAIS E MÉTODOS II: GERAÇÃO DE EFLUENTES, MONTAGEM
DOS FOTORREACTORES E MODELAGEM MATEMÁTICA

CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS II: DESCRIÇÃO DA GERAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS, MONTAGEM DOS REATORES FOTOCATALÍTICOS E MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 Geração dos efluentes têxteis

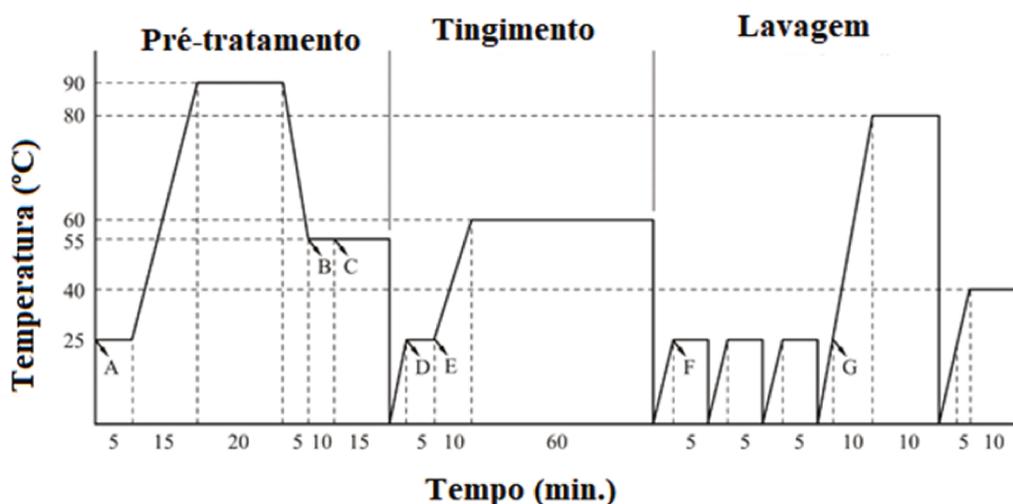
De acordo com o levantamento teórico do Capítulo 2, o processo de tingimento de tecidos deve respeitar as características peculiares de cada tipo de fibra e corante, e principalmente as composições de ácidos e álcalis na massa líquida. De acordo com Salem (2010) a combinação de fatores determinantes na reatividade dos corantes são: a concentração de álcali, geralmente é empregado barrilha, e a temperatura. O tingimento das fibras de algodão empregadas neste trabalho com corantes de grande reatividade seguiu as recomendações para este tipo de tingimento bastante empregado na indústria, mantendo a temperatura de 60 °C no máximo (ROSA *et al.*, 2019, MAHAPATRA, 2016).

4.2 Preparo de efluentes com os seus respectivos corantes Reativos

Neste trabalho foram realizados três tingimentos em tecidos confeccionados com fibras de algodão após passarem por sistemas de confecção nas máquinas industriais no SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial), unidade Francisco Matarazo - Brás em São Paulo. Foram utilizados os seguintes corantes para cada tingimento: *C.I. Reactive Blue 21* (RB 21), *C.I. Reactive Blue 19* (RB 19) e *C.I. Reactive Yellow 145* (RY145). Os efluentes apresentaram suas colorações características: o azul turquesa (RB 21), o azul royal (RB 19) e o amarelo (RY 145).

O processo de tingimento de fibras têxteis, como abordado no Capítulo 2, consiste nas seguintes etapas: preparação preliminar das fibras - alvejamento, tingimento e lavagem. Desta forma, os processos realizados para este trabalho seguiram a composição dos agentes químicos de acordo com a Tabela 8 com as suas respectivas funções desempenhadas no banho químico. As programações de tempo e temperatura para cada etapa do processo são mostradas na Figura 10 com base no trabalho de Rosa (2019). Assim, a cada tingimento realizado, a única variável que foi alterada foi o corante usado (Tabela 8 (D)).

Figura 10 - Etapas do processo de tingimento utilizadas para a geração dos efluentes deste trabalho.



A Tabela 8 mostra a composição dos compostos químicos empregados em cada etapa: Alvejamento e Neutralização (A, B, C), Tingimento (D e E) e Lavagem (F e G). No final do processamento, os efluentes gerados para a execução deste trabalho compõem uma mistura complexa de todos os componentes químicos presentes nas etapas anteriores e posteriores ao tingimento, mantendo a composição real deste tipo de efluentes gerados na indústria têxtil.

Tabela 8 - Composição química empregada no tingimento de fibras de algodão.

Compostos	Quantidades	Funções desempenhadas
Hidróxido de sódio	1,40	Aumento do pH e saponificação de óleos e ceras
Detergente não iônico	1,00	Emulsificação de óleos e ceras
A Metassilicato de sódio	0,50 (g L ⁻¹)	Estabilizador de peróxido
Agente de lavagem	1,00	Dispersão da dureza de sais
Peróxido de Hidrogênio	2,00 (mL L ⁻¹)	Agente de branqueamento
B Ácido sulfúrico	0,14 (mL L ⁻¹)	Ajuste de pH em torno de 6,5
C Enzima catalase	0,50 (g L ⁻¹)	Remoção de peróxido residual
D RB19, RY 145 e RB21	1,5 % (Mássico)	Corantes
Hidróxido de sódio	1,40	Ionização de grupos hidroxilas da celulose
E Carbonato	5,0 (g L ⁻¹)	
Cloreto de sódio	50,0	Minimizar a repulsão eletromagnética entre fibra-corante
F Ácido sulfúrico	0,14 (mL L ⁻¹)	Ajuste de pH em torno de 6,5
G Agente de lavagem	0,50 (mL L ⁻¹)	Remoção de corantes hidrolisados

O ácido sulfúrico (98%), o hidróxido de sódio (98%), o metassilicato de sódio, o carbonato de sódio (98%), o peróxido de hidrogênio (50%) e o cloreto de sódio (98%) foram fornecidos pelo fabricante Labsynth, o detergente não iônico e enzima catalase; pela Golden Technology. Os corantes e o agente de lavagem foram fornecidos pela empresa Archroma. Todos os compostos empregados no processo foram utilizados sem prévia purificação.

4.2.1 Pré-tratamento ou alvejamento

Esta etapa inicial do processo tem como objetivo a remoção de diversas impurezas indesejáveis que podem permanecer na superfície das fibras, tais como: óleos, graxas e resíduos lubrificantes das máquinas de confecção, impurezas coloridas de classificação diversa, resquícios da agricultura se estivermos tratando de fibras naturais tais como o algodão. Desta forma, o pré-tratamento visa o branqueamento das fibras (ROSA, 2013).

4.2.2 Tingimento

O banho térmico empregado para realização dos tingimentos das fibras de algodão é mostrado na Figura 11. De acordo com a Figura 10, a cada ciclo (entre as rampas de subida e volta ao eixo das abcissas) foi estabelecida uma relação de 10 litros de água por quilo de substrato, sendo gastos 70 litros de água no processamento de um quilo de tecido. A agitação no interior do banho foi mantida a 20 rpm, o suficiente para manter a homogeneidade e o perfeito contato dos agentes químicos por toda a superfície do tecido.

De acordo com Salem (2010) as formas mais comuns de tingimento são: (i) de maneira contínua espremendo mecanicamente a solução do corante sobre a superfície do substrato têxtil, e o (ii) o esgotamento, no qual as moléculas de corante se deslocam do banho para a fibra, governada pelo seu potencial químico.

Os corantes aqui empregados nos banhos por esgotamento deste trabalho apresentam elevada reatividade e por isso as temperaturas dos banhos foram no máximo até 60 °C, com uma composição do álcali (em forma de NaOH) de 1.4 gL⁻¹ no ciclo de alvejamento e posteriormente no tingimento. Eles recebem diferentes denominações industriais, o RB 19 pode ser denominado por “*Remazol brilliant blue R*” ou “*Cavalite Brilliant Blue R*”, o RB 21; “*Diamira Turquoise Blue*”, e o RY 145; “*ácido 1,3,6-Nafalenotrisulfônico*” ou “*sal tetrasódio*” (SHARMA, 2015). Os efluentes gerados durante este processamento apresentam

corantes com grupamentos químicos reativos diferentes e na sua estrutura básica das moléculas, sendo o RB 19 e RY 145 do grupo Antraquinona e o RB 21; Fitalocianina.

Figura 11 - Banho de tingimento com controle térmico e rotação interna.



Esta etapa é uma das mais importantes, uma vez que é necessário criar um ambiente químico favorável à fixação do corante ao substrato. Por isso neste trabalho empregou-se o hidróxido e o carbonato de sódio para a ionização dos grupos hidroxilas nos monômeros de celulose na fibra do algodão, e ao mesmo tempo o cloreto de sódio para minimizar a repulsão eletromagnética entre a fibra e as moléculas dos corantes.

4.2.3 Lavagem

A lavagem dos tecidos ao final do processo se faz necessária para a remoção dos corantes hidrolisados, podendo comprometer a qualidade do tecido tingido ao final do processo caso esta etapa não tenha sido realizada de maneira conveniente. A Tabela 8 e a Figura 10 na Seção 4.2. mostram que antes da remoção dos corantes hidrolisados é necessário corrigir o pH em aproximadamente 6,5, empregado ácido sulfúrico no primeiro ciclo da lavagem, e a remoção

dos corantes hidrolisados no penúltimo ciclo, usando agentes de lavagem com elevação da temperatura até 80 °C.

4.2.4 Estocagem

Os tecidos obtidos ao final do processamento foram secos em máquina à base de vapor quente e dispostas para o setor produção. Os efluentes gerados foram acondicionados em galões e estocados em freezer entre as temperaturas de 5 - 7 °C para o seu tratamento.

4.3 Metodologia de análises dos corantes e o tratamento por fotocátalise

A geração de efluentes na indústria é um dos grandes entraves para o processamento têxtil em razão da complexidade das diferentes composições químicas e as rígidas normas ambientais para a disposição dos mesmos em corpos d'água. Muitos estudos apontam que os corantes são os maiores “vilões” no que tange a depreciação da qualidade da água de processamento têxtil. Desta maneira a mistura de diferentes efluentes com diferentes corantes pode causar uma complexidade no tratamento destes, uma vez que estes corantes podem interagir uns com os outros e dificultando por exemplo os métodos de quantificação dos mesmos quando interagem entre si na mesma mistura líquida.

O presente trabalho lança mão da técnica da espectroscopia do ultravioleta ao visível (250-700 nm) empregando a Lei de Beer para construir curvas de calibração, a partir dos padrões empregados nos tingimentos industriais, empregando o método de adição de padrões.

Foram preparadas soluções padrões de 120, 100, 80, 40, e 20 mg/L com os corantes: RY 145, RB 19 e RB 21. A partir destas soluções foram realizadas suas respectivas leituras de absorvância no espectrômetro UV-Vis (AJX 1900). Dessa forma, foram construídas as curvas de calibração para cada corante, apêndice, possibilitando a leitura e monitoração da degradação dos mesmos durante as reações de fotocátalise e fotólise, bem como para adsorção. A influência da fotólise e da adsorção foram estudados isoladamente, o primeiro sem a presença do catalisador, já o segundo com a presença do catalisador e ausência da radiação.

O grande fator iniciador dos processos de fotocátalise é a presença de energia ionizante/fótons sobre a superfície do material catalítico, conforme mostrado na Figura 12A,

capaz de fornecer “pacotes energia” suficiente para a transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) que pode ser de diferentes fontes de radiação, dependendo intrinsecamente do comprimento de onda no qual se localiza a intensidade máxima e sua respectiva magnitude, bem como do “*bad-gap*” energético do material fotocatalítico, ou seja, a energia mínima para que este sofra transição eletrônica e ative as reações de redução e oxidativas nos sítios catalíticos como mostra a Figura 12B (MORADI *et al.*, 2018).

De acordo com a literatura os diferentes tipos de radiações podem ser classificados em faixas de comprimentos de onda se ocorrerem nas intensidades máximas ou em predominância, seguindo as seguintes regiões espectrais: UV A: 340-400 nm, UV B: 290-320 nm; UV C: 100-290 nm e visível - 400-780 nm (GASPARRO *et al.*, 1998).

As radiações ultravioletas “A” e “B” podem estar presentes na luz solar nos horários de exposição do dia: 7-10 horas, já a radiação UV C deveria ser bloqueada pela camada de ozônio na atmosfera terrestre. Entretanto, diversos estudos mostram que nas últimas décadas o crescente aumento do lançamento de gases destruidores da camada de ozônio tem colocado a superfície terrestre a uma exposição da radiação UV C, seus danos à saúde humana são inquestionáveis, sendo altamente carcinogênica, por isso merece cuidados com relação à exposição prolongada, e métodos protetivos para pele e olhos (GASPARRO *et al.*, 1998).

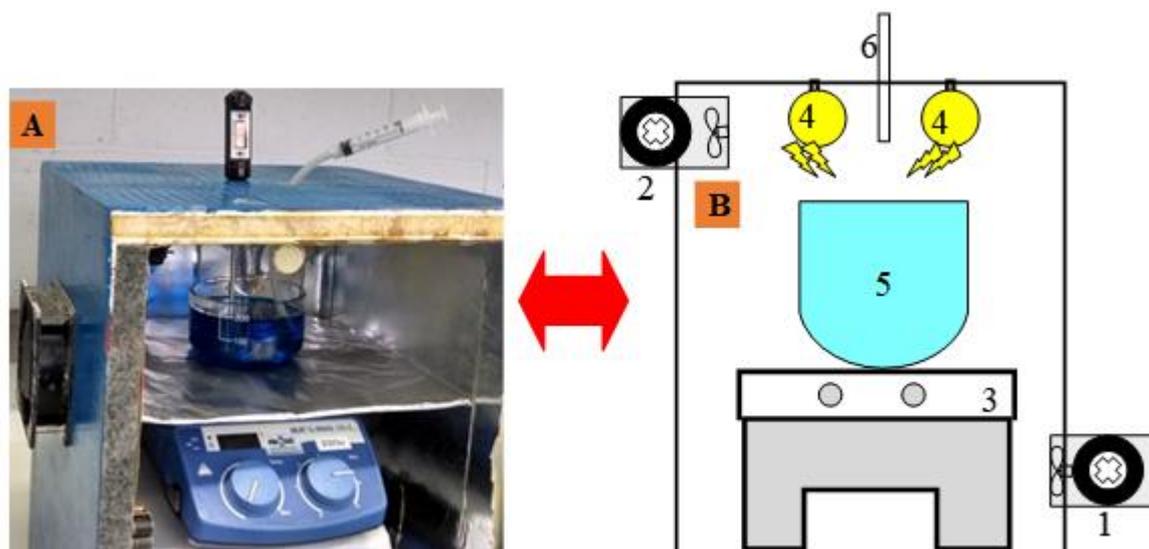
As aplicações da radiação UV é bastante diversificada, por exemplo a mutação genética de DNA de microrganismos na desinfecção de ambientes contaminados por bactérias, ativação de células fotovoltaicas na geração de energia elétrica, bem como na promoção dos processos fotocatalíticos usando materiais óxidos de baixa energia de “*bad-gap*”, os quais foram explorados neste trabalho.

acordo com o espectro fornecido pelo fabricante Philips (Figura 13C), cujas dimensões são: 18,9 cm de comprimento, e 1,6 cm de diâmetro. Estas foram montadas na parte superior de uma caixa retangular com as superfícies espelhadas. Na base do reator foi colocado um agitador magnético (3) ajustado a uma velocidade de 2000 rpm numa suspensão coloidal de catalisadores preparadas com o corante RB 21, que encontra-se em um béquer de 8,5 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura total (5), sendo 3,5 cm de altura ocupado por líquido e a altura entre a base do béquer e as lâmpadas foi de 10 cm.

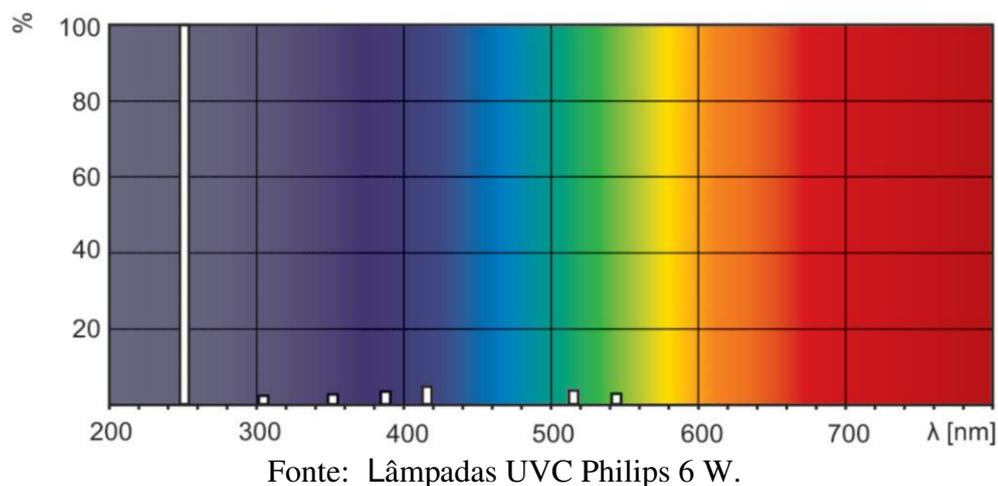
A Figura 13 ilustra o funcionamento do reator batelada de fácil controle térmico através de insuflador (1) e exaustor (2), e monitoramento da temperatura do sistema (6), onde também é possível realizar a coleta de alíquotas para análise da concentração durante os experimentos. Desta maneira é possível manter a temperatura interna do reator aproximadamente constante, eliminando o excesso de calor gerado pelas lâmpadas do sistema, mantendo a temperatura da solução em torno de 27 °C.

Figura 13 - A: Reator batelada para estudo de sistemas fotocatalíticos.

B: insuflador de ar (1), exaustor de ar quente (2), agitador magnético (3), lâmpadas geradoras de UV c (4), esquema do reator (5), controle de temperatura e coletor de amostras (6); **C:** Distribuição espectral das lâmpadas geradoras de radiação UVc.



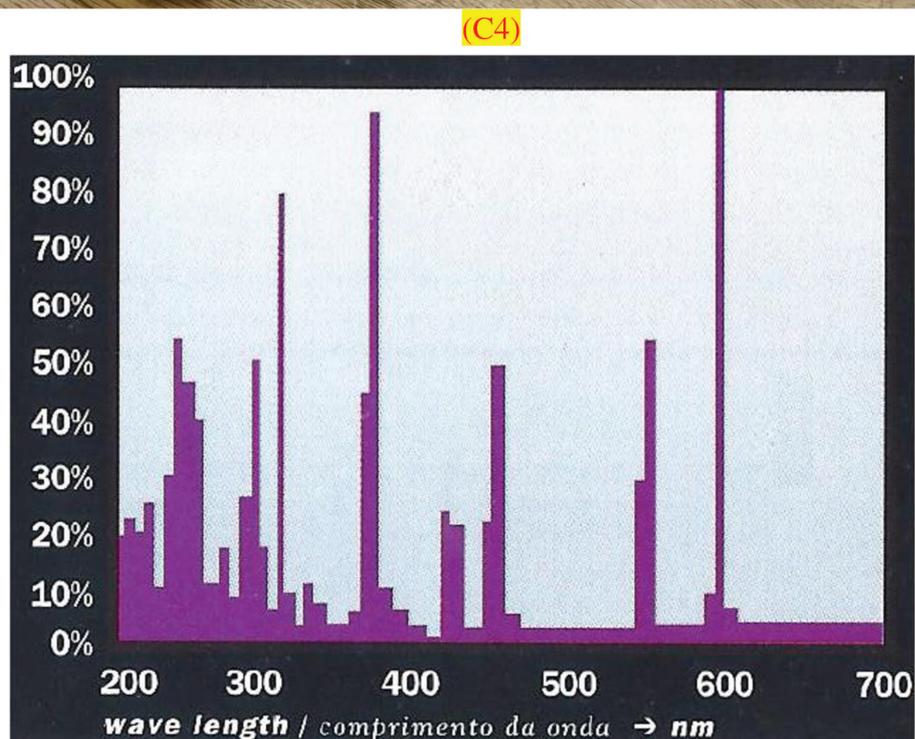
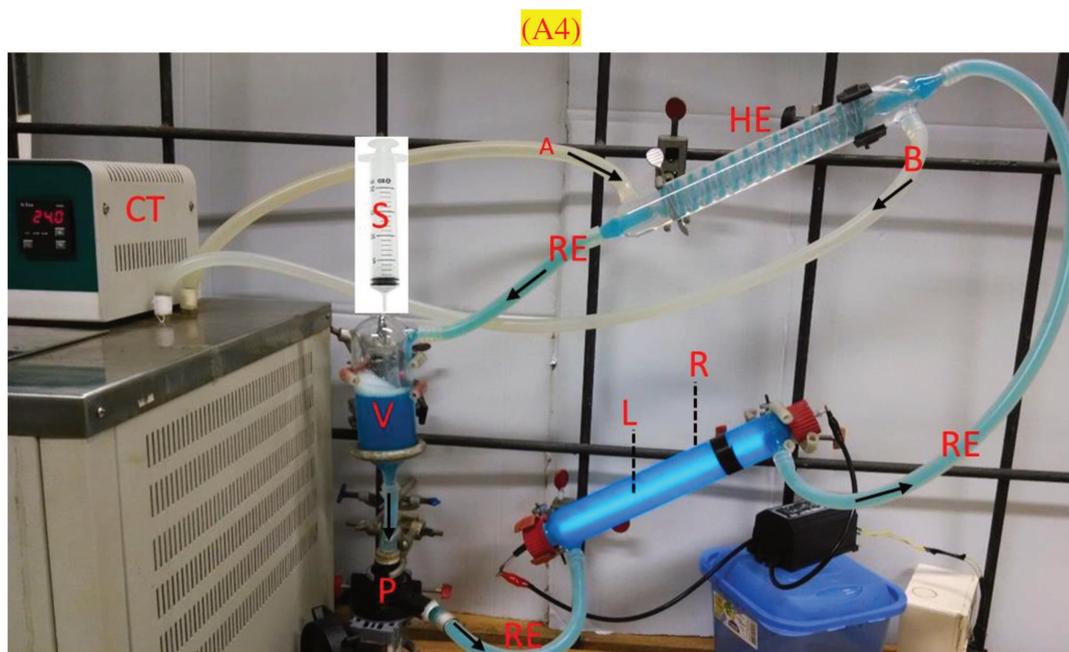
C)



4.4.2 Reator Tubular de fluxo contínuo operado no modo batelada

De acordo com a Figura 14-A4, nesta etapa do trabalho foi confeccionado um reator (R) fotocatalítico tubular, montado sobre uma casca exterior a uma lâmpada (L) de quartzo de vapor de mercúrio, cujo o espectro gerado compreende regiões do ultravioleta ao visível como mostrado na Figura 14-C4, e potência de 7,1 Watts. Durante a realização dos experimentos o reator foi coberto com papel alumínio para bloquear a possível passagem de radiação gerada pela lâmpada para o meio externo.

Figura 14 - A: Montagem geral do sistema fotocatalítico para o tratamento do efluente; **B:** Câmara de reação preenchida com catalisador; **C:** Espectro de radiação emitida pela lâmpada do reator tubular.



Fonte: Lâmpadas Germetec.

Foi empregada uma bomba centrífuga (P) com potência de 34 Watts e frequência de 60 Hz para recircular uma corrente de efluente (RE), saindo do reservatório, passando pelo reator, pelo trocador de calor e retornando ao reservatório.

A entrada e saída do reator (R) foram confeccionadas tangencialmente à parede cilíndrica do mesmo, de maneira que a corrente fluídica apresentasse um movimento de rotação desde a entrada até a saída, no qual as partículas de catalisador foram fluidizadas no seu interior através de um movimento giratório e a montagem do reator a um ângulo de 30° facilita para que as partículas de catalisador subam girando e desçam por inércia quando se aproximam do topo do reator (saída), reiniciando este movimento de rotação na base do reator (entrada). A lâmpada (L) de quartzo é fixa no eixo central do reator, no qual toda a energia fornecida em forma de radiação é utilizada para as reações que ocorrem na região anular.

O trocador de calor (HE) acoplado à saída do reator circula água de refrigeração, vinda de um banho de controle térmico (CT), em contra-corrente para a manutenção da temperatura do fluido efluente em tratamento aproximadamente constante, Figura 14-A4.

O “*start-up*” deste sistema foi realizado com o catalisador (pó branco) dentro do volume útil do reator de 250 cm³, como ilustra a Figura 14-B4. Durante as análises, uma parcela do catalisador recircula pelo sistema, mas a grande maioria fica fluidizada no interior do reator descrevendo um movimento em espiral entre as paredes do reator e a superfície da lâmpada, enquanto a alimentação do reator recebe um fluxo constante de fluido a uma vazão de 60 L/h, medidas com um fluxímetro montado na linha do sistema.

O reservatório (V) possui um pequeno orifício na parte superior, que fica vedado durante o processo fotocatalítico e foi removido apenas para a coleta de amostras de efluentes, através de uma seringa (S), ao longo do tempo e fechado logo em seguida.

4.5 Efeito da adsorção dos materiais óxidos

Para avaliar o efeito da adsorção foram preparadas quatro soluções de corantes, empregando diferentes concentrações iniciais (20, 40, 80, 100, 120 mg/L) do corante RB 21, e aproximadamente nas mesmas concentrações para os demais corantes: RB 19 e RY 145 gerados em efluentes. Em seguida foram acrescentadas algumas nanopartículas dos materiais óxidos sintetizados neste trabalho, formando suspensões a uma concentração de 0,8 g/L.

Estas soluções foram mantidas em agitação a 2000 rpm em um ambiente escuro à temperatura ambiente (27 °C). Após 12 horas, uma alíquota de cada solução foi removida, centrifugada para promover a separação do catalisador no sistema e analisada em um espectrofotômetro UV-Vis (AJX 1900) com o comprimento de onda máximo de cada corante (RB 21 - $\lambda_{\text{máx.}} = 624$ nm, RB 19 - $\lambda_{\text{máx.}} = 595$ nm, RY 145 - $\lambda_{\text{máx.}} = 421$ nm) para calcular as concentrações de equilíbrio nas fases sólida e líquida. Essas concentrações foram usadas para obter os parâmetros do modelo da isoterma de adsorção de Langmuir.

4.6 Efeito da fotólise dos corantes

A incidência direta das radiações sobre os compostos orgânicos promove a quebra destas em subprodutos através da fotólise. Para a realização deste estudo as soluções com os corantes foram mantidas nos sistemas reacionais apenas sob ação da radiação das lâmpadas empregadas nos sistemas por determinado tempo de observação, e algumas alíquotas foram retiradas em determinados intervalos para a análise da concentração de corantes.

Esta etapa do trabalho é extremamente importante, uma vez que na fotocatalise ocorrem todos os fenômenos ao mesmo tempo (adsorção, fotólise e fotocatalise), e a análise dos efeitos da fotólise separadamente possibilitam melhor compreensão das características dos materiais sintetizados. Desta forma para cada sistema fotocatalítico foram analisados os efeitos das radiações na degradação das moléculas de corante, sejam em sistemas que foram estudados os corantes em soluções aquosas (RB 21), ou em soluções nos quais os corantes compõem os efluentes têxteis como um todo (RB 19, RB 21 e RY 145). As taxas de degradação das moléculas de corantes via fotólise foi considerada como uma parcela " R_{fot} " de decomposição descritas nos modelos matemáticos.

4.7 Reações fotocatalíticas e modelagem matemática dos sistemas

As reações de degradação do corante têxtil RB 21, empregando o reator batelada, serviu como base exploratória para testar a funcionalidade dos materiais óxidos produzidos como catalisadores para a fodegradação. Assim que for definido o melhor catalisador, este será empregado para a degradação de corantes nos seus respectivos efluentes (RB 19, RB 21 e RY 145) em reator tubular. Os resultados experimentais serão utilizados para a validação de modelos matemáticos propostos, que deverão representar de forma simplificada o

comportamento dos sistemas, de forma que sejam suficientemente adequados para o propósito de análise.

4.7.1 Modelo Matemático do reator batelada: Balanço material no catalisador ZnO e no líquido

As principais premissas do modelo matemático para os catalisadores foram partículas esféricas de catalisador de tamanho único, concentração homogênea de poluentes na solução, temperatura constante, equilíbrio local entre a solução e o catalisador, propriedades físicas inalteradas do catalisador e solução durante reações químicas e reação fotocatalítica de primeira ordem de concentração de poluentes e atenuação da luz UV C. O equilíbrio do material do poluente na solução (corante RB 21) e no fotocatalisador é descrito por:

$$\frac{dC}{dt} = R_{\text{Fot}} - \frac{3m_s k_f}{R\rho_s} (C - C_w) \quad (4.1)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{3k_f}{R\rho_s} (C - C_w) - k_{\text{rxn}} I q \quad (4.2)$$

Em que C é a concentração de RB 21 na solução (kg/m^3), C_w é a concentração de RB 21 na solução ajustada ao catalisador (kg/m^3), q é a concentração de RB 21 na superfície do catalisador (kg/kg de catalisador), t é o tempo (s), R é o raio do catalisador (m), m_s é a massa do catalisador por volume de solução (kg de catalisador/ m^3 de solução) (concentrações: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 kg/m^3), ρ_s é a massa específica real do catalisador (kg/m^3), k_f é o coeficiente de transferência de massa por convecção (m/s), k_{rxn} é a constante da taxa de reação fotocatalítica (m^2/J), I é a intensidade da luz UV na superfície do catalisador (W/m^2) e R_{Fot} é a taxa de reação por fotólise ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$).

As condições de contorno iniciais foram:

$$t = 0 \Rightarrow C = C_0, q = 0 \quad (4.3)$$

Em que C_0 foi de 70 mg/L de RB 21 e “ q_w ” e “ C_w ” são relacionados entre si pelo modelo da isoterma de Langmuir, da seguinte maneira:

$$q_w = \frac{q_{max} b C_w}{1 + b C_w} \quad (4.4)$$

O modelo foi resolvido numericamente usando a caixa de ferramentas “toolbox > ODE 23s (*Ordinary Direffential Equation*)” no software MATLAB. Além disso, foi realizado no software R uma análise estatística dos resultados experimentais empregando técnicas de regressão, visando validar os resultados experimentais e prever comportamentos através de modelo matemático preditor.

4.7.2 Cálculo do desvio absoluto médio para obtenção dos parâmetros dos modelos matemáticos

As constantes do modelo de adsorção em monocamadas de Langmuir (q_{max} . e b) foram calculadas a partir das isotermas ajustadas de acordo com a equação de Langmuir aos dados de adsorção experimental usando a caixa de ferramentas de ajuste de curvas no MATLAB. A taxa de reação de fotólise “ $R_{fot.}$ ” foi calculada ajustando os dados experimentais de fotólise do corante RB 21 a uma correlação exponencial usando a caixa de ferramentas de ajuste de curva no MATLAB.

O coeficiente de transferência de massa por convecção k_f e a multiplicação da constante da taxa de reação fotocatalítica e da intensidade da luz UV na superfície do catalisador, $k_{rxn}I$, foram calculados usando a técnica de regressão de parâmetros no MATLAB, minimizando o desvio médio absoluto (DMA) dos resultados do modelo e os dados experimentais. O DMA foi calculado usando a seguinte equação:

$$DMA = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Deg_i^{exp} - Deg_i^{modelo}| \quad (4.5)$$

Em que Deg_i^{exp} e Deg_i^{modelo} são respectivamente as porcentagens de degradação experimental e de modelagem e N é o número de pontos de dados experimentais para cada m_s no reator batelada.

O cálculo das porcentagens de degradação experimental para cada experimento foi realizado via Equação 4.5.1:

$$Deg_i^{\text{exp}}(\%) = \left(1 - \frac{C_{i,t}}{C_o}\right) \times 100 \quad (4.5.1)$$

em que, C_o e $C_{i,t}$ são as concentrações de corante inicial e medidas ao longo do tempo respectivamente.

4.7.3 Planejamento fatorial para a degradação do corante RB 21 em efluente têxtil

Este trabalho é de natureza exploratória em busca das melhores condições para o tratamento dos corantes RB 19, RB 21 e RY 145 em efluentes, por isso foi feita uma investigação prévia para a degradação do corante complexo RB 21 em soluções aquosas, visando aplicar a melhor condição de tratamento dos corantes em efluentes. Desta forma, foi feito um planejamento fatorial para avaliar a degradação do corante RB 21 presente em efluente real, usando o reator tubular descrito na Seção 4.1, empregado o catalisador ZnO.

Nesta etapa dos estudos empregou-se um modelo composto central rotacional 23 (dois níveis e três fatores) no software “*Statistica*”, considerando três fatores: pH inicial (X_1), concentração inicial do corante RB 21 no efluente (X_2), e massa de catalisador (m_{cat}) (X_3), para cinco diferentes níveis como mostrado na matriz da Tabela 9. Esta etapa serviu de base para estudar as melhores condições de tratamento do efluente com o corante RB 21, apontando os valores das variáveis mais favoráveis ao processo, e obter uma equação geral do modelo considerando as interações dos parâmetros.

Os efluentes têxteis produzidos em processos idênticos aos gerados nas indústrias conforme demonstrados na Seção 4.2, foram tratados por processos fotocatalíticos empregando o reator tubular construído neste trabalho. Como a aplicabilidade industrial é o objetivo final de qualquer pesquisa de engenharia, os experimentos deste estudo foram realizados nas condições mais próximas dos efluentes naturais, como pH (~ 10) e temperatura ambiente.

Baseado no planejamento fatorial para a degradação de corantes em efluente foi empregada uma concentração de catalisador de $1,667 \text{ kg/m}^3$ para degradar efluentes com $0,07 \text{ kg/m}^3$ de carga de corantes na sua composição. Este último valor é maior que a maioria daqueles encontrados em publicações mais relevantes listadas na Tabela 1 do Capítulo 1, onde foi proposto a degradação de corantes puros.

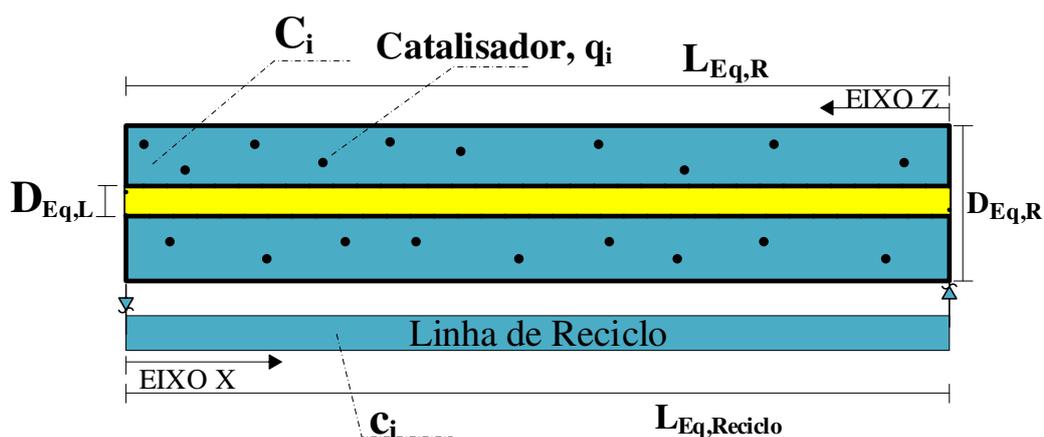
Tabela 9 - Matriz de planejamento fatorial para as reações com RB 21.

Nº de reações	X_1	pH	X_2	C_o (mg/L)	X_3	(m_{cat}) (g)
1	-1	5,5	-1	30	-1	0,5625
2	1	8,5	-1	30	-1	0,5625
3	-1	5,5	1	50	-1	0,5625
4	1	8,5	1	50	-1	0,5625
5	-1	5,5	-1	30	1	1,1875
6	1	8,5	-1	30	1	1,1875
7	-1	5,5	1	50	1	1,1875
8	1	8,5	1	50	1	1,1875
9	-2	4	0	40	0	0,875
10	2	10	0	40	0	0,875
11	0	7	-2	20	0	0,875
12	0	7	2	60	0	0,875
13	0	7	0	40	-2	0,25
14	0	7	0	40	2	1,5
15	0	7	0	40	0	0,875
16	0	7	0	40	0	0,875
17	0	7	0	40	0	0,875

4.7.4 Modelagem matemática e simulação do reator tubular

Os perfis de concentração no reator fotocatalítico podem ser descritos matematicamente aplicando a lei de conservação de massa para o reator e a linha de reciclagem como mostra a simplificação na Figura 15 do reator tubular já discutido na Seção 4.1.

Figura 15 - Simplificação do fotorreator tubular, operado no modo batelada, com a linha de reciclo para o efeito da modelagem.



As principais hipóteses para esse fim são partículas de catalisador esféricas e monodimensionais, temperatura constante, isoterma de equilíbrio de Langmuir entre solução e catalisador, fração de vazios constante ao longo do reator e reação fotocatalítica de primeira ordem, tanto da concentração de poluentes quanto da atenuação da luz UV. O balanço de materiais no reator é descrito a seguir:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + a \frac{\partial q'_i}{\partial t} = -U_r \frac{\partial C_i}{\partial z} - ak_{\text{rxn}} I q'_i - \varepsilon_b R_{\text{Fot.}} \quad (4.6)$$

Onde C_i é a concentração do componente i na solução (kg/m^3), q'_i é a distribuição do componente i na superfície do catalisador (kg/m^2 de catalisador), uma vez que o modelo original da eq. de Langmuir foi multiplicado por $\rho_s(1-\varepsilon)/a$ para obtermos a distribuição de soluto por área de catalisador, Equação 4.48, ρ_s é a massa específica do catalisador, U_r é a velocidade superficial do fluido dentro do reator (m/s), z são os eixos axiais (m), t é o tempo (s), k_{rxn} é a constante da taxa de reação fotocatalítica (m^2/J), I é a intensidade da luz UV na superfície do catalisador (W/m^2) e $R_{\text{Fot.}}$ é o taxa de reação de fotólise ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$). Além disso, “ a ” é a área superficial específica do catalisador no reator (m^2/m^3) que é calculada da seguinte forma:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon_b)}{d_p} \quad (4.7)$$

em que d_p é o diâmetro do catalisador (m) e ε_b e ε são as porosidades do reator e do catalisador respectivamente. Além disso, q_i e C_i são relacionados entre si através do modelo da isoterma de Langmuir:

$$q'_i = \frac{q'_{\text{max.}} b C_i}{1 + b C_i} \quad (4.8)$$

em que $q'_{\text{max.}}$ (kg/m^2) e b (m^3/kg) são as constantes do modelo da isoterma de Langmuir modificada. Substituído q'_i da Eq. (4.8) na Eq. (4.6), obtemos:

$$\left(\varepsilon_b + a \frac{q'_{\text{max.}} b}{(1 + b C_i)^2} \right) \frac{\partial C_i}{\partial t} = -U_r \frac{\partial C_i}{\partial z} - ak_{\text{rxn}} I \frac{q'_{\text{max.}} b C_i}{1 + b C_i} - \varepsilon_b R_{\text{Fot.}} \quad (4A)$$

A Equação 4A pode ser aplicada para leito móvel nos casos em que a velocidade da partícula é muito inferior a velocidade do fluido.

Similarmente, aplicando o balanço de massa aos componentes da linha de reciclo equivalente do reator ($L_{\text{eq Reciclo}} = L_e$), Figura 15, obtemos:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -U_e \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (4B)$$

Em que c_i é a concentração do componente i na linha de reciclo (kg/m^3), U_e é a velocidade do fluido nesta linha (m/s) e x é o eixo axial (m).

As condições de contorno e iniciais para as equações diferenciais parciais acima são mostradas na Eq. 4C:

$$\text{Em } t = 0 \quad \Rightarrow \quad C_i(z, 0) = c_i(x, 0) = C_0$$

$$\text{Em } z = 0 \ (x = L_e) \quad \Rightarrow \quad C_i(0, t) = c_i(L_e, t) \quad (4C)$$

$$\text{Em } z = L_r \ (x = 0) \quad \Rightarrow \quad C_i(L_r, t) = c_i(0, t)$$

Em que L_r (m) é o comprimento do reator, L_e (m) é o comprimento da linha de reciclo e C_{i0} (kmol/m^3) é a concentração inicial do componente i .

Para resolver os modelos matemáticos (Eqs. (4A) e (4B)), a derivada parcial de “ C ” em relação a “ z ” e as derivadas parciais de “ c ” em relação a “ x ” foram expandidas empregando diferenças finitas, aplicando o método das linhas, enquanto as derivadas parciais de “ C ” e “ c ” no tempo foram mantidas inalteradas. As duas equações diferenciais parciais (EDPs) foram convertidas em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDOs), que foram resolvidas numericamente usando a caixa de ferramentas “*toolbox* > ODE 15s (*Ordinary Differential Equation*)” no software MATLAB.

CAPÍTULO V
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÕES COM OS MODELOS
MATEMÁTICOS PARA OUTRAS VARIÁVEIS DOS SISTEMAS

CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÕES COM OS MODELOS MATEMÁTICOS PARA OUTRAS VARIÁVEIS DOS SISTEMAS

5.1 Estudo de adsorção do corante RB 21 empregando aluminas porosas produzidas pelo método sol-gel com separação de fases

De acordo com os parâmetros dos modelos cinéticos demonstrados na Tabela 10 o mecanismo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, apresentado maiores valores de coeficiente de correlação (R^2), revelando que a adsorção sendo governada pelo fenômeno de quimissorção da molécula do RB 21 nos sítios da alumina (Al_2O_3 -P).

Tabela 10 - Parâmetros: cinéticos dos modelos de adsorção e; da isoterma de Langmuir.

Parâmetros dos modelos cinéticos					Parâmetro da isoterma de Langmuir	
Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem				
C_0 (mg/L)	Coef. de correlação (R^2)	K_1 (min ⁻¹)	Coef. de correlação (R^2)	K_2 (g/mg.min)	$q_{máx.}$ (mg/g)	b (L/mg)
40	0,993	0,0141	0,995	0,0005	120,482	0,021
60	0,955	0,0149	0,988	0,0002		
80	0,948	0,0125	0,897	0,0002		
120	0,906	0,0493	0,932	0,0002		

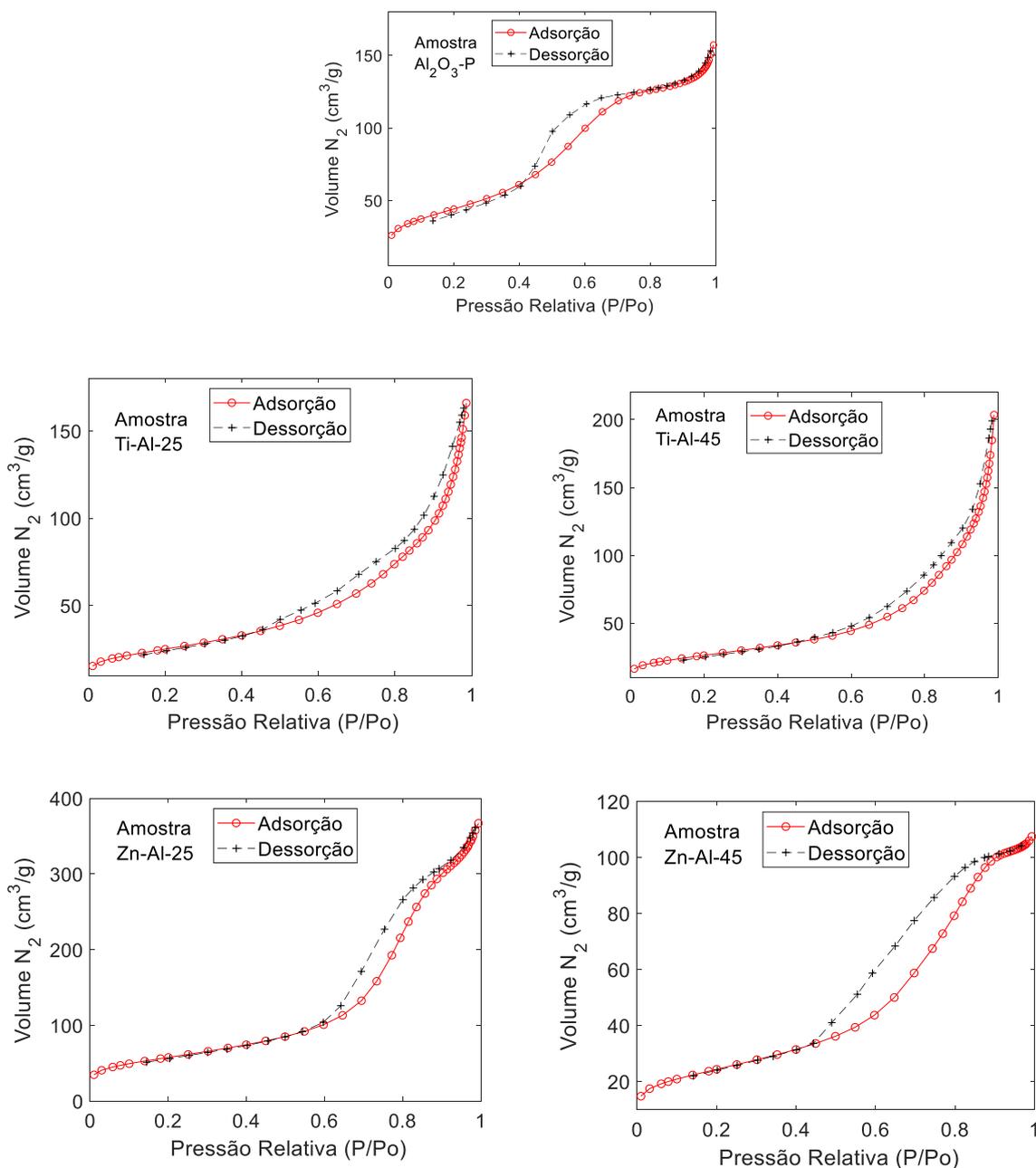
O modelo de isoterma de Langmuir se ajustou aos resultados experimentais de equilíbrio com R^2 igual a 0,986, enquanto o modelo de Freundlich obteve apenas 0,504. Desta forma o modelo de isoterma de Langmuir foi considerado nas etapas de modelagem matemática do trabalho. A capacidade máxima de adsorção, $q_{máx.}$, foi 120,482 mg/g e o parâmetro de adsorção, b , de 0,021 L/mg, sugerindo que os sítios do material são favoráveis a adsorção.

5.2 Fisissorção de N_2 (ASAP) dos materiais óxidos à base de alumina

As isotermas construídas a partir dos resultados experimentais de adsorção e dessorção de N_2 , análise de ASAP, possibilitaram a obtenção das histereses dos materiais óxidos, mostradas na Figura 16. De acordo com a classificação da IUPAC, a forma do laço de histerese da amostra Al_2O_3 -P é da classe H2, característico de poros abertos e fechados com seção transversal irregular de formato cilíndrico. As amostras de alumina compostas por “Zn”

começaram a desaparecer na região de patamar próximo a 1, ocorrendo a formação de isotermas do tipo II, o que é uma característica dos materiais mesoporosos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$). Já nas amostras contendo “Ti”, ocorreu o total desaparecimento da região de patamar próximo a 1, com histereses do tipo H3 entre as isotermas de adsorção e dessorção, evidenciando a presença de mesoporos irregulares no formato de fendas.

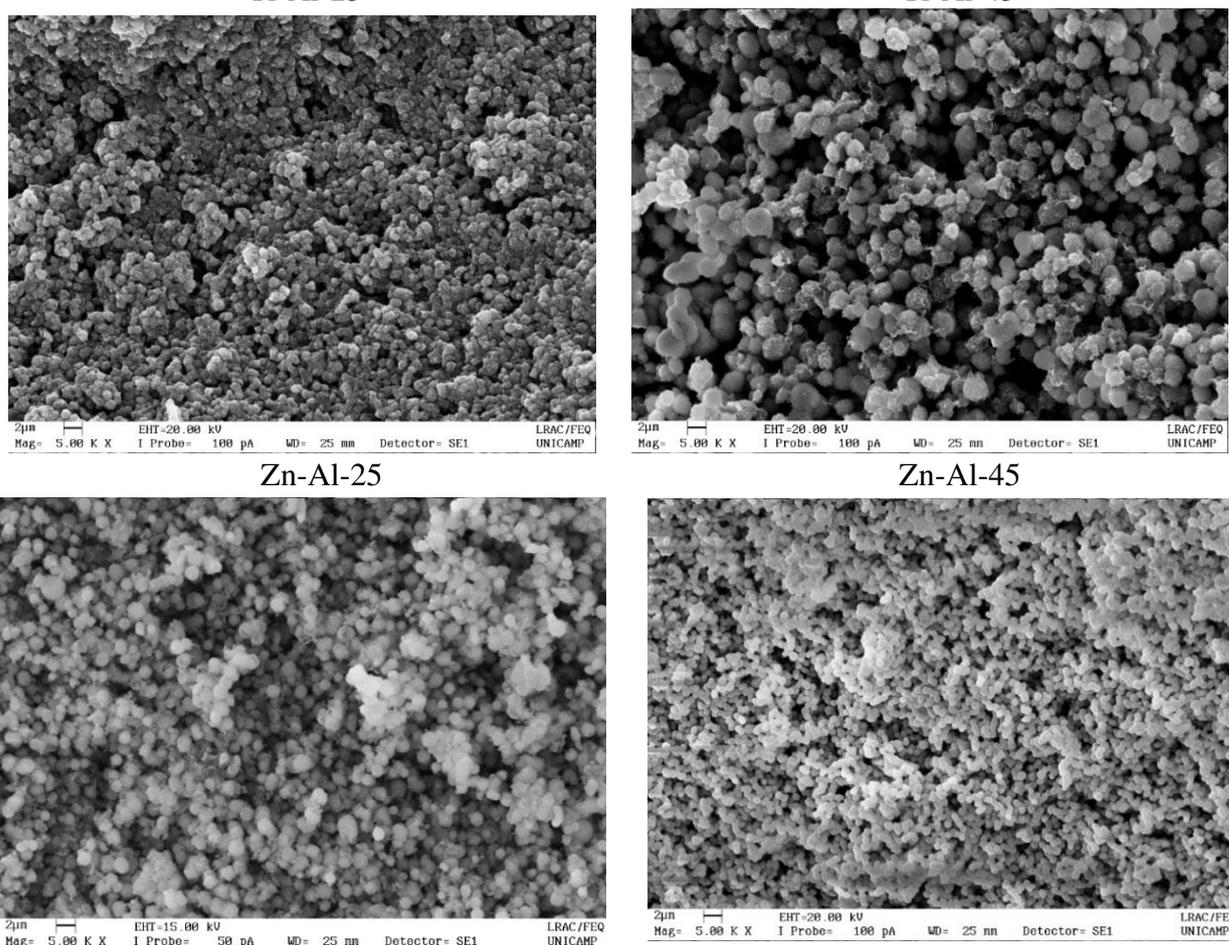
Figura 16 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais óxidos à base de alumina.



5.3 MEV dos materiais óxidos de alumina funcionalizados com Zn e Ti

Os materiais óxidos de alumina funcionalizados com os metais Ti e Zn apresentaram uma textura superficial analisada por MEV bastante peculiar com a formação de partículas metálicas na superfície. Além disso, conforme a Figura 17, dentre todas os materiais funcionalizados, podemos observar que a amostra Zn-Al-25 apresentou maiores poros com distribuição homogênea dos conglomerados de partículas responsáveis pela textura.

Figura 17 - Imagens dos materiais de alumina funcionalizadas com Zn e Ti obtidas por MEV.



5.4 Efeitos da adsorção e fotodegradação do corante RB 21 empregando materiais óxidos à base de aluminas

As aluminas porosas serviram de suporte para a formação de óxidos mistos com zinco e titânio em diferentes materiais como descrito no Capítulo 3. Foi feito um estudo

preliminar para avaliar a funcionalidade catalítica e adsortiva dos materiais empregando o corante RB 21 por ser de maior complexidade química no ponto de vista de degradação e remoção do meio líquido. No reator batelada foram empregados 400 mg/L de material sólido e uma concentração inicial de 70 mg/L de RB 21, preparada em água destilada.

A Figura 18 mostra os resultados da análise da remoção do corante ao longo do tempo de análise, com as contribuições dos efeitos da adsorção, fotólise e fotodegradativos em geral. No estudo da fotocatalise não é possível avaliar de maneira individual os fenômenos de adsorção e fotólise, uma vez que estes ocorrem ao mesmo tempo durante a fotocatalise.

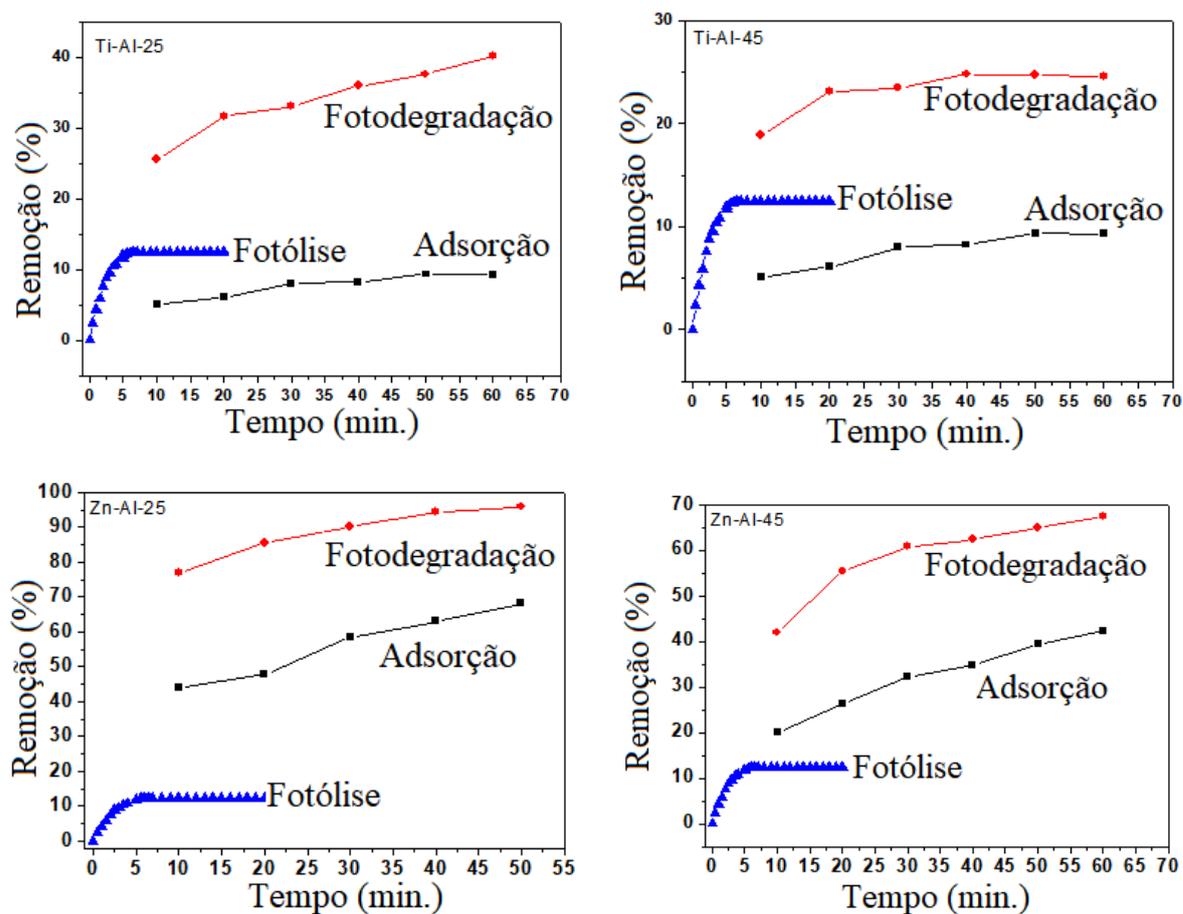
O desempenho de cada material na remoção do corante RB 21 apresentou características distintas, Figura 18, para a adsorção e fotocatalise. O primeiro fenômeno está associado à porosidade dos materiais, aliada aos sítios adsortivos, bem como a sua área superficial específica (A_{BET}). Já a fotólise está associada ao fenômeno da radiólise das moléculas de água, gerando radicais que podem degradar compostos orgânicos.

Para os materiais Ti-Al-25 e Ti-Al-45, quando analisamos as contribuições da adsorção e fotólise separadamente e subtraímos da curva de “Fotodegradação”, percebe-se que estes materiais óxidos não apresentam atividade fotocatalítica, pois os efeitos de adsorção e fotólise já removem praticamente a parcela corante RB 21 em solução que está sendo removida no estudo da fotocatalise.

Os materiais de alumina funcionalizadas com baixa quantidade Zn (Zn-Al-25) demonstrou alguma atividade fotocatalítica removendo próximo dos 100% do corante em solução em 60 min de experimento, com cerca de 25% de remoção via degradação fotocatalítica. Por outro lado, a amostra com maior quantidade de Zn (Zn-Al-45) apresentou baixa taxa de fotocatalise, uma explicação plausível para este efeito pode ser a baixa A_{BET} dos demais materiais, fornecendo menos sítios para adsorção e fotocatalise respectivamente, uma vez que o material Zn-Al-25 apresentou a maior área BET e volume total de poros entre os demais, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de área superficial específica dos materiais à base de alumina.

	Área BET (m ² /g)	Volume total BJH (cm ³ /g)
Ti-Al-25	90,21	0,2594
Ti-Al-45	94,77	0,3174
Zn-Al-25	207,1	0,5722
Zn-Al-45	87,44	0,1691

Figura 18 - Tratamento de solução com o corante RB 21 empregando os materiais óxidos fotocatalíticos suportados em aluminas.

5.5 Conclusões parciais sobre os materiais sintetizados à base de alumina

A degradação do corante RB 21 por fotocatalise empregando os materiais óxidos à base de alumina como catalisador não foi muito elevada. Os melhores resultados para aplicação em fotocatalise e adsorção foi para o material com menor teor de Zn (Zn-Al-25). Como este

trabalho é de natureza exploratória para a aplicação de catalisadores em sistemas fotocatalíticos, propusemos a trabalhar com materiais à base de ZnO.

5.6 Óxido de zinco aplicado na degradação de moléculas orgânicas

Esta etapa mostra a aplicação do ZnO sintetizado pelo método de co-precipitação de metais no tratamento de efluentes da indústria têxtil empregando reator tubular construído no laboratório conforme a descrição do Capítulo 4.

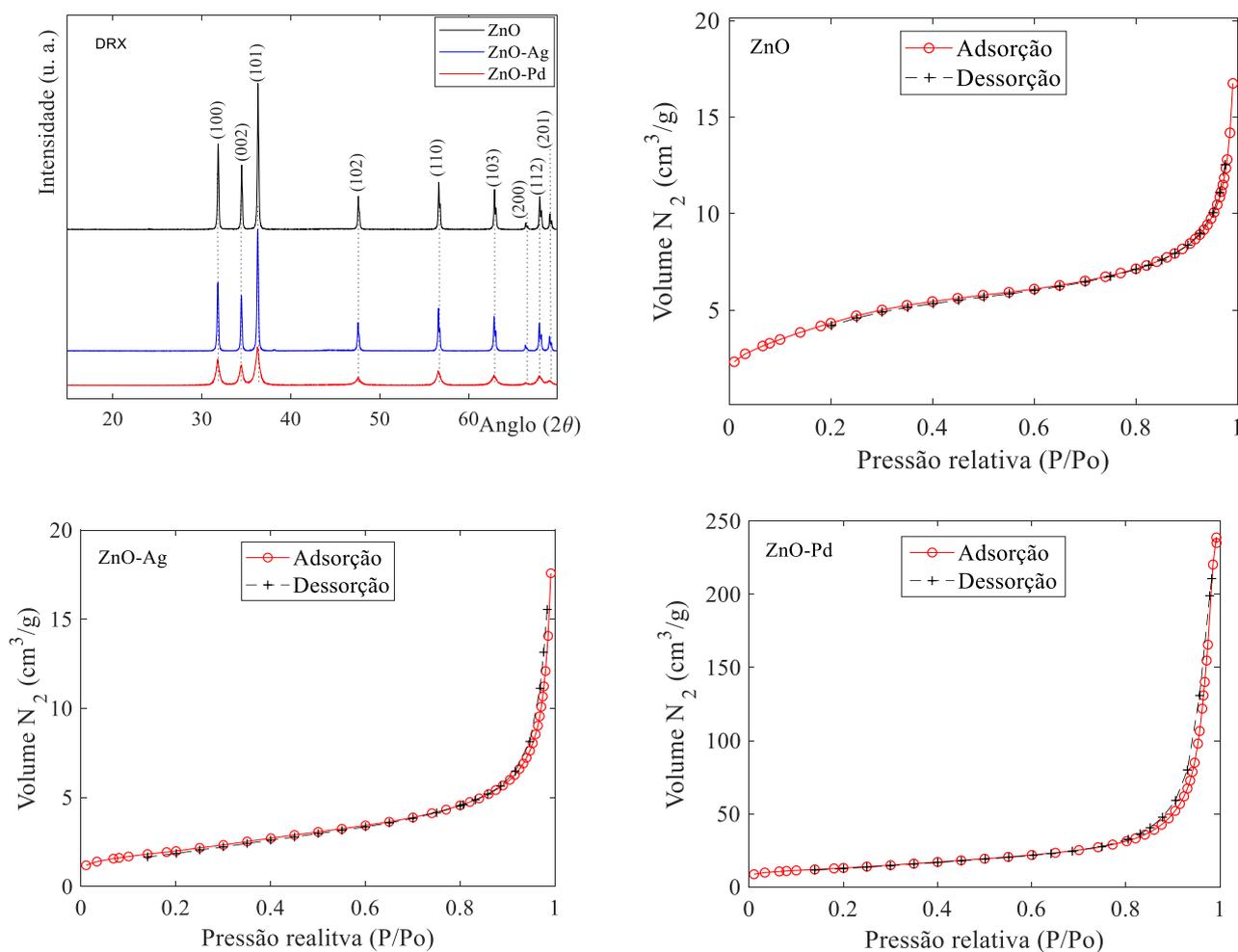
A análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos catalisadores ZnO impregnados com metais Ag e Pd demonstrou que 1,123% do Pd e 0,986% do Ag foram incorporados na superfície do ZnO, o que alterou conseqüentemente a estrutura física dos materiais.

A análise de DRX (Figura 19) revelou que os materiais exibiam apenas os picos de cristalinidade da estrutura hexagonal do ZnO pertencente à fase wurtzita, de acordo com o “*Inorganic Crystal Structure Database*” (código 01-089-1397). Com base na área de pico mais intensa (2θ igual a $36,25^\circ$), a amostra de ZnO-Ag apresentou a maior cristalinidade. Assim, a cristalinidade das demais amostras foi normalizada com base no ZnO-Ag, que resultou em 81,3% para o ZnO e 31,1% para o ZnO-Pd. Desta forma, a impregnação de átomos de Ag teve um efeito menor na cristalinidade do ZnO em comparação ao Pd devido ao método de preparação. O emprego de calor e um meio ácido para a solubilização do paládio (PdCl_2) no método de preparação teve um efeito destrutivo na cristalinidade do material (ZnO-Pd). Em contraste, nenhum impacto foi encontrado no ZnO-Ag por mérito da solubilização do $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ em água destilada com leve agitação.

De acordo com a Figura 19, a análise de ASAP para os óxidos à base de zinco demonstraram que estes materiais (ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd) apresentam baixa histerese. Segundo a classificação da “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC) estes materiais apresentam histerese do tipo H3 e são característicos de materiais de baixa porosidade, formadas pelo empilhamento de partículas, originando plaquetas em forma de fenda. As áreas BET, nesta ordem: ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd, foram: 16,269, 7,197 e 46,149 m^2/g e massas específicas (por PIC) de 5,55, 5,713 e 5,258 g/cm^3 , respectivamente. A impregnação do ZnO com Pd causou um aumento considerável na área superficial do material obtido (ZnO-Pd), tornando esse material mais leve. Uma explicação plausível para este

fenômeno é o tratamento ácido com aquecimento empregado para a dissolução do PdCl_2 , de caráter agressivo para a estrutura do ZnO na obtenção do ZnO-Pd. Entretanto a impregnação do ZnO com Ag teve um efeito inverso, uma vez que a dissolução do $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ é relativamente simples por ser em água destilada com agitação, conforme descrito no Capítulo 3, De acordo com as análises de MasterSizer e Zetasiser, as partículas de ZnO sintetizadas no presente estudo mediram 0,119 e 0,55 μm respectivamente.

Figura 19 - Análises de DRX e ASAP dos materiais à base de óxido de zinco.



5.7 Fotocatálise em reator batelada para a degradação do corante RB 21 e modelagem matemática

Foi empregado o reator batelada descrito no Capítulo 4 para a fotodegradação do corante RB 21 com diferentes quantidades do catalisador ZnO, assumindo o diâmetro médio das nanopartículas de 0,119 μm obtidos pela técnica de Mastersizer.

A Figura 20A exibe os dados experimentais do equilíbrio de adsorção (pontos circulares em vermelho), e o modelo da isoterma de Langmuir (linha sólida). Os pontos de dados estão concentrados perto do modelo de Langmuir, com um coeficiente de determinação de 0,97. Os valores de q_{max} . e b obtidos a partir desta figura são apresentados na Tabela 12.

A Figura 20B mostra os dados experimentais da degradação da fotólise ao longo de 20 min com uma concentração inicial (C_0) de RB 21 de 0,072 e 0,035 kg/m^3 , A fotólise degradou aproximadamente 12,46% do corante, com C_0 de 0,072 kg/m^3 e 14,79% em um C_0 de 0,035 kg/m^3 durante 5 min e depois permaneceu inalterada com um tempo de fotólise adicional, A seguinte correlação exponencial, Equação 5,1, foi bem ajustada aos dados experimentais para avaliar a fotodegradação (FD) do corante.

$$FD = A(1 - e^{-Bt}) \times 100 \quad (5.1)$$

Esta equação correlaciona os dados experimentais com um coeficiente de determinação de 0,99. A Figura 20B mostra os resultados da equação, demonstrando excelente concordância com os dados experimentais. Os valores A e B obtidos, juntamente com os outros parâmetros necessários para resolver o modelo: o raio médio (R) e a massa específica (ρ_s), são apresentados na Tabela 12, a qual mostra que a alteração da concentração inicial não mudou o valor correspondente ao parâmetro B , mas tem um pequeno efeito no parâmetro A . A taxa de reação da fotólise pode ser obtida pela derivação da degradação por fotólise em função do tempo, Equação 5.2.

$$R_{\text{Fot.}} = -\frac{C_0}{100} \frac{d(FD)}{dt} = -ABC_0 e^{-Bt} \quad (5.2)$$

Figura 20 - Comparação entre dados experimentais e o modelo de isoterma adsorção de Langmuir (A) e dados experimentais de degradação por fotólise e Eq. (2) acima de 20 min (B).

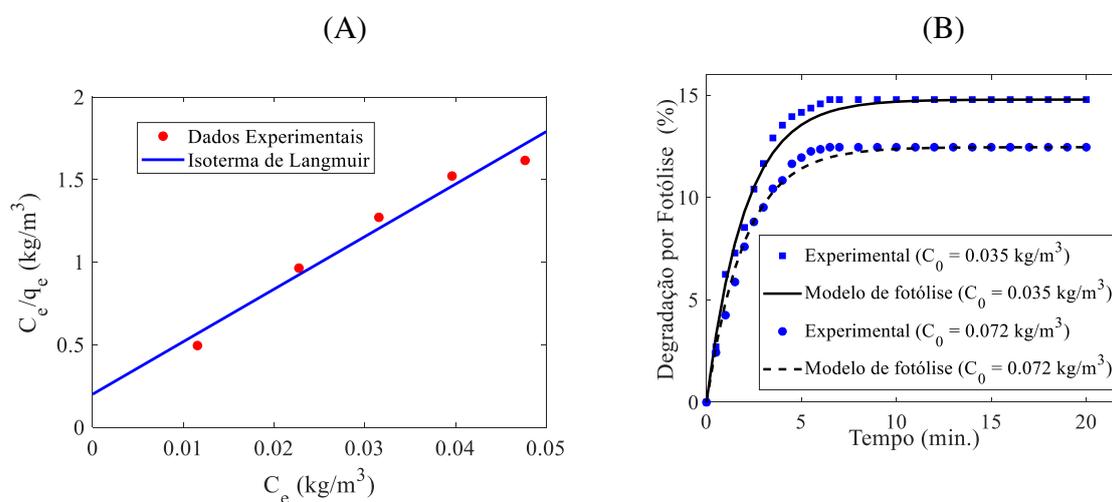


Tabela 12 - Parâmetros numéricos (A e B), valores das constantes da isoterma de Langmuir ($q_{max.}$ e b), e propriedades físicas do ZnO (R e ρ_s).

Parâmetros	Unidades	Valores
$q_{max.}$	Kg/kg	$3,145 \times 10^{-2}$
b	m ³ /kg	$1,582 \times 10^2$
A ($C_0 = 0,072$ kg/m ³)	-	$1,246 \times 10^{-1}$
A ($C_0 = 0,035$ kg/m ³)	-	$1,479 \times 10^{-1}$
B ($C_0 = 0,072$ kg/m ³)	1/s	$8,275 \times 10^{-3}$
B ($C_0 = 0,035$ kg/m ³)	1/s	$8,275 \times 10^{-3}$
R	m	$5,950 \times 10^{-8}$
ρ_s	kg/m ³	$5,552 \times 10^3$

A Tabela 13 mostra os valores de k_f e $k_{rxn}I$ obtidos através da minimização do desvio médio absoluto (DMA). O valor numérico de $k_{rxn}I$ foi o mesmo em todas as simulações e superior a $3,00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, enquanto o valor numérico de k_f mostrou dependência com m_s e variou de $2,19 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ a $3,96 \times 10^{-8} \text{ m/s}$. Os valores de DMA para cada simulação estão na Tabela 13.

A melhor concordância entre os resultados do modelo e os dados experimentais foi encontrada quando $m_s = 0,20 \text{ kg/m}^3$, com DMA de 0,73%, seguido de $m_s = 0,60 \text{ kg/m}^3$, com DMA

de 1,33% e $m_s=1 \text{ kg/m}^3$, com um DMA de 3,17%. A Figura 21 mostra o impacto dos parâmetros ajustáveis, k_f e $k_{rxn}I$, no DMA para $m_s=1 \text{ kg/m}^3$ como exemplo. O valor de $k_{rxn}I$ foi ajustado para $3,00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ na Figura 20A e o valor de k_f foi ajustado para $3,96 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ na figura 21B. Como pode ser visto nesta Figura, o DMA é aproximadamente 58% em $k_f=1,00 \times 10^{-9} \text{ m/s}$, diminui drasticamente com o aumento de k_f até atingir um mínimo de 3,17% e depois aumenta com o incremento adicional em k_f até atingir cerca de 25% em $k_f=1,00 \times 10^{-6} \text{ m/s}$.

Figura 21 - Influência do k_f (A) e $k_{rxn}I$ (B) sobre o DMA para $m_s = 1 \text{ kg/m}^3$.

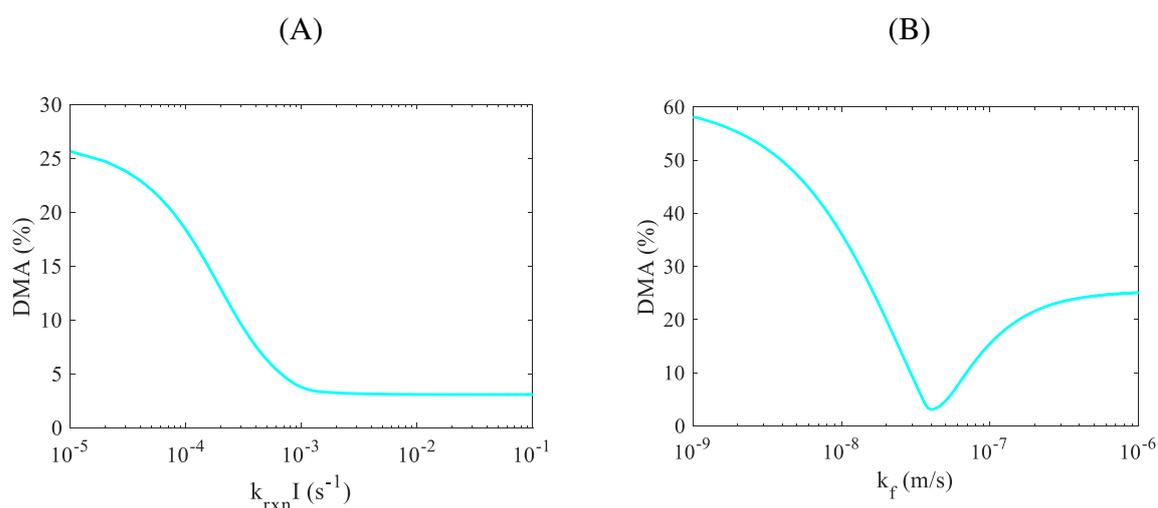


Tabela 13 - valores numéricos de k_f , $k_{rxn}I$ e DMA.

m_s (kg/m^3)	$k_{rxn}I \times 10^3$ (s^{-1})	$k_f \times 10^8$ (m/s)	DMA (%)
1,00	$\geq 3,00$	3,96	3,17
0,80	$\geq 3,00$	3,37	5,24
0,60	$\geq 3,00$	2,59	1,33
0,40	$\geq 3,00$	2,19	4,02
0,20	$\geq 3,00$	2,26	0,73

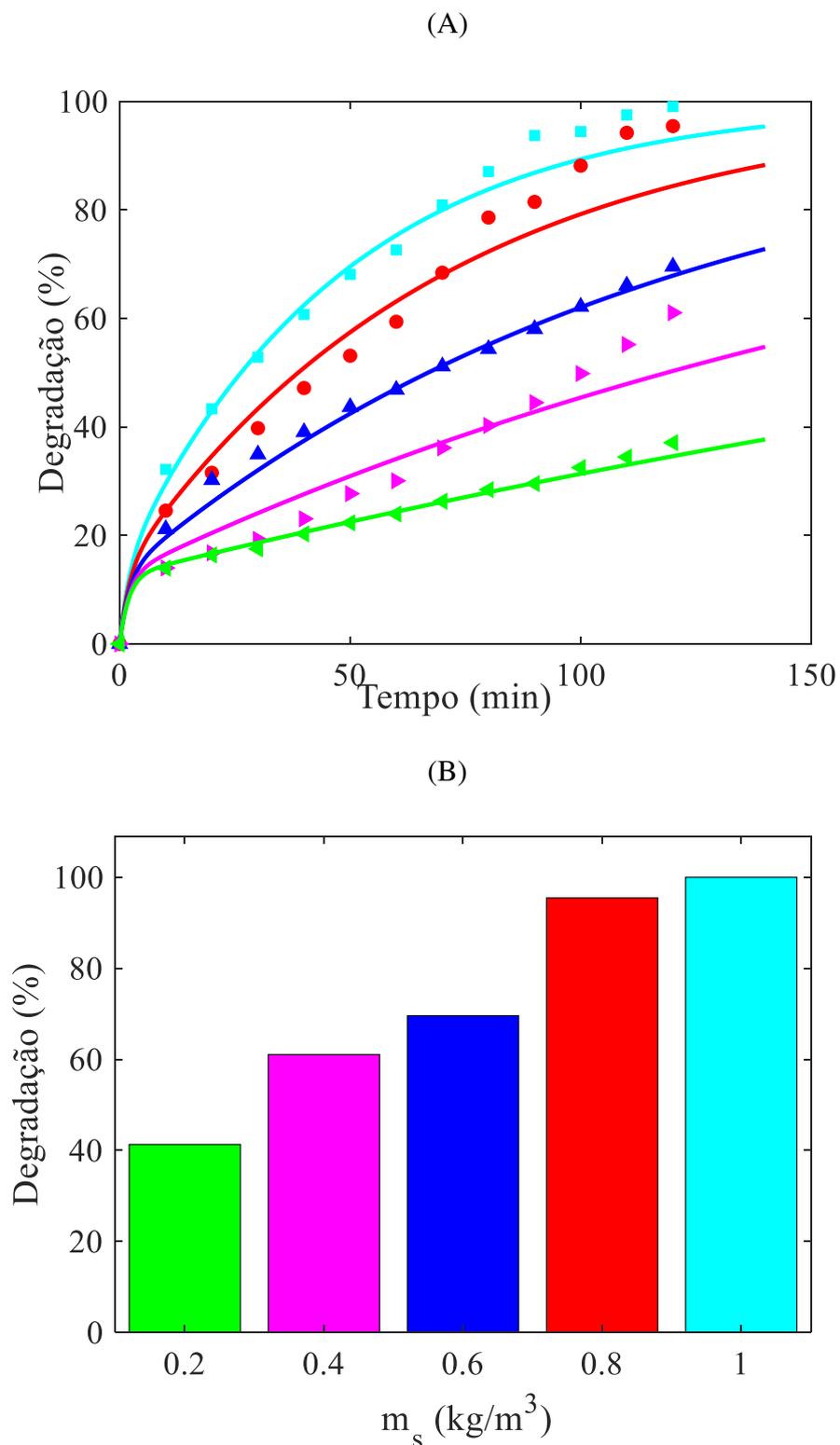
Existe apenas um valor de k_f ($3,96 \times 10^{-8} \text{ m/s}$) que leva ao desvio mínimo do modelo dos dados experimentais e esse valor foi reportado na Tabela 13. Com base na Figura 21B, o DMA diminuiu de acima de 25% para o $k_{rxn}I$ de $1,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para 4% e passando a assumir $11,00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. No entanto, para o $k_{rxn}I$ superior a $3,00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, um aumento adicional no $k_{rxn}I$

não afeta a precisão do modelo. Portanto, uma faixa de $k_{\text{rxn}}I$ pode ser usada para minimizar o erro, conforme relatado na Tabela 13. Isso indica que a degradação fotocatalítica para $k_{\text{rxn}}I$ igual ou superior a $3,00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ é controlada principalmente pelo mecanismo de transferência de massa por convecção.

A Figura 22 mostra a degradação fotocatalítica do corante RB 21 com diferentes massas de catalisador por volume de solução, cuja legenda está de acordo com a Figura 22B. Na Figura 22A, os pontos experimentais de degradação fotocatalítica são comparados com o modelo matemático, curvas. A Figura 22B mostra o impacto de m_s na porcentagem final de degradação nos dados experimentais ao longo de 120 min. A degradação fotocatalítica do RB 21 aumentou com o incremento de m_s e o valor de 1 kg/m^3 levou à degradação máxima (100%) durante 120 min

Este aumento na degradação pode estar relacionado ao aumento na área do sítio ativo do catalisador com o aumento em m_s . Como mostrado na Figura 22A o modelo demonstrou uma acurácia na previsão da degradação do RB 21 no tempo inicial e intermediário do processo fotocatalítico, enquanto desviou dos dados experimentais para m_s : 1, 0,8 e 0,4 kg/m^3 no final do processo. Essa discrepância pode estar associada com as simplificações empregadas no desenvolvimento do modelo matemático, como as partículas monodimensionais assumidas, da concentração homogênea de corante na solução, apesar do limite de potência do agitador mecânico e propriedades físicas constantes no meio, apesar da mudança na concentração de poluentes na solução ao longo do tempo.

Figura 22 - Comparação entre o modelo e os dados experimentais para cada diferente concentração de ZnO (A), e a relação entre degradação máxima do RB 21 (%) e a concentração de ZnO empregada (kg/m^3) (B).



A fotodegradação do corante RB 21 tem característica ao longo do tempo que permitiria, em princípio, uma análise por séries temporais. Entretanto, o reduzido número de dados experimentais impossibilita o uso de modelos preditores adequados por essa técnica

estatística. Por outro lado, as regressões lineares (RL) entre os rendimentos de degradação do corante (%) e o tempo de reação (min), para cada concentração de catalisador (m_s), foram estatisticamente significativas, com ajuste de R^2 pelo menos iguais a 95 % e valores de p bem inferiores a 5% de significância, Tabela 14A, A forte correlação, entre a quantidade de catalisador (kg/m^3) e a taxa de variação do rendimento na degradação (%), isto é, as inclinações das linhas de RL da Tabela 14A, permitiu propor a equação preditora da Tabela 14B em função da quantidade de catalisador (m_s).

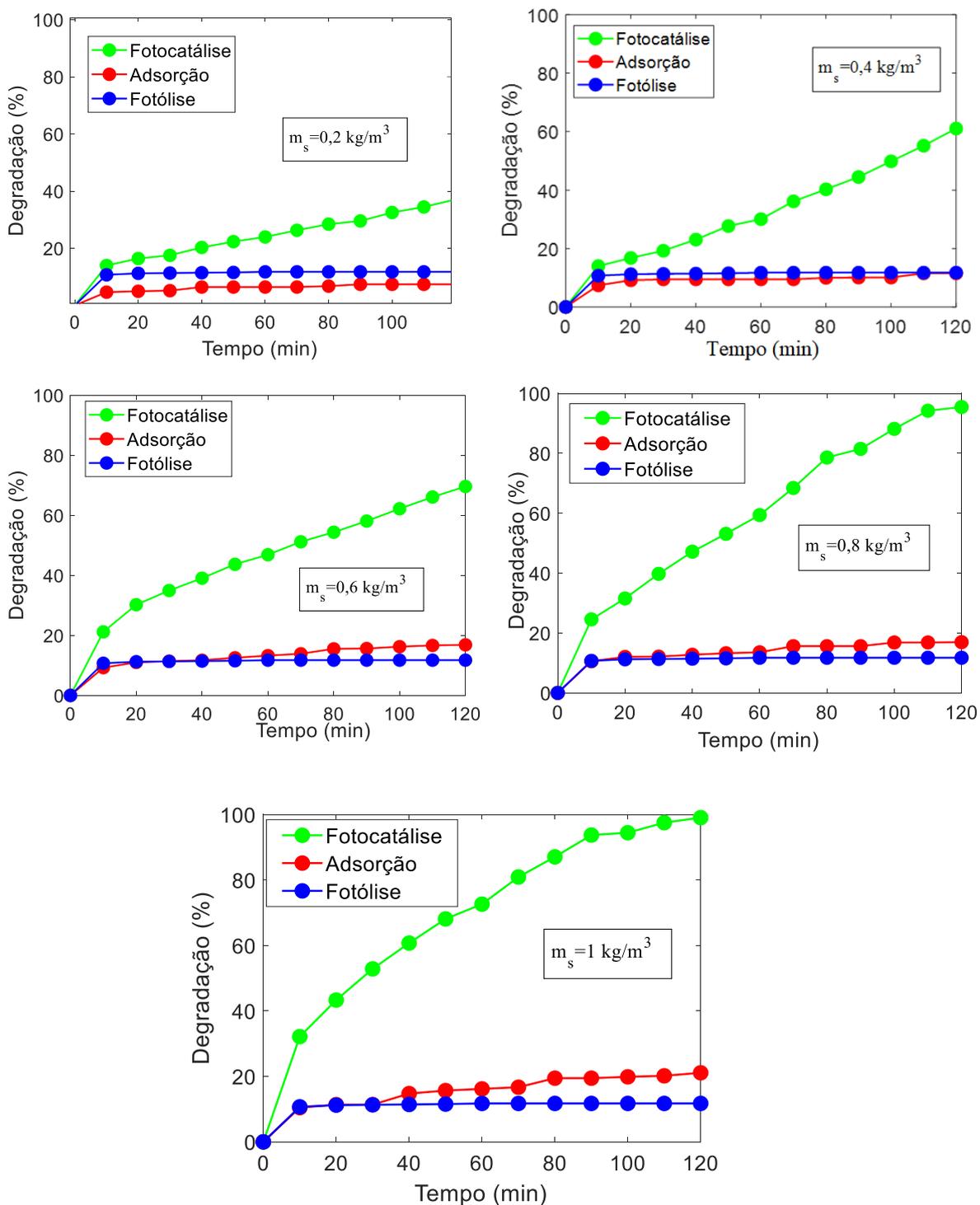
Tabela 14 - Regressão linear dos resultados experimentais em reator batelada.

		Coef. angular	Intercepto	GL	F	R^2	
m_s (kg/m^3)		(%/min)				ajustado	p -Valor
A	0,2	0,348	0	11	232,6	0,95	$9,56 \times 10^{-9}$
	0,4	0,512	0	11	1212	0,99	$1,32 \times 10^{-9}$
	0,6	0,668	0	11	258,8	0,96	$5,45 \times 10^{-9}$
	0,8	0,911	0	11	561,6	0,98	$8,60 \times 10^{-11}$
	1	1,017	0	11	226,3	0,95	$1,11 \times 10^{-8}$
		Coef. angular	Intercepto	GL	F	R^2	
B Eq. Preditora		(%/kg/m ³)				ajustado	p -Valor
B Eq. Preditora		0,868	0,17	3	282,1	0,99	$4,6 \times 10^{-4}$

$F_{\text{Tab.}} = 0,95$

A Figura 23 mostra as contribuições da adsorção e fotólise na degradação fotocatalítica de RB 21 para diferentes massas de catalisador por volume de solução. O perfil de fotólise é o mesmo em todas as parcelas da Figura 23, com uma porcentagem final de 12,46%, porque a fotólise ocorre na ausência do catalisador. No entanto, o perfil de adsorção difere nessas parcelas graças à mudança na massa do catalisador por volume da solução, que conseqüentemente altera o número de sítios de adsorção na superfície. A remoção do corante por ação da adsorção para valores pequenos de m_s (0,2 e 0,4 kg/m^3) é menor que a degradação proveniente da fotólise, enquanto o oposto é observado para valores mais altos de m_s (0,6 a 1 kg/m^3). O aumento na massa de catalisador por volume de solução teve um impacto muito maior na degradação fotocatalítica do que na adsorção, com um aumento na degradação de aproximadamente 40% para $m_s=0,2 \text{ kg}/\text{m}^3$ a 100% para $m_s=1,0 \text{ kg}/\text{m}^3$.

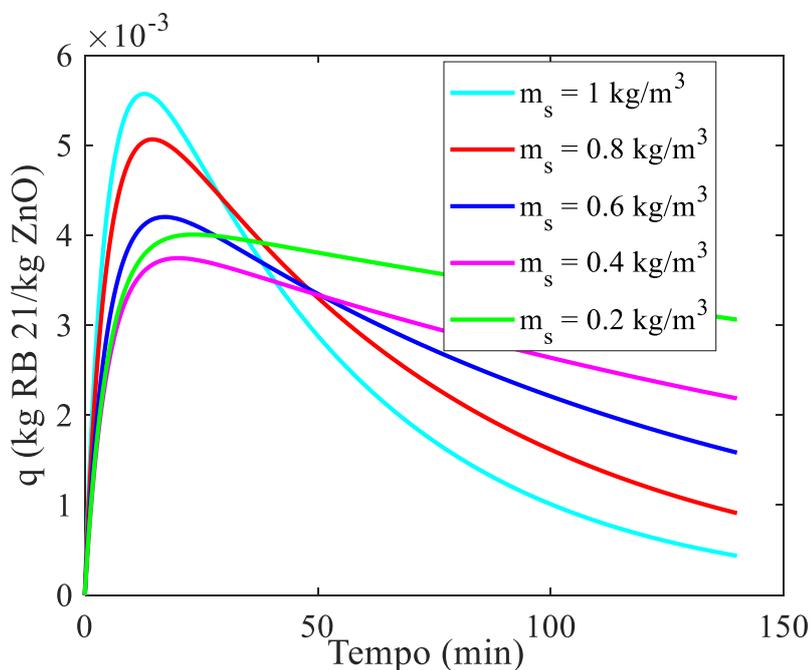
Figura 23 - Experimentos de degradação do RB 21 com ZnO ao longo do tempo com diferentes concentrações de catalisador (m_s), considerando a fotólise, adsorção e fotocatalise.



A Figura 24 mostram os perfis de concentração de RB 21 na superfície do catalisador para cada experimento. Para cada massa de catalisador por volume de solução (m_s), a concentração de RB 21 (q) aumentou rapidamente, atingindo um máximo bem abaixo de 20 min, seguido de um declínio gradual. A concentração de RB 21 na superfície do catalisador é

inicialmente zero, depois aumenta por ação da transferência de massa de convecção do RB 21 do volume da solução para a superfície do catalisador e é consumida simultaneamente pela reação fotocatalítica nesta superfície.

Figura 24 - Concentração de RB 21 sobre a superfície do catalisador ao longo do tempo, empregando diferentes massas por volume de solução (m_s).



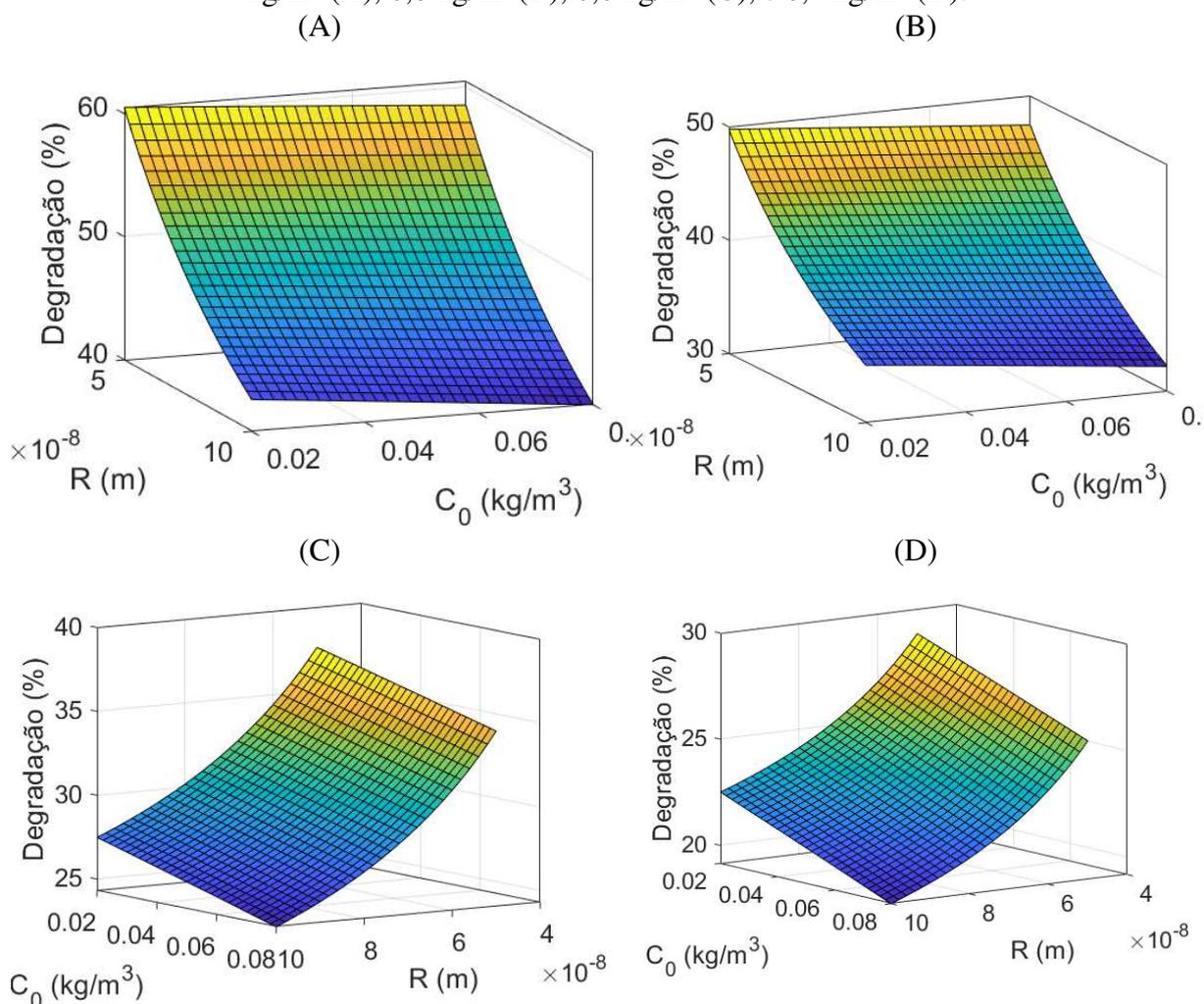
A taxa de transferência de massa por convecção é inicialmente maior que a taxa de reação fotocatalítica. Assim, a concentração de RB 21 na superfície do catalisador aumenta até atingir um pico, quando a taxa de transferência de massa por convecção é igual à taxa de reação fotocatalítica. A taxa de reação fotocatalítica que se torna maior que a taxa de transferência de massa por convecção por causa do gradiente decrescente de concentração entre a solução e a superfície do catalisador. Conseqüentemente, a concentração de RB 21 na superfície do catalisador diminui. A concentração mais elevada de ZnO na Figura 24 ($m_s=1,0 \text{ kg/m}^3$) fez aumentar a adsorção em relação aos demais, mas não excedeu o parâmetro q_{max} no modelo de Langmuir ($3,145 \times 10^{-2} \text{ kg/kg}$).

Após validar o modelo experimental, de acordo com a Figura 21, este modelo foi usado para investigar a influência do diâmetro médio do catalisador e da concentração inicial de poluentes na porcentagem de degradação para várias massas de catalisadores por volume de solução (Figura 25). Assume-se nesta figura que a alteração do tamanho do catalisador não

altera o coeficiente de transferência de massa por convecção e a alteração da concentração inicial de poluentes não afeta as propriedades físicas das soluções.

De acordo com a Figura 25, a porcentagem de degradação fotocatalítica aumentou consideravelmente com a diminuição no tamanho do catalisador (devido ao efeito da área superficial específica do catalisador) e aumentou moderadamente com a diminuição na concentração inicial de poluentes devido ao incremento de sítios reacionais por moléculas de corante. Esta figura também revela que o impacto da concentração inicial de RB 21 na degradação fotocatalítica é mais significativo com menor massa de catalisador em solução. Por exemplo, o efeito da concentração inicial do poluente para $m_s=0,2 \text{ kg/m}^3$ é perceptível, enquanto a concentração inicial de poluentes para $m_s=1 \text{ kg/m}^3$ não teve nenhum efeito significativo na degradação fotocatalítica.

Figura 25 - Influência do raio médio (R) do catalisador (ZnO) e concentração inicial do poluente (RB 21) na porcentagem de degradação ao longo de 30 min para vários m_s : 1 kg/m^3 (A), 0,8 kg/m^3 (B), 0,6 kg/m^3 (C), e 0,4 kg/m^3 (D).



Os resultados da Figura 25 estão de acordo com os relatados dos autores: Xu *et al.*, (1999) e Mirghani *et al.*, (2015). A primeiro usou a anatase TiO_2 para a degradação fotocatalítica do azul de metileno e demonstrou que a diminuição do tamanho do catalisador de 49 μm para 0,03 μm aumentou a porcentagem de degradação de 40% para 100% por 10 minutos de experimento, Mirghani utilizou nanopartículas de WO_3/TiO_2 para a redução fotocatalítica de Pb^{2+} sob irradiação UV e evidenciou que a diminuição da concentração inicial de Pb^{2+} de 0,025 kg/m^3 para 0,010 kg/m^3 , em uma solução na temperatura de 4 °C, massa do catalisador de 0,001 kg e velocidade de agitação de 600 rpm, conseguindo aumentar o percentual de degradação de 63,3% para 70,7%.

5.8 Conclusões Parciais Sobre alguns materiais e a aplicação do Reator Batelada

Os materiais óxidos sintetizados empregando a alumina como suporte foram interessantes para a aplicação em fotocatalise quando usou-se baixa concentração do metal dopante de “Zn” no processo sol-gel com separação de fases.

A comparação do ZnO sintetizado neste estudo com os disponíveis na literatura demonstrou viabilidade para aplicações industriais devido ao seu baixo custo, com exigência de baixo poder de irradiação UV (12 W) e alto desempenho de degradação do corante com alta concentração de RB 21.

O incremento da massa do catalisador por volume de solução de 0,20 para 1,00 kg/m^3 aumentou a degradação fotocatalítica de 40% para aproximadamente 100% durante 120 min. Além disso, a regressão linear entre os rendimentos de degradação do corante (%) e o tempo de reação (min), para cada concentração de catalisador (m_s) foram estatisticamente satisfatórias. Em consequência deste fato, a forte correlação entre a quantidade de catalisador e o rendimento na degradação (%) permitiu propor uma equação preditora para a taxa de degradação do RB 21, quando a concentração de catalisador (ZnO) for conhecida.

O ajuste dos parâmetros do modelo possibilitou que os valores de $k_{\text{rxn}}I$ fossem superiores a $3,00 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ e variou de $2,19 \times 10^{-8} \text{ (m/s)}$ a $3,96 \times 10^{-8} \text{ (m/s)}$ para k_f .

O DMA mínimo do modelo em relação aos dados de degradação experimental foi inferior a 1% e o desvio máximo em torno de 5%. O modelo mostrou que a diminuição da concentração do RB 21 favorece a sua degradação, particularmente em maior massa de

catalisador por volume de solução, e que a diminuição do tamanho do catalisador levou a um aumento na porcentagem de degradação fotocatalítica.

5.9 Planejamento fatorial para a degradação do corante RB 21 presente no efluente industrial

As respostas Y_r avaliadas para cada experimento reportam a degradação máxima alcançada (%), que completam a última coluna da matriz do planejamento fatorial, Tabela 15. O melhor ajuste estatístico para os dados experimentais foi linear, com coeficiente de correlação (R^2) ajustado de 0,75 de p -valores inferiores a 0,7 para serem considerados aceitos.

Tabela 15 - Matriz de planejamento fatorial para as reações com RB 21 e as respostas (Y_r).

Nº de reações	$X_1 =$	pH	$X_2 =$	C_o (mg/L)	$X_3 =$	$m_{cat.}$ (g)	Y_r
1	-1	5,5	-1	30	-1	0,5625	97,996
2	1	8,5	-1	30	-1	0,5625	94,284
3	-1	5,5	1	50	-1	0,5625	46,877
4	1	8,5	1	50	-1	0,5625	55,498
5	-1	5,5	-1	30	1	1,1875	93,586
6	1	8,5	-1	30	1	1,1875	95,528
7	-1	5,5	1	50	1	1,1875	53,017
8	1	8,5	1	50	1	1,1875	85,207
9	-2	4	0	40	0	0,875	74,639
10	2	10	0	40	0	0,875	75,843
11	0	7	-2	20	0	0,875	100,000
12	0	7	2	60	0	0,875	38,856
13	0	7	0	40	-2	0,25	36,905
14	0	7	0	40	2	1,5	87,678
15	0	7	0	40	0	0,875	68,687
16	0	7	0	40	0	0,875	71,754
17	0	7	0	40	0	0,875	69,746

Segundo a estatística de regressão, testada para os dados experimentais com 95% de confiança, o R-quadrado ajustado foi de 0,75. De acordo com os resultados da análise estatística apresentados na Tabela 16, as variáveis significativas aparecem na curva de regressão linear (RL), equação 5.3, para a resposta de degradação (Y_r) das moléculas de corante.

$$Y_r = 103,491 - 1,644 * C_o + 26,846 * m_{cat.} \quad (5.3)$$

Tabela 16 - Resultados da regressão linear.

	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F _(Calc.)	F de significação
Regressão	5559,245	3	1853,082	16,729	$9,474 \times 10^{-5}$
Resíduo	1439,980	13	110,768		
total	6999,224	16			

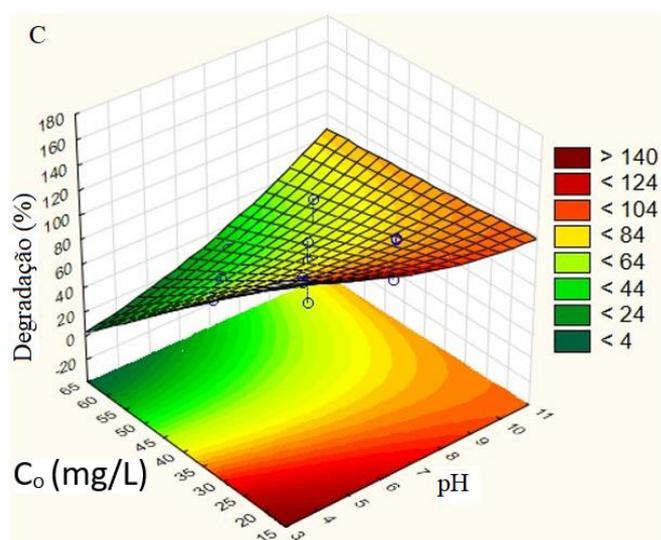
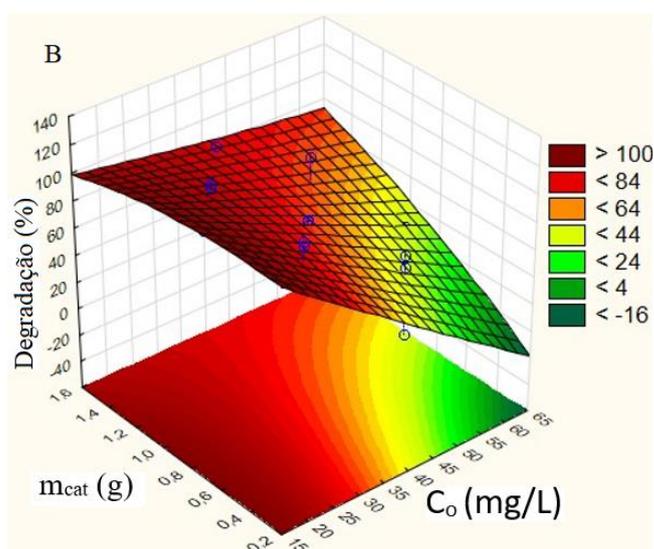
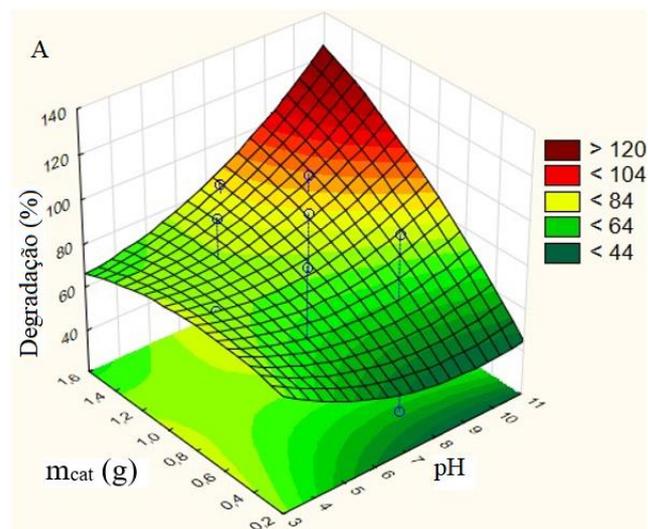
$F_{(tab.)} = 0,95$

A um nível de significância de 5% os p valores calculados para os fatores pH, C_o e m_{cat} foram: 0,343, $2,98 \times 10^{-5}$ e $7,124 \times 10^{-3}$ respectivamente. De acordo com estes resultados, somente os fatores: concentração inicial (C_o) e massa de catalisador m_{cat} foram estatisticamente significativos a $p < 5\%$.

De acordo com a interação entre fatores m_{cat} (g) e pH, apresentados na Figura 26A, os maiores valores do primeiro e pH em torno de 7 possibilitam a máxima degradação. Na Figura 26B, sobre a interação entre os fatores m_{cat} e C_o , pode-se afirmar que a quantidade ideal de C_o (mg/L) encontra-se em valores próximos de 23 mg/L, enquanto os valores próximos ao ponto central (1,1g) seriam os ideais para m_{cat} (g). Na Figura 26C, a interação entre o pH e C_o (mg/L) demonstrou que os menores valores são considerados ideais para ambos na situação ótima para os maiores índices de rendimento na degradação.

A interação entre os fatores decorrente do planejamento fatorial e do tratamento estatístico revelaram que as condições ótimas para o tratamento de efluentes com o corante RB 21 foram a pH=10,4, m_{cat} =1,1 g e C_o =23 mg/L. Desta forma, seria possível o alcance da degradação máxima do corante RB 21 para um curto tempo de experimento.

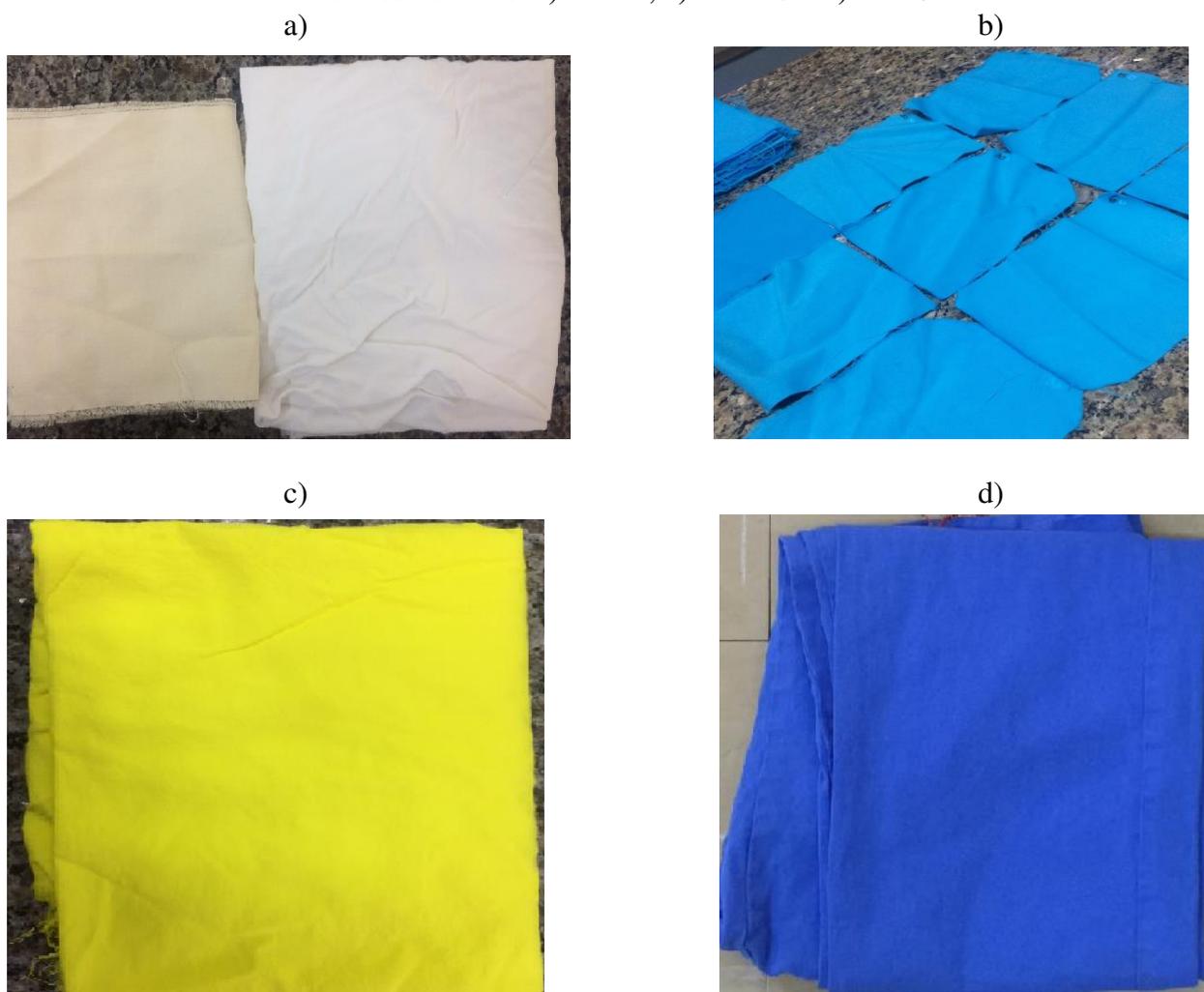
Figura 26 - Interação entre os fatores: $m_{\text{Cat.}} \times \text{pH}$ (A), $m_{\text{Cat.}} \times C_0$ (B) e $C_0 \times \text{pH}$ (C).



5.10 Tratamento de corantes têxteis em seus respectivos efluentes industriais empregando fotorreator tubular, operado no modo batelada

Os corantes empregados em cada tingimento industrial possibilitaram a obtenção de fibras de algodão tingidas de forma homogênea e definitiva, conforme mostra a Figura 27, reproduzindo tecidos de excelente qualidade. Uma vez que os tecidos tingidos obtidos, ao serem submetidos novamente ao contato com água não liberam quaisquer resquícios de cor provenientes dos corantes, que agora fazem parte da estrutura das fibras de algodão.

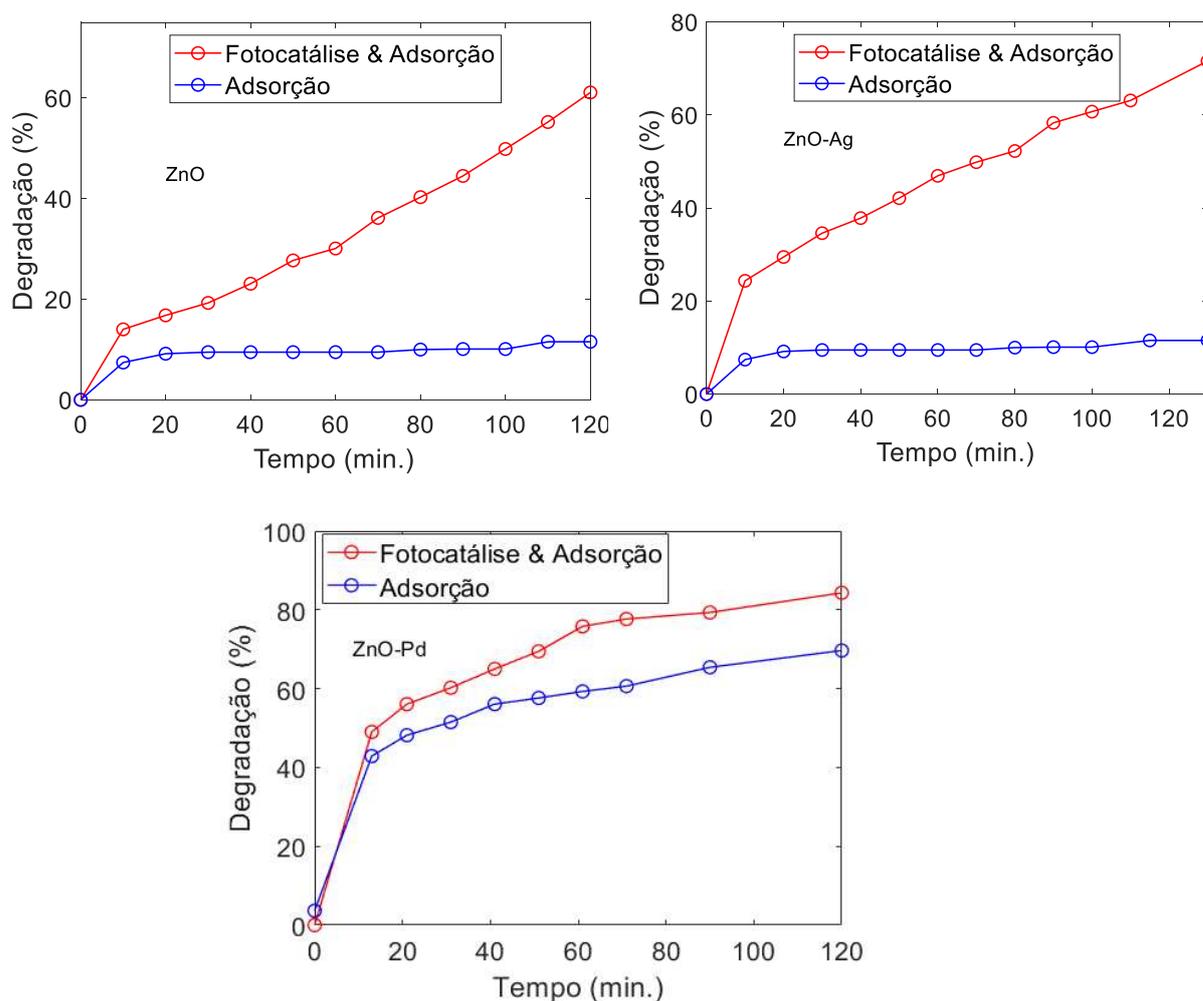
Figura 27 - Tecido antes e após o alveijamento a); Tecidos de algodão após o processo de tingimento com os corantes: b) RB 21; c) RY 145 e d) RB 19.



O efluente considerado mais complexo para o tratamento fotocatalítico é o RB 21 devido à natureza da sua molécula, desta forma foi feito um estudo preliminar do efluente deste corante com catalisadores à base de ZnO para servir de base para os próximos experimentos deste trabalho.

A Figura 28 mostra a fotodegradação e adsorção do corante RB 21 em solução a uma concentração inicial de $0,70 \text{ kg/m}^3$ usando os catalisadores ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd.

Figura 28 - Degradação fotocatalítica e remoção por adsorção do corante RB 21 sobre diferentes catalisadores: ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd.



O material ZnO impregnado com Pd e Ag melhoraram as taxas de remoção do corante da solução. O ZnO-Ag obteve um grande aumento na taxa de fotocatalise, enquanto o ZnO-Pd obteve um alto aumento na adsorção devido ao aumento na área superficial específica. Entretanto, quando investigamos a degradação dos corantes RB 19, RB 21 e RY 145 presentes em efluentes, nenhum catalisador obtido por impregnação e redução (ZnO-Ag ou ZnO-Pd) apresentou atividade catalítica, o que pode ser explicado pela possível desativação de sítios

catalíticos pela adsorção de compostos em vez de dessorção na solução. O ZnO foi o único catalisador a preservar as características fotocatalíticas em relação aos corantes em efluentes. Assim, investigamos os possíveis grupos químicos que permaneceram no final do processo fotocatalítico na superfície das nanopartículas de ZnO após a degradação dos corantes. Em seguida, empregamos modelagem matemática para determinar as melhores condições de tratamento.

5.11 FTIR e COT: Análise de grupos químicos na superfície do catalisador e composição do carbono após uso em processo fotocatalítico

A Figura 29A mostra o espectro de FTIR das nanopartículas de ZnO, as bandas de absorção características de ZnO em torno de $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ e a presença de hidróxilas de superfície na região de 3400 cm^{-1} . A Figura 29B mostra um aumento nos compostos hidroxilados em aproximadamente 3400 cm^{-1} e simultaneamente na faixa de $3220\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ por causa do estiramento NH de aminas aromáticas nos produtos de reação com o efluente contendo RB 19 (MATTHEWS *et al.*, 2009).

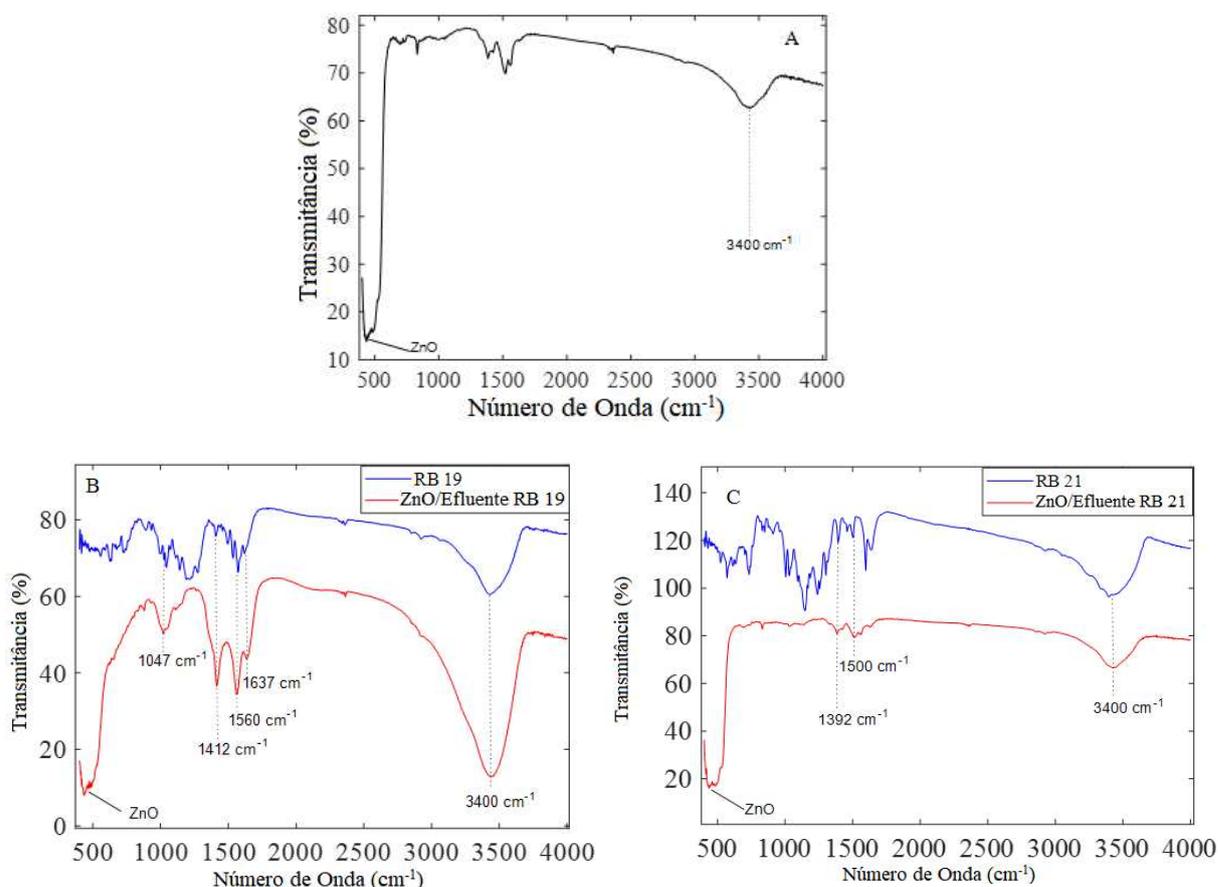
No entanto, esse efeito não foi encontrado no tratamento do efluente com RB 21 (Fig. 29C). Os corantes utilizados neste estudo possuem vários grupos orgânicos semelhantes com faixas de vibração características no intervalo de $1640\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$.

As Figuras 29B e 29C mostram as bandas dos compostos obtidos após o tratamento dos efluentes, resultantes da mistura entre o ZnO e os produtos do meio de reação oriundos da degradação dos corantes RB 19 e RB 21 respectivamente. Estes espectros indicam uma redução considerável no número de classes de compostos orgânicos anteriormente observados nos pós dos corantes. Além disso, muitos grupos químicos não estavam mais presentes nos produtos de reação dos efluentes com RB 21, tendo sido impregnados no ZnO formando uma mistura que denominamos ZnO/efluente RB 21, analogamente para outro efluente (ZnO/efluente RB 19), como visto nas Figuras 29C e 29B respectivamente. Poucos modos vibracionais permaneceram, ocorrendo para o alongamento a 1500 cm^{-1} associado a um possível C = C em grupos aromáticos e a 1392 cm^{-1} associado a grupos dimetil.

Entretanto, outros grupos químicos foram mantidos, como os encontrados nos produtos de reação dos efluentes com RB 19 que foram impregnados no ZnO (ZnO/efluente RB 19), como visto na Figura 29B, ocorrendo para o alongamento por volta de 1637 cm^{-1}

associado a C = C em alcenos, 1560 cm^{-1} associado a O = N = O. Entre 1450 e 1200 cm^{-1} associado a CO de fenol e 1047 cm^{-1} associado a S = O (BILAL *et al.*, 2018, VERMA *et al.*, 2019, MISHRA *et al.*, 2019, KAUR *et al.*, 2019).

Figura 29 - Espectros de FTIR dos corantes puros empregados na geração dos efluentes, e produtos de reação (ZnO/Efluente) impregnados ao catalisador ZnO.



A análise do COT foi realizada com base nesse cenário e mostrou que o ZnO estava livre de carbono orgânico antes do tratamento do efluente, enquanto o ZnO-RB19 e o ZnO-RB21 possuíam carbono orgânico total de 0,53 % e 1,01 %, respectivamente. Esses resultados são consistentes, uma vez que as concentrações iniciais de corante nos dois efluentes eram as mesmas ($0,07\text{ kg/m}^3$) e o corante RB 21 contém o grupo Ftalocianina, que possui mais carbonos do que as Antraquinonas no corante RB 19 (DE LA TORRE e TORRES, 2002, MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009). Assim, a redução da carga orgânica discutida na análise FTIR corrobora para a eliminação de grandes quantidades de carga orgânica, sendo plausível considerar que ocorre a formação de monóxido e dióxido de carbono durante o processo fotocatalítico.

5.12 Modelagem e simulação da fotodegradação de corantes em efluentes utilizando nanopartículas de ZnO

Antes de comparar, os resultados do modelo de degradação fotocatalítica e os dados experimentais, é necessário calcular as constantes da isoterma de Langmuir (q_{\max} . e b) e a taxa de reação da fotólise ($R_{\text{Fot.}}$), bem como multiplicar a constante da taxa de reação fotocatalítica e a intensidade de luz UV-visível na superfície do catalisador ($k_{\text{rxn}}I$), Tabela 17.

Tabela 17 - Valores numéricos dos parâmetros do modelo.

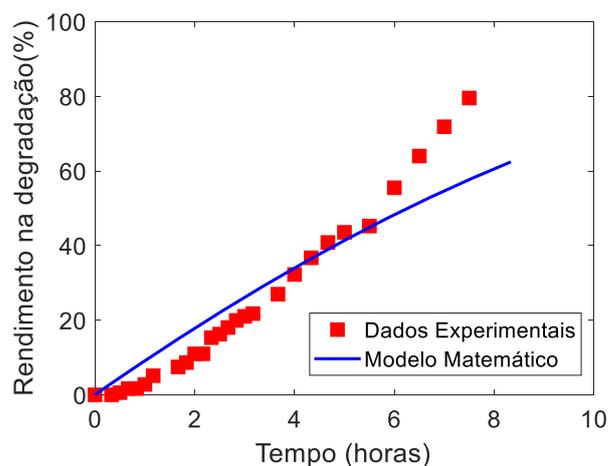
Parâmetros	Unidades	Valores numéricos		
		RY145	RB21	RB19
$k_{\text{rxn}}I \times 10^3$	1/s	0,078	2,2	0,98
$R_{\text{Fot.}} \times 10^7$	kg/m ³ .s	9,248	8,019	29,21
$q_{\max.} \times 10^7$	kg/m ²	9,180	4,081	12,533
$b \times 10^{-2}$	m ³ /kg	0,253	1,959	0,95
$C_0 \times 10^2$	kg/m ³	6,368	5,853	7,059
$d_p \times 10^8$	m		5,95	
$D_l \times 10^2$	m		1,9	
$D_r \times 10^2$	m		3,7	
$D_e \times 10^2$	m		1,596	
$L_l \times 10^1$	m		2,88	
$L_r \times 10^1$	m		2,88	
$L_e \times 10^0$	m		1,86	
$a \times 10^{-3}$	1/m		9,162	
$U_r \times 10^2$	m/s		2,072	
$U_e \times 10^2$	m/s		8,2	

Utilizando a caixa de ferramentas de ajuste de curvas do software MATLAB, o modelo da isoterma de Langmuir ajustou bem aos dados de adsorção experimentais de ambos os corantes, com um coeficiente de determinação de 0,998. Os valores q_{\max} . e b obtidos com esse ajuste são apresentados na Tabela 17. Além disso, os dados experimentais da degradação da fotólise para ambos os corantes mudaram linearmente com o tempo durante um período de 320 min, o que significa que a degradação das moléculas de corantes por fotólise se aproxima de uma cinética de ordem zero em relação à concentração de corante. As taxas de reação por fotólise também são exibidas na Tabela 16 ($R_{\text{Fot.}}$). Esta tabela apresenta os valores numéricos

da concentração inicial (C_0) dos corantes, tamanho do catalisador (d_p), comprimento (L_r) e diâmetro do reator (D_r), comprimento (L_l) e diâmetro (D_l) da lâmpada UV, comprimento (L_e) e diâmetro equivalente (D_e) da linha de reciclo, área superficial específica do catalisador (a) e velocidade superficial do fluido no reator (U_r) e na linha de reciclo (U_e).

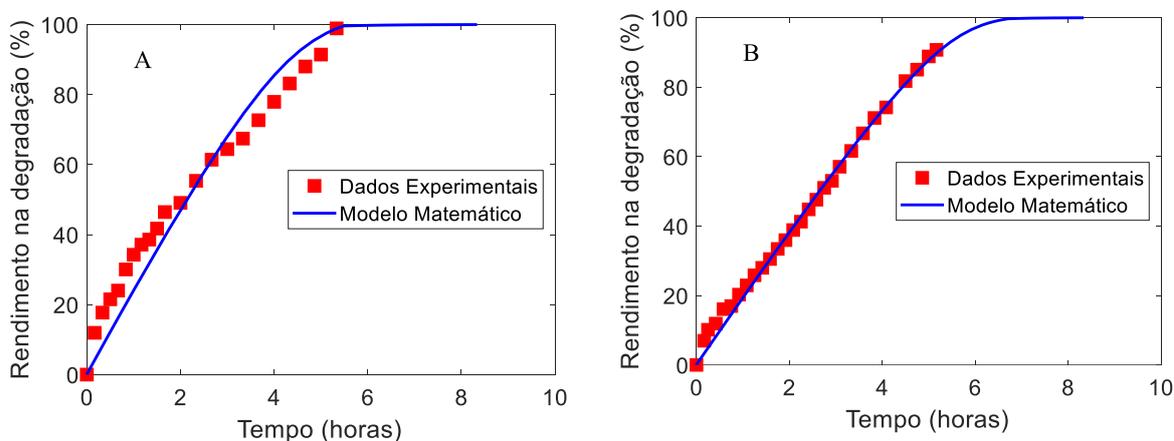
A Figura 30 mostra os resultados para o rendimento na fotodegradação do corante RY 145. A degradação das moléculas deste corante depois de 5,5 horas de reação adquirem um comportamento linear, diferindo daquele previsto pelo modelo matemático (Equações 4A e 4B da página 72).

Figura 30 - Dados experimentais para fotodegradação do corante RY 145 em efluente.



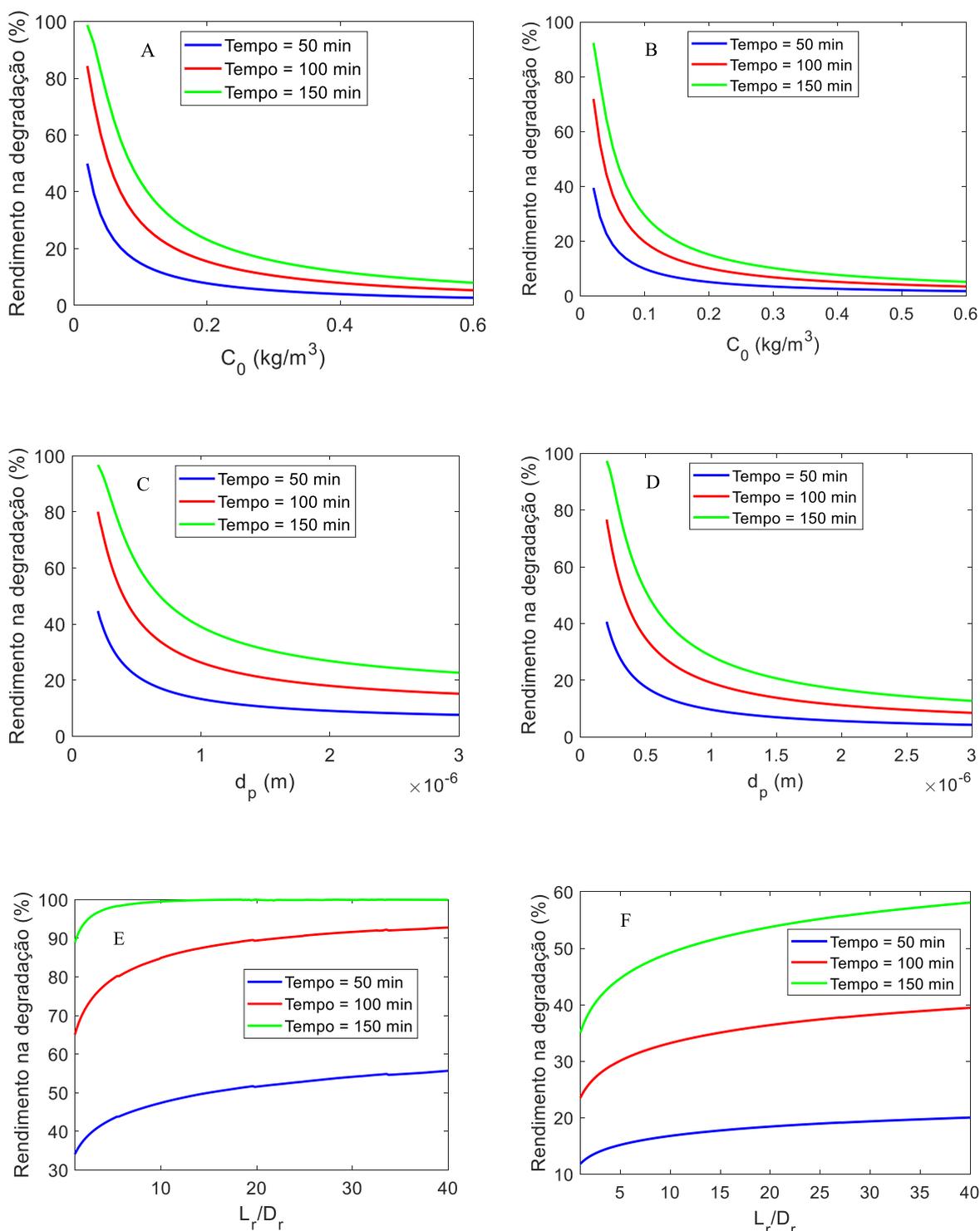
A Figura 31 representa a degradação fotocatalítica dos corantes RB 19 e RB 21 empregando nanopartículas de ZnO no fotorreator. Os resultados do modelo estão em concordância com os dados experimentais, especialmente para o RB 21. Assim, as suposições do modelo são mais confiáveis para o RB 21 do que para o RB 19, Com base nos resultados do modelo, 100% de degradação é alcançada em 6,8 h para o RB, 21 e 5,8 h para RB 19, Essa diferença nas taxas fotocatalíticas deve-se principalmente às estruturas químicas dos corantes e seus respectivos hidrolisados produzidos nos efluentes (NECHWATAL *et al.*, 1999, THOMSEN, 1994).

Figura 31 - Comparação entre o modelo matemático e os dados experimentais para o rendimento na degradação de (A) RB 19 e (B) RB 21.



Após a validação, os modelos matemáticos apresentaram estabilidade de convergência independente do número de pontos discretizados em “x” ou “z”. Desta forma, os modelos foram empregados para investigar os efeitos da concentração inicial de corante, tamanho do catalisador e razão do comprimento pelo diâmetro (L_r/D_r) do reator fotocatalítico na degradação, assumindo-se que a taxa de reação fotocatalítica permaneça constante. Como visto nas Figuras 32A, 32B, e 32C, 32D a porcentagem de degradação fotocatalítica aumenta consideravelmente com a diminuição no tamanho do catalisador e da concentração inicial de poluentes. O primeiro impacto é causado pelo aumento na área superficial específica do catalisador com a diminuição no tamanho do mesmo, enquanto o último é devido ao aumento no número de sítios de reação por molécula poluente. As Figuras 32E e 32F mostram que o rendimento de degradação aumenta consideravelmente com a razão (L_r/D_r) do reator de 1 a 8. No entanto, um aumento adicional dessa relação não melhora notavelmente o rendimento. Para o reator fotocatalítico montado no laboratório desse presente trabalho, essa proporção é de 7,78, o que demonstra o projeto ideal do reator com base nos resultados do modelo. Vale ressaltar que o diâmetro da lâmpada nas Fig. 32E e 32F é constante, mas o comprimento se altera com a mudança no comprimento do reator para manter a medida do mesmo. Assim, aumentar a razão (L_r/D_r) do reator tem dois efeitos opostos na taxa de degradação. Por um lado, aumenta a intensidade média de UV devido ao incremento no comprimento da lâmpada, o que consequentemente favorece a taxa de degradação (efeito dominante).

Figura 32 - Influências da concentração inicial de corantes (A: RB 19 e B: RB 21), diâmetro do catalisador (C: RB 19 e D: RB 21) e relação comprimento/diâmetro do reator (E: RB 19 e F: RB 21) no rendimento da degradação para diferentes tempos.



Por outro lado, diminui o tempo médio de permanência do fluido no reator devido à redução no volume do mesmo, o que tem um impacto negativo na taxa de degradação. Outro ponto que pode ser extraído da Figura 32 é que as tendências das curvas do rendimento de degradação são aproximadamente as mesmas para diferentes tempos. Este estudo mostra que

muitos dos catalisadores utilizados para a fotodegradação de corantes em sua forma pura não funcionam para poluentes em efluentes.

A Tabela 18 mostra que a maioria dos estudos investigados na literatura para a fotodegradação de corantes puros empregam fontes de alta potência para atingir uma alta taxa de degradação. Nesta etapa do trabalho, empregamos radiação visível a UV de baixa potência e nanopartículas de ZnO para degradar quase todos os corantes presentes nos respectivos efluentes.

Tabela 18 - Comparação de parâmetros e da degradação fotocatalítica total apresenta neste estudo em relação a publicações relevantes.

Corantes	Tipo de Catalisador	m_s (kg/m ³)	C_0 (kg/m ³)	t (min)	Pot. (W)	λ (nm)	Máx. Deg. (%)	Referências
RB 21-Puro	TiO ₂	0,01	0,12	120	15	250-320	93	(BAHREINI <i>et al.</i> , 2016) (MOHAGHEGH <i>et al.</i> , 2015)
RB 21-Puro	Ag ₃ PO ₄ -BiPO ₄	0,01	0,01	120	125	250-700	93	(MORADNIA <i>et al.</i> , 2019)
RB 21-Puro	MgMn ₂ O ₄	0,6	0,02	60	90	> 400	95	(PARDIWALA <i>et al.</i> , 2016)
RB 21-Puro	NiFe ₂ O ₄ -ZnO	1,6	0,05	240	-	250	80	(MORADI <i>et al.</i> , 2018)
RB 21-Puro	NiFe ₂ O ₄ @ZnO MNCs	1,4	0,02	60	80	> 400	96	(AL-ANBARI <i>et al.</i> , 2017)
RB 21-Puro	V ₂ O ₅	0,5	0,025	60	30 (*)	250	97	(ATRAN <i>et al.</i> , 2019)
RB 21-Puro	Zn _{0,5} Ni _{0,5} AlFeO ₄ MNPs	0,6	0,02	60	90	> 400	94	(FARDOOD <i>et al.</i> , 2017)
RB 21-Puro	MgFe ₂ O ₄ MNPs	0,1	0,1	180	80	> 400	95	(DAVAR <i>et al.</i> , 2015)
RB 21-Puro	ZnO-NPs	0,667	0,2	270	400	250	90	
Efluente-RB 21	ZnO	1,667	0,07	310	7,1	250-700	91	
Efluente-RB 19	ZnO	1,667	0,07	320	7,1	250-700	100	Este estudo
Efluente-RY 145	ZnO	1,667	0,07	450	7,1	250-700	80	
RB 19-Puro	ZnO-SiO ₂	0,8	0,025	240	150	300-400	85,9	(MAUČEC <i>et al.</i> , 2018)
RB 19-Puro	PANI-TiO ₂	1	0,05	120	36	250	98,4	(KALIKERI <i>et al.</i> , 2018)
RB 19-Puro	S-TiO ₂	0,2	0,02	120	200	400-700	23	(KHAN <i>et al.</i> , 2015)
RB 19-Puro	BiVO ₄	2,5	0,015	70	400	> 420	94	(KHAN <i>et al.</i> , 2015)
RB 19-Puro	PDA-Ag-WO ₃	-	0,05	180	1000	400	97,8	(FAN <i>et al.</i> , 2019)
RB 19-Puro	BiVO ₄ /Bi ₂ WO ₆	-	-	120	1000	> 420	95	(LIN <i>et al.</i> , 2016)
RB 19-Puro	Bi ₂ MoO ₆ /Ag/AgCl	0,6	0,05	120	1000	400	95	(YANG <i>et al.</i> , 2019)

* Unidades em W/m².

5.13 Conclusões parciais sobre a degradação de efluentes e modelagem matemática do sistema proposto

As nanopartículas de ZnO apresentaram considerável atividade catalítica para a fotodegradação dos corantes RB 19 e RB 21 nos efluentes gerados: 100 e 91%, respectivamente.

O catalisador ZnO-Pd exibiu alta atividade fotocatalítica para a degradação do corante RB 21 em soluções aquosas puras, entretanto seus sítios foram facilmente desativados quando utilizados para degradar corantes em efluentes. Já o catalisador ZnO-Ag demonstrou elevada adsorção quando comparado com o ZnO.

A técnica de FTIR mostrou que o número de classes de compostos aromáticos hidroxilados e associados à amina aumentou no efluente com RB 19. No entanto, foi encontrada uma menor variedade de compostos orgânicos na composição dos produtos obtidos através da degradação do efluente contendo RB 21.

O desvio médio absoluto entre os resultados experimentais e os obtidos pela modelagem para a degradação dos corantes em efluentes foram: 1,5% para a degradação do RB 21 e 6% para o RB 19 e RY 145.

O modelo mostrou que reduções na concentração de poluentes e no tamanho do catalisador levam ao aumento na porcentagem de degradação fotocatalítica.

CAPÍTULO VI
CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES FUTURAS

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES FUTURAS

6.1 Conclusões gerais

Os resultados experimentais sobre adsorção do corante RB 21 empregando aluminas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$), revelou que no equilíbrio o modelo de isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste comparado com Freundlich, demonstrando um forte indicio que a adsorção ocorre em monocamadas, e apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 120,482 mg de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ por cada 1 mg de corante.

As amostras de alumina funcionalizada com “Zn” apresentaram isotermas de adsorção do tipo II, que é uma característica dos materiais mesoporosos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$). Já as aluminas contendo “Ti”, apresentaram evidências de materiais mesoporosos irregulares em formato de fendas.

6.1.1 Reator Batelada

A degradação do corante RB 21 puro em solução por fotocatalise empregando os materiais óxidos à base de alumina como catalisador em reator batelada não foram muito elevadas. Os melhores resultados para a aplicação em fotocatalise e adsorção foi para o material com menor teor de “Zn” (Zn-Al-25). Estes materiais não apresentaram atividade fotocatalítica quando foram empregados para a degradação de corantes em efluentes.

Como o enfoque deste trabalho é o emprego da catálise heterogênea em sistemas fotocatalíticos, nos propusemos a trabalhar com materiais com características fotocatalíticas mais vigorosas à base ZnO.

A comparação do ZnO deste estudo com os disponíveis na literatura mostra que é viável para aplicações industriais em razão do seu baixo custo, uma vez que exige baixo poder de irradiação quando empregado o reator batelada, UV (12 W) e alto desempenho de degradação do corante com alta concentração de RB 21.

O incremento da massa do catalisador por volume de solução de 0,20 para 1,00 kg/m^3 aumentou a degradação fotocatalítica de 40 % para aproximadamente 100 %.

O ajuste dos parâmetros do modelo possibilitou que os valores de $k_{rxn}I$ fossem superiores a $3,00 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ e variou de $2,19 \times 10^{-8} \text{ (m/s)}$ a $3,96 \times 10^{-8} \text{ (m/s)}$ para o k_f .

O DMA mínimo do modelo em relação aos dados de degradação experimental foi inferior a 1 % e o desvio máximo em torno de 5 %.

O modelo matemático proposto para o reator batelada demonstrou que a diminuição da concentração do RB 21 favorece a sua degradação, particularmente em maior massa de catalisador por volume de solução, e a diminuição do tamanho do catalisador levam a um aumento na porcentagem de degradação fotocatalítica.

6.1.2 Reator Tubular Operado no modo Batelada

A interação entre os fatores decorrente do planejamento fatorial para o tratamento do efluente com o corante RB 21 revelou que a concentração inicial e a massa de catalisador apresentaram maiores influências no tratamento do efluente. A análise estatística revelou condições ótimas para o tratamento dos efluentes foi: $m_{cat.}=1,1 \text{ g}$, $C_o=23 \text{ mg/L}$ e $pH=10,4$, sendo esta última variável não significativa estatisticamente.

As nanopartículas de ZnO apresentaram considerável atividade catalítica para a fotodegradação dos corantes RB 19, RB 21 e RY 145 nos efluentes gerados: 100 %, 91 % e 80 %, respectivamente.

A técnica de FTIR demonstrou que a quantidade de compostos aromáticos hidroxilados, associados ou não à aminas apresentou um incremento no efluente com RB 19. No entanto, foi encontrada uma pequena variedade na composição dos produtos obtidos através da degradação do efluente contendo RB 21.

O desvio médio absoluto mínimo do modelo matemático em relação aos dados de degradação experimental foi inferior a 1,5% e o desvio máximo em torno de 7%.

O modelo mostrou que reduções na concentração de poluentes e no tamanho do catalisador levam ao aumento na porcentagem de degradação fotocatalítica.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para futuros trabalhos, os fotorreatores empregados neste trabalho podem ser aplicados para tratar outros tipos de efluentes contendo carga orgânica diversa, tais como fármacos de baixa degradabilidade e resíduos orgânicos em geral, difíceis de serem tratados pelos métodos convencionais.

Chama-se a atenção para o uso do fotorreator tubular, operado no modo batelada, o qual foi concebido nesta tese, para a possibilidade de aplicar a catálise homogênea, empregando peróxido de hidrogênio ou outros agentes oxidantes como fonte iniciadora de radicais livres em solução.

Uma segunda alternativa interessante seria operar o reator tubular com borbulhamento de oxigênio a fluxo controlado para potencializar as reações fotocatalíticas e o rendimento na decomposição de compostos orgânicos.

A aplicação da catálise heterogênea é interessante pelo ganho de área de superfície ao se distribuir homogeneamente o catalisador no sistema reacional, mas tem o inconveniente da separação do catalisador da solução por centrifugação. Um possível contorno para este fato é a imobilização dos catalisadores em materiais suportes, facilitando a etapa de separação deste do efluente tratado ao final do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de água (ANA), disponível em: <<https://www.ana.gov.br/usuarios-da-agua/industria>> (Acesso em 13/05/2019).

AHMADI, S., MOHAMMADI, L., IGWEGBE, C. A., RAHDAR, S. & BANACH, A. M. 2018. Application of response surface methodology in the degradation of Reactive Blue 19 using H₂O₂/MgO nanoparticles advanced oxidation process. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9, 241-253.

AL-ANBARI, R., AL OBAIDY, A. H. & ABED, E. 2017. Solar Photocatalytic of Reactive Blue Dye in Aqueous Suspension of V₂O₅. *Engineering and Technology Journal*, 35,1-8.

AL-GHOUTI, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J. & AHMAD, M. N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69, 229-238.

ALAM, U., SHAH, T. A., KHAN, A. & MUNEER, M. 2019. One-pot ultrasonic assisted sol-gel synthesis of spindle-like Nd and V codoped ZnO for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212, 427-437.

ALI, A., GUL, A., AMBREEN, S., PHULL, A. R. & ZIA, M. 2018. Effective photocatalysis of direct dyes under sunlight by silver, iron, and zinc nanoparticles doped on cotton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5915-5919.

AMARAL, M. C. D., ZONATTI, W. F., SILVA, K. L. D., KARAM JUNIOR, D., AMATO NETO, J. & BARUQUE-RAMOS, J. 2018. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: case study and considerations concerning the circular economy. *Gestão & Produção*, 25, 431-443.

ARAMENDÍA, M., BORAU, V., COLMENARES, J., MARINAS, A., MARINAS, J., NAVÍO, J. & URBANO, F. 2008. Modification of the photocatalytic activity of Pd/TiO₂ and Zn/TiO₂ systems through different oxidative and reductive calcination treatments. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, 88-97.

Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), disponível em: <<https://www.abit.org.br/noticias>> (Acesso em 21/04/2019).

ARSLAN-ALATON, I., GURSOY, B. H. & SCHMIDT, J.-E. 2008. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78, 117-130.

Associação brasileira de normas técnicas (ABNT), NBR 12744; Fibras têxteis., Rio de Janeiro 1992. 8 p.

ATRAK, K., RAMAZANI, A. & TAGHAVI FARDOOD, S. 2019. Green synthesis of ZnO. 5NiO. 5AlFeO₄ magnetic nanoparticles and investigation of their photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye. *Environmental technology*, 1-11.

AUGUSTINE, R. L. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. New York: Marcel Dekker, 1996. 647 p.

BAHREINI, Z., HEYDARI, V., HEKMAT, A. N., TAHERI, M., VAHID, B. & MORADKHANNEJHAD, L. 2016. A comparative study of photocatalytic degradation and mineralisation of an azo dye using supported and suspended nano-TiO₂ under UV and sunlight irradiations. *Pigment and Resin Technology*, 45, 119-125.

BASTIAN, E. Y. O. & ROCCO, J. L. S. 2009. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo: CETESB.

BEZERRA, J., MATOS, R., ZUCOLOTTI, B., PEDRA, P. & FERREIRA, N. 2019. Effects of different complexing agents on the physical properties of ZnO nanoparticles. *Materials Science and Technology*, 35, 231-239.

BILAL, M., RASHEED, T., IQBAL, H. M., LI, C., WANG, H., HU, H., WANG, W. & ZHANG, X. 2018. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of CI Reactive Blue 19 dye. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 384-390.

BORRELY, S. I., DE ANDRADE SILVA, L. G., DEL SOLE, S. V., GARCIA, V. S. G., BOIANI, N. F. & ROSA, J. M. 2019. Electron beam irradiation of textile effluents and non-ionic ethoxylated surfactant for toxicity and color removal. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 7, 07-2A, 01-10.

BORRELY, S. I., MORAIS, A. V., ROSA, J. M., BADARÓ-PEDROSO, C., DA CONCEIÇÃO PEREIRA, M. & HIGA, M. C. 2016. Decoloration and detoxification of effluents by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 198-202.

BRIK, M., CHAMAM, B., SCHÖBERL, P., BRAUN, R. & FUCHS, W. 2004. Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR. *Water Science and Technology*.

BRUCATO, A., CASSANO, A., GRISAFI, F., MONTANTE, G., RIZZUTI, L. & VELLA, G. 2006. Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model. *AIChE journal*, 52, 3882-3890.

BRUCATO, A. & RIZZUTI, L. 1997. Simplified modeling of radiant fields in heterogeneous photoreactors. 2. Limiting “two-flux” model for the case of reflectance greater than zero. *Industrial & engineering chemistry research*, 36, 4748-4755.

BUHRKE, V. E., JENKINS, R., SMITH, D. K. & KINGSLEY, D. 1998. *Practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis*, Wiley-VCH.

CALZADA, L. A., CASTELLANOS, R., GARCÍA, L. A. & KLIMOVA, T. E. 2019. TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, 247-258.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); Resolução nº 430, disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>, (Acesso em: 06/08/2019).

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): Resolução nº 357, disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> (Acesso em: 11/08/2019).

DANESHVAR, N., SALARI, D. & KHATAEE, A. R. 2003. Photocatalytic degradation of Azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.

DAS, A. & MISHRA, S. 2017. Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: process optimization using response surface methodology and kinetics study. *Journal of environmental chemical engineering*, 5, 612-627.

DAVAR, F., MAJEDI, A. & MIRZAEI, A. 2015. Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. *Journal of the American Ceramic Society*, 98, 1739-1746.

DE LA TORRE, G. & TORRES, T. 2002. Synthetic advances in phthalocyanine chemistry. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 6, 274-284.

DEMIRBAS, E. & NAS, M. Z. 2009. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. *Desalination*, 243, 8-21.

EL-BINDARY, A., EL-MARSAFY, S. & EL-MADDAH, A. 2019. Enhancement of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by silver doping for the degradation of AY99 contaminants. *Journal of Molecular Structure*, 1191, 76-84.

FAN, J., YU, D., WANG, W. & LIU, B. 2019. The self-assembly and formation mechanism of regenerated cellulose films for photocatalytic degradation of CI Reactive Blue 19. *Cellulose*, 26, 3955-3972.

FARDOOD, S. T., GOLFAR, Z. & RAMAZANI, A. 2017. Novel sol-gel synthesis and characterization of superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles using tragacanth gum as a magnetically separable photocatalyst for degradation of reactive blue 21 dye and kinetic study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 17002-17008.

FRANCO, M. S. 2010. Estudo da Otimização do Processo H₂O₂/UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil. Mestrado, Universidade de São Paulo-USP.

GASPARRO, F. P., MITCHNICK, M. & NASH, J. F. 1998. A Review of Sunscreen Safety and Efficacy. *Photochemistry and Photobiology*, 68, 243-256.

GUARATINI, C. C. & ZANONI, M. V. B. 2000. Corantes têxteis. *Química nova*, 71-78.

GUN, A. D. & TIBER, B. 2011. Color, color fastness and abrasion properties of 50/50 bamboo/cotton blended plain knitted fabrics in three different stitch lengths. *Textile research journal*, 81, 1903-1915.

HAN, G., FENG, Y., CHUNG, T.-S., WEBER, M. & MALETZKO, C. 2017. Phase inversion directly induced tight ultrafiltration (UF) hollow fiber membranes for effective removal of textile dyes. *Environmental science & technology*, 51, 14254-14261.

HASSAN, M. M. & CARR, C. M. 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201-219.

HESSEL, C., ALLEGRE, C., MAISSEU, M., CHARBIT, F. & MOULIN, P. 2007. Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of environmental management*, 83, 171-180.

HOLKAR, C. R., JADHAV, A. J., PINJARI, D. V., MAHAMUNI, N. M. & PANDIT, A. B. 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.

Instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE), disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br>> (Acesso em 07/05/2019).

JIANG, M., YE, K., DENG, J., LIN, J., YE, W., ZHAO, S. & VAN DER BRUGGEN, B. 2018. Conventional ultrafiltration as effective strategy for dye/salt fractionation in textile wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 52, 10698-10708.

- KALIKERI, S., KAMATH, N., GADGIL, D. J. & KODIALBAIL, V. S. 2018. Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 3731-3744.
- KANSAL, S. K., KAUR, N. & SINGH, S. 2009. Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. *Nanoscale research letters*, 4, 709.
- KASI, G. & SEO, J. 2019. Influence of Mg doping on the structural, morphological, optical, thermal, and visible-light responsive antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 717-725.
- KAUR, B., CHAND, S., MALIK, A. K., DHALIWAL, K. S., YOUNIS, S. A. & KIM, K.-H. 2019. One-pot three-component synthesis of α -amino nitriles using ZnO as a heterogeneous, reusable, and eco-friendly catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 234, 329-339.
- KLOCK, U. Representação Química da Madeira – Celulose. UFPR/DETF, 2002, disponível em: <<http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>>. (Acesso em: 08/09/2018).
- KHAMFOROUSH, M., MOOSAVI, R. & HATAMI, T. 2014. Compressed natural gas behavior in a natural gas vehicle fuel tank during fast filling process: Mathematical modeling, thermodynamic analysis, and optimization. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 20, 121-131.
- KHAN, M. A. N., SIDDIQUE, M., WAHID, F. & KHAN, R. 2015. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. *Ultrasonics sonochemistry*, 26, 370-377.
- KHATAEE, A. R., PONS, M. N. & ZAHRAA, O. 2009. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 451-457.

- LALNUNHLIMI, S. & KRISHNASWAMY, V. 2016. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *brazilian journal of microbiology*, 47, 39-46.
- LI, B., LAI, C., XU, P., ZENG, G., HUANG, D., QIN, L., YI, H., CHENG, M., WANG, L. & HUANG, F. 2019a. Facile synthesis of bismuth oxyhalogen-based Z-scheme photocatalyst for visible-light-driven pollutant removal: Kinetics, degradation pathways and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 225, 898-912.
- LI, Q., FAN, Z., ZHANG, L., LI, Y., CHEN, C., ZHAO, R. & ZHU, W. 2019b. Boosting and tuning the visible photocatalytic degradation performances towards reactive blue 21 via dyes@MOF composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 465-475.
- LI, X., LIU, D., ZHU, B., WANG, J. & LANG, J. 2019c. Facile preparation of ZnO/Ag₂CO₃ heterostructured nanorod arrays with improved photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 96-102.
- LIMA, R. M. F. & LUZ, J. A. M. D. 2001. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Rem: Revista Escola de Minas*, 54, 155-159.
- LIN, L., YU, D., WANG, W., GAO, P., BU, K. & LIU, B. 2016. Preparation of BiVO₄/Bi₂WO₆/multi-walled carbon nanotube nanocomposites for enhancing photocatalytic performance. *Materials Letters*, 185, 507-510.
- LIU, B., LIN, L., YU, D., SUN, J., ZHU, Z., GAO, P. & WANG, W. 2018. Construction of fiber-based BiVO₄/SiO₂/reduced graphene oxide (RGO) with efficient visible light photocatalytic activity. *Cellulose*, 25, 1089-1101.
- LIZAMA, C., FREER, J., BAEZA, J. & MANSILLA, H. D. 2002. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 76, 235-246.
- MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C. & AKGERMAN, A. 1994. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. *AIChE Journal*, 40, 777-785.

MAHAPATRA, N. N. 2016. Book: *Textile dyes*, Editora: CRC Press, ISBN: 9385059602, 9789385059605, 230 p.

MATTHEWS, R. D., BOTTOMLEY, L. A. & PAVLOSTATHIS, S. G. 2009. Palladium-catalyzed hydrogen reduction and decolorization of reactive phthalocyanine dyes. *Desalination*, 248, 816-825.

MAUČEC, D., ŠULIGOJ, A., RISTIĆ, A., DRAŽIĆ, G., PINTAR, A. & TUŠAR, N. N. 2018. Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today*, 310, 32-41.

MELRELES, M., ZAHEDI, G. & HATAMI, T. 2009. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root. *The Journal of Supercritical Fluids*, 49, 23-31.

MEMON, A. A., ARBAB, A. A., PATIL, S. A., MENGAL, N., SUN, K. C., SAHITO, I. A., JEONG, S. H. & KIM, H. S. 2018. Synthesis of solution processed f-CNT@Bi₂S₃ hybrid film coated linen fabric as a free-standing textile structured photo catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 566, 87-95.

MINOLTA, K. 2018. Identifying Color Differences Using L* a* b* or L* C* H* Coordinates.

MIRGHANI, M., AL-MUBAIYEDH, U. A., NASSER, M. S. & SHAWABKEH, R. 2015. Experimental study and modeling of photocatalytic reduction of Pb²⁺ by WO₃/TiO₂ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 141, 285-293.

MISHRA, S., MOHANTY, P. & MAITI, A. 2019. Bacterial mediated bio-decolourization of wastewater containing mixed reactive dyes using jack-fruit seed as co-substrate: Process optimization. *Journal of Cleaner Production*, 235, 21-33.

MODWI, A., TAHA, K. K., KHEZAMI, L., BOUOUDINA, M. & HOUAS, A. 2019. Silver decorated Cu/ZnO photocomposite: efficient green degradation of malachite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 3629–3638.

MOHAGHEGH, N., RAHIMI, E. & GHOLAMI, M. R. 2015. Ag₃PO₄/BiPO₄ p-n heterojunction nanocomposite prepared in room-temperature ionic liquid medium with improved photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 506-514.

MORADI, S., TAGHAVI FARDOOD, S. & RAMAZANI, A. 2018. Green synthesis and characterization of magnetic NiFe₂O₄/@ZnO nanocomposite and its application for photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 14151-14160.

MORADNIA, F., RAMAZANI, A., FARDOOD, S. T. & GOURANLOU, F. 2019. A novel green synthesis and characterization of tetragonal-spinel MgMn₂O₄ nanoparticles by tragacanth gel and studies of its photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye under visible light. *Materials Research Express*, 6, 075057.

MORAIS, A. V. 2015. Avaliação da toxicidade e remoção da cor de um efluente têxtil tratado com feixe de elétrons. Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN.

MOUSSAVI, G. & MAHMOUDI, M. 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 806-812.

NAKANISHI, K. & TANAKA, N. 2007. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. *Accounts of Chemical Research*, 40, 863-873.

NANDI, P. & DAS, D. 2019. Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. *Applied Surface Science*, 465, 546-556.

NECHWATAL, A., NICOLAI, M. & MIECK, K. P. 1999. Use of absorbers based on starch for the effluent treatment of dyeing liquors. *Starch-Stärke*, 51, 286-293.

NG, K. H., KHAN, M. R., NG, Y. H., HOSSAIN, S. S. & CHENG, C. K. 2017. Restoration of liquid effluent from oil palm agroindustry in Malaysia using UV/TiO₂ and UV/ZnO photocatalytic systems: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, 196, 674-680.

OZMEN, M., GÜNGÖRDÜ, A., ERDEMOGLU, S., OZMEN, N. & ASILTURK, M. 2015. Toxicological aspects of photocatalytic degradation of selected xenobiotics with nano-sized Mn-doped TiO₂. *Aquatic Toxicology*, 165, 144-153.

PARDIWALA, J., PATEL, F. & PATEL, S. 2016. Synthesis of a spinel catalyst by mechanochemical reaction for the degradation of RB 21 dye. *Journal of Environmental Research and Development*, 11, 250.

RABAHI, A., ASSADI, A. A., NASRALLAH, N., BOUZAZA, A., MAACHI, R. & WOLBERT, D. 2019. Photocatalytic treatment of petroleum industry wastewater using recirculating annular reactor: comparison of experimental and modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19035-19046.

RANGANATHAN, K., KARUNAGARAN, K. & SHARMA, D. 2007. Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis-case studies. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 306-318.

RAYMUNDO, A. S., ZANAROTTO, R., BELISÁRIO, M., DE PEREIRA, M. G., RIBEIRO, J. N. & NARDY RIBEIRO, A. V. F. 2010. Evaluation of sugar-cane bagasse as bioadsorbent in the textile wastewater treatment contaminated with Carcinogenic congo red dye. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 53, 931-938.

RIVAS, F. J., HIDALGO, A., SOLÍS, R. R. & TIerno, M. 2019. Photocatalysis in an external four-lamp reactor: modelling and validation-dichloroacetic acid photo-oxidation in the presence of TiO₂. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 6705-6716.

RODRIGUES, J. D. C. 2015. Síntese de aluminas macro-mesoporosas pelo método sol-gel acompanhado de separação de fases. Mestrado, Universidade Estadual Paulista-Araraquara.

ROSA, J. M. 2013. Efluentes no beneficiamento têxtil: reutilização do efluente têxtil tratado via fotocatalise homogênea UV/H₂O₂ no tingimento de tecidos 100% algodão.

ROSA, J. M., FILETI, A. M. F., TAMBOURGI, E. B. & SANTANA, J. C. C. 2015. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 90, 60-65.

ROSA, J. M., GARCIA, V. S., BOIANI, N. F., MELO, C. G., PEREIRA, M. C. & BORRELY, S. I. 2019. Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102973.

SABİR, E. C. & YEŞİL, Y. 2011. Spectrophotometric Colour Matching in Melange Fibre Blends.

SALEM, V. Curso de Tingimento Têxtil - Golden Química do Brasil LTDA, Módulo 01, 2000, 144 p.

SALEM, V. 2010. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. *São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia*, 2010.

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

SANTOS, S. C. R. & BOAVENTURA, R. A. R. 2015. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 291, 74-82.

SEONG, S., PARK, I.-S., JUNG, Y. C., LEE, T., KIM, S. Y., PARK, J. S., KO, J.-H. & AHN, J. 2019. Synthesis of Ag-ZnO core-shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity through atomic layer deposition. *Materials & Design*, 107831.

SHARMA, S. K. 2015. Green chemistry for dyes removal from waste water: research trends and applications, John Wiley & Sons.

SILVA, M. C., CORRÊA, A. D., AMORIM, M. T. S. P., PARPOT, P., TORRES, J. A. & CHAGAS, P. M. B. 2012. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 77, 9-14.

SPLITSTOSER, J. C., DILLEHAY, T. D., WOUTERS, J. & CLARO, A. 2016. Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. *Science advances*, 2, e1501623.

Society of Dyers and Colourists (SDC) Bradford no Reino Unido; American Association of Textile Chemists (AATCC) and Colorists, Colour Index, Manchester, 1971 UK.

SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C. & KAUL, S. N. 2001. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. *Water Research*, 35, 2129-2136.

Revista Exame, disponível em: <<https://exame.abril.com.br/mundo/80-da-agua-subterranea-da-china-esta-contaminada/>> (Acesso em 15/05/2019).

TAGHIZADEH, A. & RAD-MOGHADAM, K. 2018. Green fabrication of Cu/pistachio shell nanocomposite using Pistacia Vera L. hull: An efficient catalyst for expedient reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1105-1119.

TANJI, K. NAVIO, J. NAJA, J. HIDALGO, M. CHAQRONE, A. JARAMILLO-PÁEZ, C. & KHERBECHE, A., 2019. Extraordinary visible photocatalytic activity of a $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ system studied in the Remazol BB oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111877.

TASSEW, F. A., BERGLAND, W. H., DINAMARCA, C. & BAKKE, R. 2019. Settling velocity and size distribution measurement of anaerobic granular sludge using microscopic image analysis. *Journal of Microbiological Methods*, 159, 81-90.

THOMSEN, B. 1994. The washing out of hydrolysed dyestuff - a permanent challenge. *Melliand Textilberichte*, 75, 220-222 + E54.

TOEPFER, B., GORA, A. & PUMA, G. L. 2006. Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 171-180.

TOKUDOME, Y., FUJITA, K., NAKANISHI, K., MIURA, K. & HIRAO, K. 2007. Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. *Chemistry of Materials*, 19, 3393-3398.

VALLE, J. M. D. & DE LA FUENTE, J. C. 2006. Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: review of kinetic and equilibrium models. *Critical reviews in food science and nutrition*, 46, 131-160.

VERMA, A., SONI, R. K. & TEOTIA, M. 2019. Prevention of poly(vinyl chloride) degradation through organic terephthalamides generated from poly(ethylene terephthalate) waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 136.

VON SPERLING, M. 1996. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, Editora UFMG.

WANG, L., LI, Z., CHEN, J., HUANG, Y., ZHANG, H. & QIU, H. 2019. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by porous graphene/ZnO nanocomposite. *Environmental Pollution*, 801-811.

XIE, K., HOU, A. & WANG, X. 2008. Dyeing and diffusion properties of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. *Carbohydrate polymers*, 72, 646-651.

XU, N., SHI, Z., FAN, Y., DONG, J., SHI, J. & HU, M. Z. C. 1999. Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 373-379.

YAN, Y.-G. & TAY, J.-H. 1997. Characterisation of the granulation process during UASB start-up. *Water Research*, 31, 1573-1580.

YANG, R., DONG, F., YOU, X., LIU, M., SHAN, Z., LISHAN, Z. & LIU, B. 2019. Facile synthesis and characterization of interface charge transfer heterojunction of Bi₂MoO₆ modified by Ag/AgCl photosensitive material with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*.

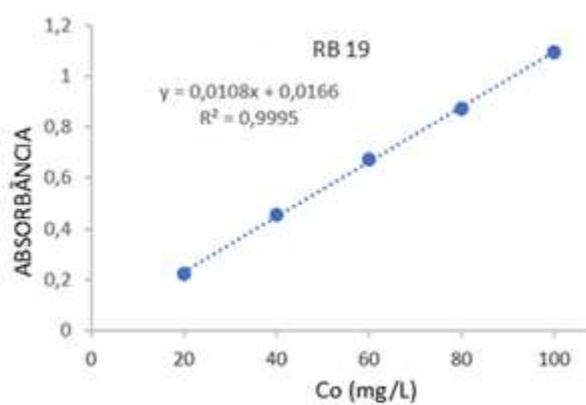
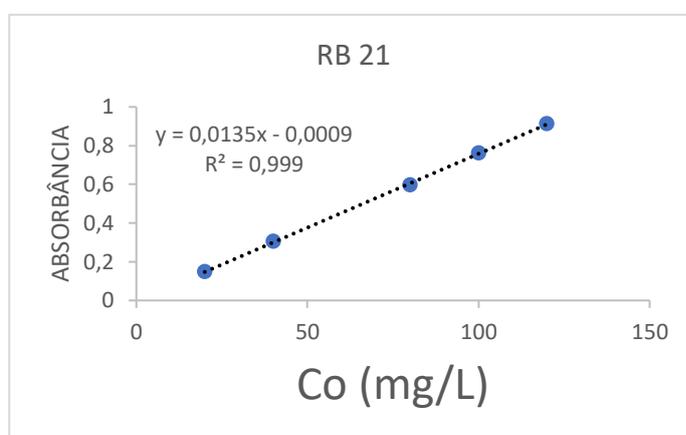
YAZDANBAKHSI, M., KHOSRAVI, I., GOHARSHADI, E. K. & YOUSSEFI, A. 2010. Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 684-689.

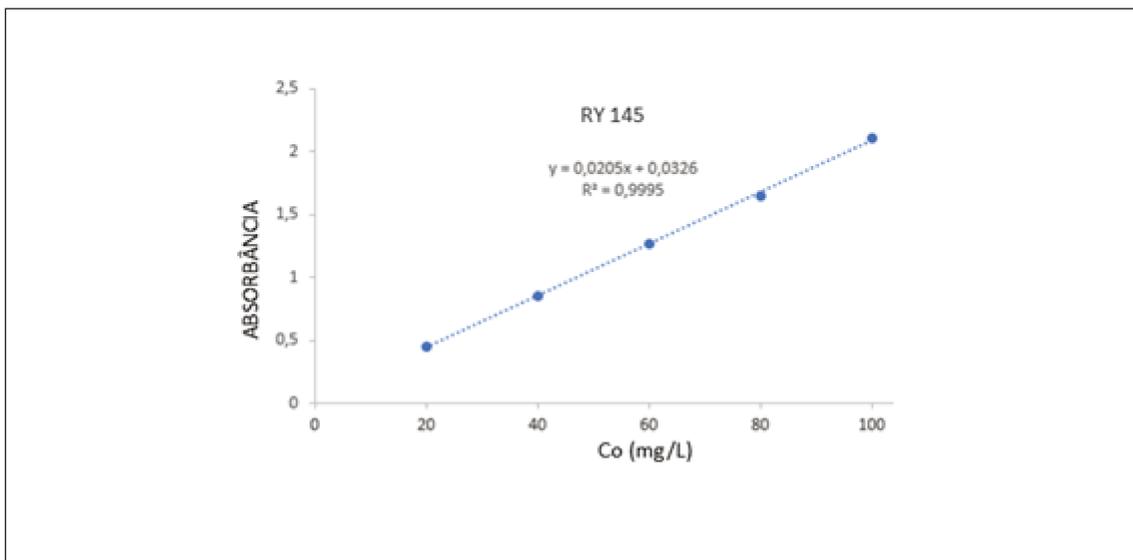
YU, C., TONG, Z., LI, S. & YIN, Y. 2019. Enhancing the photocatalytic activity of ZnO by using tourmaline. *Materials Letters*, 240, 161-164.

ZHANG, H., YU, D., WANG, W., GAO, P., BU, K., ZHANG, L., ZHONG, S. & LIU, B. 2019. Multiple heterojunction system of Bi₂MoO₆/WO₃/Ag₃PO₄ with enhanced visible-light photocatalytic performance towards dye degradation. *Advanced Powder Technology*, 30, 1910-1919.

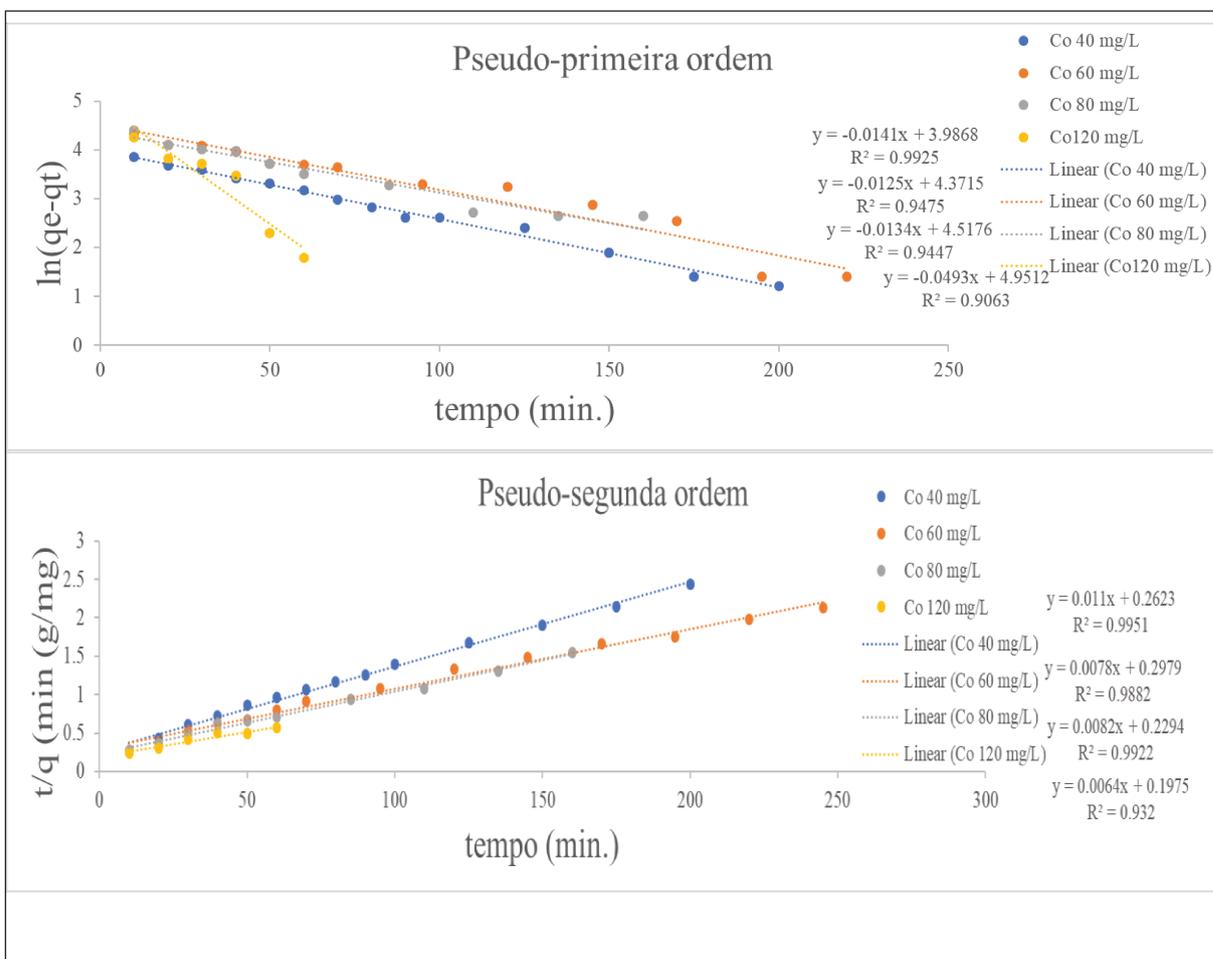
APÊNDICE

Curvas de calibração para os corantes: RB 21, RB 19 e RY 145 usando espectroscopia de UV-visível:

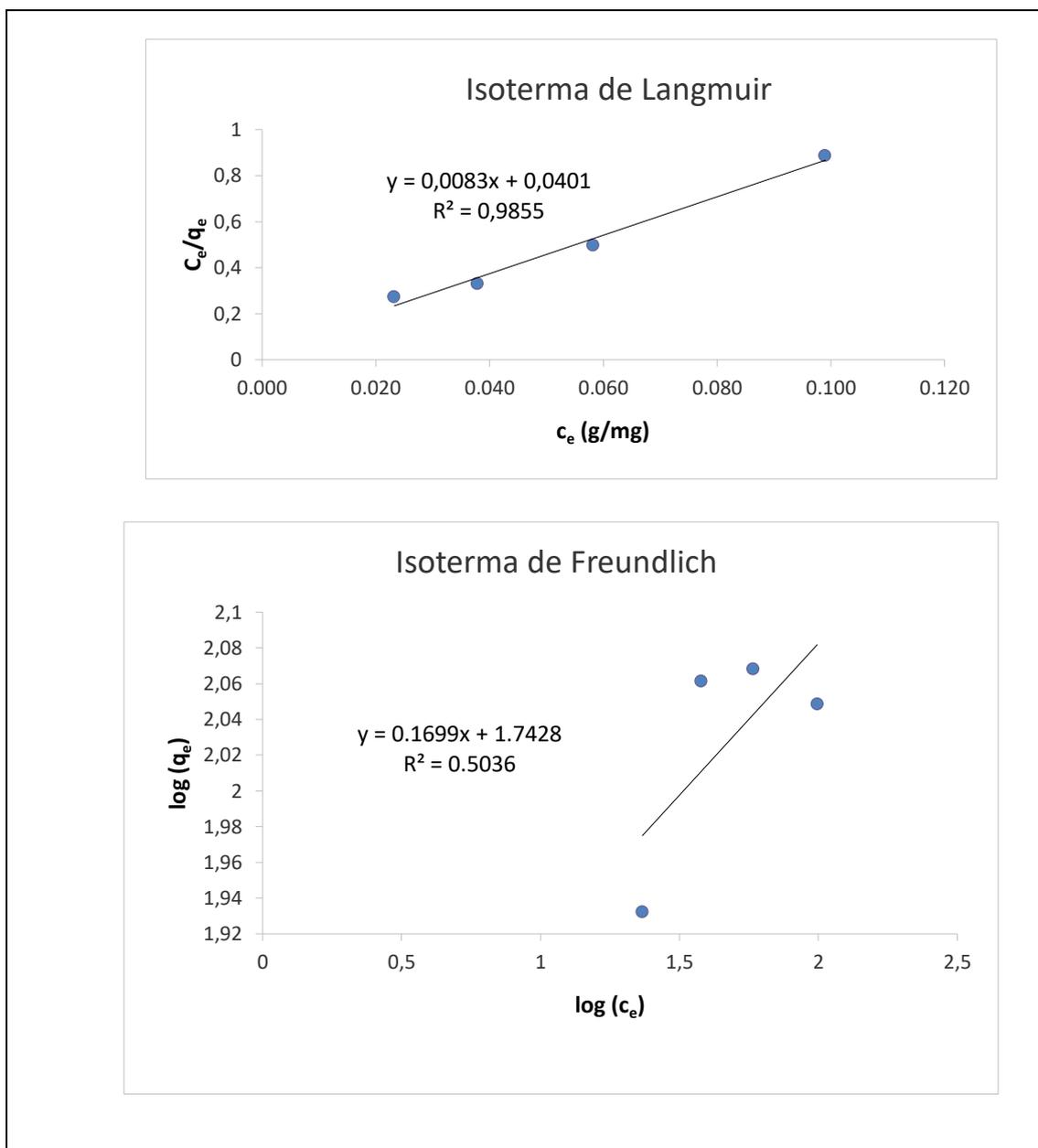




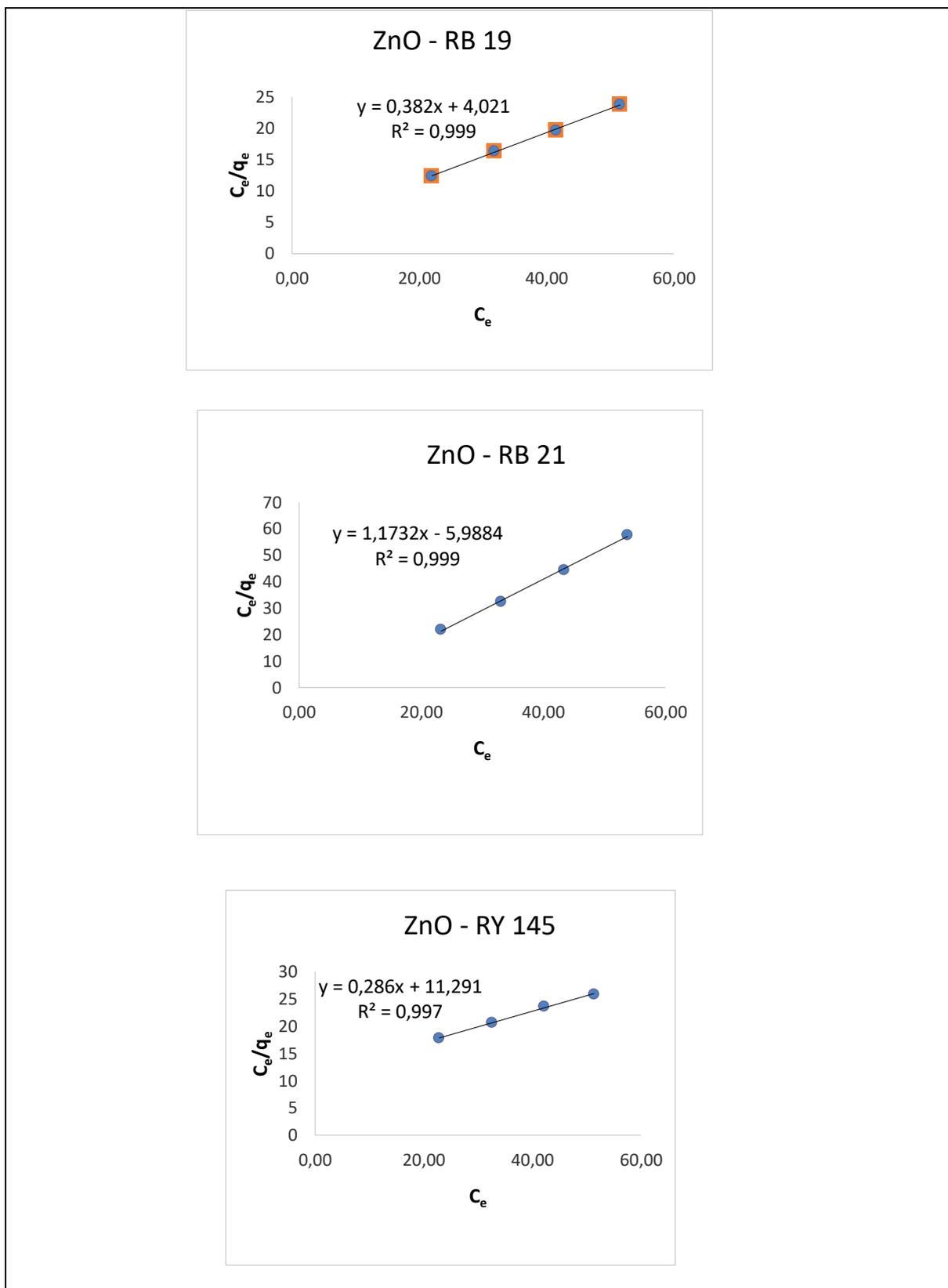
Dados experimentais ajustados aos modelos cinéticos de adsorção do RB 21 usando Al_2O_3 -P via regressão linear:



Dados experimentais de equilíbrio ajustados as isothermas teóricas de Langmuir e Freundlich via regressão linear - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ e corante RB 21 em solução aquosa:



Ajuste dos resultados experimentais as isothermas (modelo teórico) de equilíbrio de Langmuir via regressão linear - ZnO e os corantes RB 19, RB 21 e RY 145 em efluentes:



Degradação dos corantes: RB 19, RB 21 e RY 145 presentes nos respectivos efluentes, por fotólise via radiação ionizante no interior do fotorreator tubular, operado no modo batelada:

Efluente - RB 19		Efluente - RB 21		Efluente - RY 145	
Tempo (min)	degradação (%)	Tempo (min)	degradação (%)	Tempo (min)	degradação (%)
5,00	0,67	5,00	0,75	10,00	0,52
10,00	2,13	11,00	1,39	20,00	1,35
15,00	4,67	16,00	1,60	35,00	2,69
20,00	7,33	25,00	2,03	60,00	4,26
25,00	8,67	40,00	3,09	80,00	5,61
30,00	11,73	50,00	3,84	103,00	7,32
40,00	14,67	60,00	4,05	133,00	11,14
50,00	18,40	85,00	5,54	150,00	13,15
60,00	20,00	100,00	6,50	180,00	16,22
70,00	22,67	130,00	8,32	210,00	18,91
80,00	22,80	160,00	9,91	243,00	21,23
90,00	23,07	180,00	11,62	275,00	24,14
100,00	27,60	220,00	13,97	305,00	26,38
120,00	38,40	250,00	17,70	320,00	27,80
150,00	45,33	300,00	23,88	370,00	30,49
180,00	50,53	320,00	25,27	420,00	33,41
200,00	57,33	420,00	26,55		
265,00	64,67				
320,00	80,00				