



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

THIAGO SOUSA E SOUSA

**FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
APLICANDO CATALISADORES LIVRES E SUPORTADOS EM
FIBRAS OCAS CERÂMICAS**

THIAGO SOUSA E SOUSA

**FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
APLICANDO CATALISADORES LIVRES E SUPORTADOS EM
FIBRAS OCAS CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área: Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Miria H. M. Reis
Coorientadora: Prof.^ª Dr.^ª Patrícia A. Vieira

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S725 2021	<p>Sousa, Thiago Sousa e, 1995- Fotodegradação do corante azul de metileno aplicando catalisadores livres e suportados em fibras ocas cerâmicas [recurso eletrônico] / Thiago Sousa e Sousa. - 2021.</p> <p>Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Coorientadora: Patrícia Angélica Vieira. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.335 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Vieira, Patrícia Angélica, 1978-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 12/2021, PPGEQ				
Data:	12 de julho de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	15:30
Matrícula do Discente:	11922EQU013				
Nome do Discente:	Thiago Sousa e Sousa				
Título do Trabalho:	Fotodegradação do corante azul de metileno aplicando catalisadores livres e suportados em fibras ocas cerâmicas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Diego Andrade Lemos - ICTE/UFTM; Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU; Patrícia Angélica Vieira - FEQUI/UFU, coorientadora e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/07/2021, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/07/2021, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério**



Superior, em 12/07/2021, às 15:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diego Andrade Lemos, Usuário Externo**, em 12/07/2021, às 15:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2896942** e o código CRC **71584329**.

Dedico este trabalho a todos os pesquisadores do Brasil
e a todas as pessoas que me ajudaram a realizá-lo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre iluminar meu caminho e me dar forças para continuar a seguir meus objetivos.

Agradeço a minha mãe Silvia Maria Silva Sousa, minhas tias Regina Celi Sousa e Ayla Maria Sousa, minha irmã Priscila Sousa e meus avós Dica Silva e Zanoni Sousa por todo amor que demonstram por mim, pelo carinho, pelas palavras de força e principalmente por acreditarem nos meus sonhos. Agradeço ao Pedro Amaral por toda ajuda e palavras de apoio durante a execução do projeto.

A minha orientadora Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis pela atenção dedicada na realização deste trabalho, pelo conhecimento compartilhado, pelo incentivo durante o trabalho e pelas dicas valiosas. Quero também agradecer à minha coorientadora Dr^a Patrícia Angélica Vieira por estar sempre disponível para ajudar e pela dedicação dada para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Gisele de Souza, Keycianne Cruz e Cassiano Cunha pelas risadas que me proporcionaram, pelos conselhos e por me receberem tão bem no estado de Minas Gerais.

Agradeço aos doutorandos Amanda Rocha, Eduardo Ferreira, Sophia Mendes, Lidiane Bessa e a mestra Ádila Dantas por todo conhecimento que compartilharam comigo e pela ajuda durante a realização das análises e a todos os integrantes do núcleo de pesquisas NUCBIO.

Ao técnico Rafael Ramos Heilbuth pela ajuda nas análises das imagens obtidas por MEV e ao técnico Guilherme de Lima Fernandes, pela ajuda com as análises de espectroscopia Raman.

Agradeço aos órgãos fomentadores CNPq, CAPES, FAPEMIG e a UFU pela estrutura e aporte financeiro

*“As verdadeiras conquistas,
as únicas de que nunca nos arrependemos
são aquelas que fazemos contra a ignorância”*

(Napoleão Bonaparte)

SUMÁRIO

SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
CAPÍTULO 1	18
1 INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2	20
2 OBJETIVOS	20
2.1 Geral	20
2.2 Específicos	20
CAPÍTULO 3	21
3 Revisão Literária	21
3.1 Indústria Têxtil	21
3.2 Corantes	23
3.2.1 Classificação dos corantes	24
3.2.2 Toxicidade dos corantes em seres humanos e no ambiente aquático	27
3.3 Formas de Tratamento de Efluentes Gerados na Indústria Têxtil	28
3.3.1 Métodos Físicos	29
3.3.2 Métodos Biológicos	30
3.4 Processos Oxidativos Avançados	33
3.5 Processo fotocatalítico heterogêneo	35
3.6 Utilização de fotocatalisadores suportados	36
CAPÍTULO 4	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 Material	38

4.2	Etapas do trabalho.....	38
4.3	Caracterizações dos catalisadores e das lâmpadas.....	39
4.3.1	Caracterização do óxido de zinco e dióxido de titânio	39
4.4	Caracterização da lâmpada halogenada e de vapor de mercúrio	39
4.5	Testes fotocatalíticos.....	39
4.5.1	Teste fotocatalítico com catalisadores livres	40
4.5.2	Sistema fotocatalítico imobilizado.....	41
4.6	Reuso de catalisador livre e suportado.....	44
4.7	Ajustes cinéticos	44
4.8	Caracterizações das soluções de corante.....	45
4.8.1	Espectroscopia de FTIR	45
4.8.2	Análise de cor.....	45
4.8.3	Teste de fitotoxicidade	46
CAPÍTULO 5		48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	Caracterizações de catalisadores e fontes de irradiação	48
5.1.1	Caracterização de TiO ₂ e ZnO	48
5.1.2	Caracterização das lâmpadas	51
5.2	Sistemas fotocatalíticos com catalisadores livres	53
5.2.1	Efeito da concentração inicial do corante	53
5.2.2	Ajustes de modelos cinéticos	57
5.2.3	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	61
5.3	Catalisador imobilizado	65
5.3.1	Caracterização de fibras ocas cerâmicas revestidas com ZnO.....	65
5.4	Testes fotocatalíticos com ZnO imobilizado	67
5.4.1	Efeito da concentração inicial	67
5.4.2	Ajustes cinéticos	69

5.4.3	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	70
5.5	Reuso de ZnO livre e imobilizado	72
5.6	Demais caracterizações das soluções de corante antes e após tratamento.....	73
5.6.1	Análise de cor.....	73
5.6.2	Análise por espectroscopia de FTIR	75
5.6.3	Análise de toxicidade	76
CAPÍTULO 6		79
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	79
6.1	Conclusões	79
6.2	Trabalhos futuros	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Poluentes e resíduos encontrados nos efluentes das etapas de produção de tecido.	22
Figura 2 - Estrutura molecular do corante Vermelho Congo contendo grupos diazo como cromóforos.....	25
Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno.....	25
Figura 4 - Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro remazol RNL.	27
Figura 5 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.	33
Figura 6 - Esquema das etapas desenvolvidas neste estudo	38
Figura 7 - Esquema experimental com catalisadores livres, em que (1) é o radiômetro, (2) amostrador, (3) lâmpada halogenada ou multivapor, (4) termômetro, (5) reator, (6) agitador magnético, (7) sensor de luz UV e (8) banho térmico.....	41
Figura 8 - Esquema de revestimento a vácuo de fibras ocas de alumina com catalisador.....	42
Figura 9 - Esquema experimental com catalisadores suportados, em que (1) é o radiômetro, (2) amostrador, (3) lâmpada halogenada, (4) termômetro, (5) ZnO imobilizado, (6) reator, (7) sensor de luz UV, (8) agitador magnético e (9) banho térmico.....	43
Figura 10 – Esquema ilustrativo resumindo o teste de fitotoxicidade. Amostras 1, 2 e 3 equivalem ao ensaio realizado em triplicata.....	47
Figura 11 - Espectro Raman de ZnO	49
Figura 12 - Espectro Raman de TiO ₂	50
Figura 13 – Imagem por MEV do catalisador ZnO.....	51
Figura 14 – Imagem por MEV do catalisador TiO ₂	51
Figura 15 - Perfil de densidade luminosa das lâmpadas de halogênio.	52
Figura 16 – Perfil de densidade luminosa de lâmpada de vapor de mercúrio	52
Figura 17 – Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz visível.	54
Figura 18 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz UVC.....	54
Figura 19 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com TiO ₂ sob luz UVC.	55

Figura 20 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com TiO ₂ sob luz visível.....	56
Figura 21 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz visível.....	57
Figura 22 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz UVC.....	58
Figura 23 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com TiO ₂ sob luz UVC.....	58
Figura 24 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com TiO ₂ sob luz visível.....	59
Figura 25 – Ajuste de L-H para sistema ZnO/ luz UVC	62
Figura 26 - Ajuste de L-H para sistema ZnO/ luz visível.....	62
Figura 27 - Ajuste de L-H para sistema TiO ₂ / luz visível.	63
Figura 28 - Ajuste de L-H para sistema TiO ₂ / luz UVC.....	63
Figura 29 – Imagens por MEV das fibras ocas de alumina sem revestimento: (a) visão geral, (b) superfície externa.....	66
Figura 30 – Imagens eletrônicas dos elementos presentes na seção transversal interna da fibra oca após imobilização de ZnO, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde).....	66
Figura 31 - Imagens eletrônicas dos elementos presentes na superfície externa da fibra oca após imobilização de ZnO, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde). 67	67
Figura 32 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO imobilizado em fibras ocas sob luz visível.	68
Figura 33 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO imobilizado sob luz visível.....	69
Figura 34 - Ajuste de L-H para sistema com ZnO imobilizado	71
Figura 35 – Reuso de ZnO imobilizado e livre para fotodegradação de soluções de azul de metileno	72
Figura 36 - Imagens eletrônicas dos elementos presentes na seção transversal interna da fibra imobilizada com ZnO após 10 ciclos de uso, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde)	73

Figura 37 – Solução de 5 mg/L de azul de metileno não tratada (A) e após tratamentos fotocatalíticos heterogêneos por 240 min utilizando os sistemas: ZnO / luz UVC (B), ZnO / luz visível (C), TiO ₂ / luz UVC (D), TiO ₂ / luz visível (E) e ZnO imobilizado (F).....	75
Figura 38 –Espectro FTIR antes e após tratamentos fotocatalíticos.....	76
Figura 39 – Índices de germinação de sementes L. sativa para solução não tratada de 5 mg/L de azul de metileno e para soluções tratadas por fotocatalise heterogênea por 240 min	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes de pseudo-primeira-ordem para sistemas fotocatalíticos.....	59
Tabela 2 - Constantes do modelo de Langmuir-Hinshelwood para diferentes sistemas fotocatalíticos.....	64
Tabela 3 - Comparação da taxa de remoção de azul de metileno por processos fotocatalíticos aplicando ZnO imobilizado em diferentes materiais	69
Tabela 4 - Constantes de pseudo-primeira-ordem para ZnO imobilizado.....	70
Tabela 5 - Constantes de L-H para ZnO imobilizado.....	71
Tabela 6 – Parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^* para os sistemas fotocatalíticos estudados após 240 min de reação.....	74

RESUMO

O setor têxtil é considerado um dos mais importantes para a economia do Brasil, contudo é um dos setores com efluentes mais tóxicos, sendo esses efluentes carregados principalmente de surfactantes, metais e corantes. Dentre esses poluentes está o azul de metileno, um corante classificado como catiônico e aplicado pela indústria têxtil para tingir sedas e couros, esse corante pode causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos ao ser humano. Os tratamentos de efluentes convencionais não são os mais adequados para tratar efluentes com corantes e, dessa forma, estudos propõem a aplicação de tratamentos alternativos, tais como a fotocatalise heterogênea. O processo fotocatalítico é baseado na formação de radicais hidroxila que oxidam os poluentes e para isso requerem o uso de uma fonte de irradiação e de catalisadores, dos quais o óxido de zinco (ZnO) e de titânio (TiO₂) são os mais utilizados, em decorrência de sua boa estabilidade química e custo razoável. O uso de catalisadores imobilizados representa uma melhora no processo principalmente devido a facilidade de reuso dos mesmos. Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o potencial dos catalisadores ZnO e TiO₂ nas formas livre e imobilizada. Como suporte avaliou-se o uso de fibras ocas de alumina com distribuição de poros assimétrica. Ainda, verificou-se a influência do tipo de luz para degradação do corante azul de metileno, sendo avaliadas a luz visível e ultravioleta C (UVC). Por fim, verificou-se a possibilidade de reuso dos catalisadores. O efeito da concentração inicial do corante foi avaliado nos sistemas fotocatalíticos e variou de 5 a 30 mg/L. Em todos os sistemas foi observado que a atividade fotocatalítica diminui à medida que a concentração de corante aumenta. Os sistemas ZnO/luz visível e TiO₂/luz UVC obtiveram índice de remoção de azul de metileno maiores que 95% para todas as concentrações iniciais de corante, sendo que as amostras tratadas apresentaram índice de luminosidade de 16,85 e 12,84 respectivamente e no teste de fitotoxicidade não houve inibição na germinação das sementes de *Lactuca sativa*. Já o sistema ZnO/ luz UVC, apesar de ter eficiência de 96% na remoção de azul de metileno, efeitos inibitórios no teste de fitotoxicidade foram observados com a amostra tratada, provavelmente devido a formação de fenol. O sistema fotocatalítico TiO₂/luz visível mostrou os menores índices de remoção de corante. Devido a maior eficiência de remoção do corante e acessibilidade da lâmpada, o sistema com luz visível e catalisador ZnO imobilizado foi avaliado. O sistema com o ZnO imobilizado sob luz visível mostrou-se eficiente para concentrações abaixo de 15 mg/L, com índices de remoção maiores que 80%, sendo que o teste de fitotoxicidade mostrou que não houve efeitos inibitórios. O reuso do catalisador ZnO imobilizado foi eficiente até o oitavo ciclo com índices de remoção maiores que 80%, sem a necessidade de tratar o catalisador entre um ciclo e outro. Dessa forma, o sistema imobilizado mostrou-se eficiente aplicando como fonte de irradiação a luz visível, indicando que o sistema pode ser adaptado para receber a luz solar para ativar o catalisador.

Palavras-chave: azul de metileno, óxido de zinco, óxido de titânio, fotocatalise heterogênea, fibras ocas cerâmicas, luz visível, reuso.

ABSTRACT

The textile sector is considered one of the most important for the Brazilian economy, however it is one of the sectors with the most toxic effluents, which are mainly loaded with surfactants, metals, and dyes. Among these pollutants is methylene blue, a dye classified as cationic and used by the textile industry to dye silks and leathers, besides this dye is toxic to humans and may cause mutagenic and carcinogenic effects. The conventional effluent treatments are not the most suitable for treating effluents with dyes and, therefore, studies propose the application of alternative treatments, such as heterogeneous photocatalysis. The photocatalytic process is based on the formation of hydroxyl radicals that oxidize the pollutants and to do this, they require the use of an irradiation source and catalysts, the zinc oxide (ZnO) and titanium (TiO₂) are the most applied, due to its good chemical stability and reasonable cost. The use of immobilized catalysts represents an improvement in the process mainly due to their ease of reuse. Thus, in this work, the potential of ZnO and TiO₂ catalysts in free and immobilized forms was evaluated. As support, the use of hollow alumina fibers with asymmetric pore distribution was evaluated. Moreover, the influence of the type of light on the degradation of the methylene blue dye was verified, being evaluated the visible light and ultraviolet C (UVC). Finally, the possibility of reusing the catalysts was verified. The effect of the initial dye concentration was evaluated in photocatalytic systems and ranged from 5 to 30 mg/L. In all systems it was observed that the photocatalytic activity decreases as the dye concentration increases. The ZnO/visible light and TiO₂/UVC light systems obtained a methylene blue removal index greater than 95% for all initial dye concentrations, and the treated samples presented a luminosity index of 16.85 and 12.84 and in the phytotoxicity test there was no inhibition in the germination of *Lactuca sativa* seeds. As for the ZnO/UVC light system, despite having 96% efficiency in removing methylene blue, there were inhibitory effects in the phytotoxicity test were observed with the treated sample, probably due to production of phenol. The TiO₂/visible light photocatalytic system showed the lowest dye removal rates. Due to higher dye removal efficiency and lamp accessibility, the system with visible light and immobilized ZnO catalyst was evaluated. The system with ZnO immobilized under visible light proved to be efficient for concentrations below 15 mg/L, with removal rates greater than 80%, and the phytotoxicity test showed no inhibitory effects. The reuse of the immobilized ZnO catalyst was efficient up to the eighth cycle with removal rates greater than 80%, without the need to treat the catalyst between one cycle and another. Thus, the immobilized system proved to be efficient by applying visible light as an irradiation source, indicating that the system can be adapted to receive sunlight to activate the catalyst.

Keywords: methylene blue, zinc oxide, titanium oxide, heterogeneous photocatalyst, hollow ceramic fibers, visible light, reuse.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil desempenha um importante papel na economia de países emergentes, tais como China, Brasil e Índia, sendo uma grande geradora de empregos. Apesar disso, é uma das indústrias que mais consomem água no mundo, durante seus processos de produção, além de emitir efluentes carregados de corantes, metais e surfactantes. A contaminação de corpos hídricos por corantes ocorre, frequentemente, na descarga de efluentes não tratados corretamente. A forte coloração desses pigmentos causa sérios problemas ecológicos para o ecossistema, tais como, a inibição da fotossíntese de plantas aquáticas. Além disso, muitos desses corantes são cancerígenos, mutagênicos e usualmente produzem complexos orgânicos quando são degradados (CHEN *et al.*, 2019; LUCATO *et al.*, 2017).

A Agência Internacional de Pesquisas em Câncer (IAPC) revelou que os compostos de corante, tais como auramina e dicloreto de benzidina, estimulam a formação de papilomas e carcinomas de bexiga em colón de ratos e câncer de fígado em camundongos. Os corantes quando em contato com a pele podem causar dermatite de contato alérgico, uma vez que formam subprodutos que podem interagir com a proteínas da pele causando processos inflamatórios. O azul de metileno é um corante básico com um anel aromático heterocíclico e é comumente utilizado no tingimento de seda, de couro, de plásticos e de papeis. A ingestão desse corante pode causar irritação no trato gastrointestinal com sintomas de náuseas, vômito e diarreia, além de causar metemoglobina, convulsões, taquicardia e dispneia em caso de inalação (BENKHAYA *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2015).

Os métodos convencionais usados para tratar corantes nos efluentes, geralmente, convertem um tipo de poluição em outro, por exemplo, o método de adsorção remove o poluente da fase líquida e o transfere para o adsorvente. Conseqüentemente, o adsorvente se torna o novo poluente e requererá um novo tratamento a fim de obedecer às normas de descargas vigentes. Os métodos biológicos mostram baixa eficiência para o tratamento de corantes em decorrência da heterogeneidade dos componentes encontrados nos efluentes, que dependem principalmente da produção da indústria. Novas técnicas têm sido estudadas para tratamento de corantes nos efluentes, tais como os processos oxidativos avançados (POAs) e, dentre eles, destaca-se o processo fotocatalítico heterogêneo que vem crescendo como eficiente tecnologia para a remediação ambiental.

A fotocatalise é baseada na formação de radicais altamente oxidativos, tais como a hidroxila ($\bullet\text{OH}$) esse radical quando em contato com os poluentes orgânicos oxidam-nos e formam subprodutos menos tóxicos. Para que o processo fotocatalítico aconteça é necessário que um catalisador seja ativado por uma fonte luminosa que pode ser do tipo visível ou ultravioleta, a qual se subdivide em tipo A (UVA), tipo B (UVB) ou tipo C (UVC). Os catalisadores mais utilizados nos processos fotocatalíticos são os óxidos de zinco (ZnO) e de titânio (TiO_2), em decorrência de suas boas estabilidades químicas e suas propriedades físicas e elétricas, além de serem quimicamente e biologicamente inerte e sem riscos ao meio ambiente e aos seres humanos (AKPAN; HAMEED, 2009; ATCHUDAN *et al.*, 2016).

O reuso e recuperação dos catalisadores em pó são de grande interesse no processo de tratamento de efluentes e, em decorrência disso, vários estudos propuseram diversos tipos de suportes diferentes para a deposição de catalisadores, tais como, diatomita, filmes e polímeros (DOSSIN ZANROSSO *et al.*, 2018).

As Fibras ocas cerâmicas são consideradas boas opções para imobilização de catalisadores, uma vez que esses apresentam grande resistência a ambientes quimicamente agressivos e podem ser operadas sob altas temperaturas e pressão (COSTA *et al.*, 2019). Contudo, novos estudos são necessários para avaliação da eficiência de catalisadores imobilizados para fotodegradação do corante azul de metileno.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar os catalisadores TiO_2 e ZnO nas formas livre e imobilizada no processo de fotocatalise heterogênea para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas aplicando luz ultravioleta e visível.

2.2 Específicos

- Avaliar a cinética de degradação do corante azul de metileno no processo fotocatalítico por meio da ação dos catalisadores TiO_2 e ZnO dispersos sob luz visível e UVC.
- Analisar a influência da concentração inicial do corante azul de metileno no processo fotocatalítico aplicando os catalisadores TiO_2 e ZnO dispersos sob as luzes visível e UVC.
- Imobilizar o ZnO em fibras ocas de alumina para avaliar a cinética de degradação do corante azul de metileno no processo fotocatalítico sob luz visível.
- Analisar a influência da concentração inicial do corante azul de metileno no processo fotocatalítico utilizando o catalisador ZnO suportado em fibra oca de alumina sob luz visível.
- Comparar os resultados da remoção do corante azul de metileno com o catalisador ZnO disperso e suportado em fibras cerâmicas ocas.
- Verificar o reuso do catalisador ZnO disperso e suportado em fibras cerâmicas sob luz visível.

CAPÍTULO 3

3 Revisão Literária

3.1 Indústria Têxtil

A fabricação de tecidos é uma das técnicas de transformação mais antigas já empregadas pelo homem. Estudos realizados em pinturas rupestres mostram indícios da fabricação rudimentar de têxteis no período Paleolítico (MADHAV *et al.*, 2018). No século XVIII, durante a Revolução Industrial, a produção têxtil sofreu fortes alterações devido à demanda de tecidos, o que antes era produzido por manufaturas foi substituído por maquinários capazes de produzir tecidos em larga escala (STEIN, 2002). Atualmente, a indústria têxtil se tornou uma das mais importantes no setor econômico e com altas demandas de produção. De acordo com Chen *et al.* (2019), ela é uma das maiores consumidoras de água do planeta, com diversas etapas em seu processo que podem variar conforme o segmento de atuação e nível produtivo, emitindo durante essas etapas quantidades consideráveis de despejos que têm em sua composição elevada carga orgânica, compostos químicos tóxicos, carcinogênicos e cor acentuada. A Figura 1 mostra alguns dos componentes encontrados nos efluentes dos processos de fabricação dos tecidos, apesar de que os componentes podem mudar de acordo com o tipo de fibra, o processo têxtil empregado, o tipo de corante, entre outros fatores.

A desengomagem tem como objetivo a eliminação da goma presente nos fios, a qual serve para aumentar a resistência mecânica dos fios. Na indústria têxtil o engomante mais usado é o amido devido ao seu baixo preço, no entanto para que haja uma boa aderência é necessário a adição de enzimas. No efluente dessa etapa o amido eleva a demanda biológica de oxigênio (DBO) agregando dificuldade no tratamento (PUNIA, 2020). O processo de lavagem é realizado para remover as impurezas dos fios, entre elas estão, as ceras, gorduras e óleos. De maneira geral, a etapa consiste em submeter os fios à uma solução alcalina com concentração de 10 a 50 g/L na presença dispersantes e surfactantes, usualmente é executado com água quente para eliminar ceras em emulsão (PANDA *et al.*, 2019).

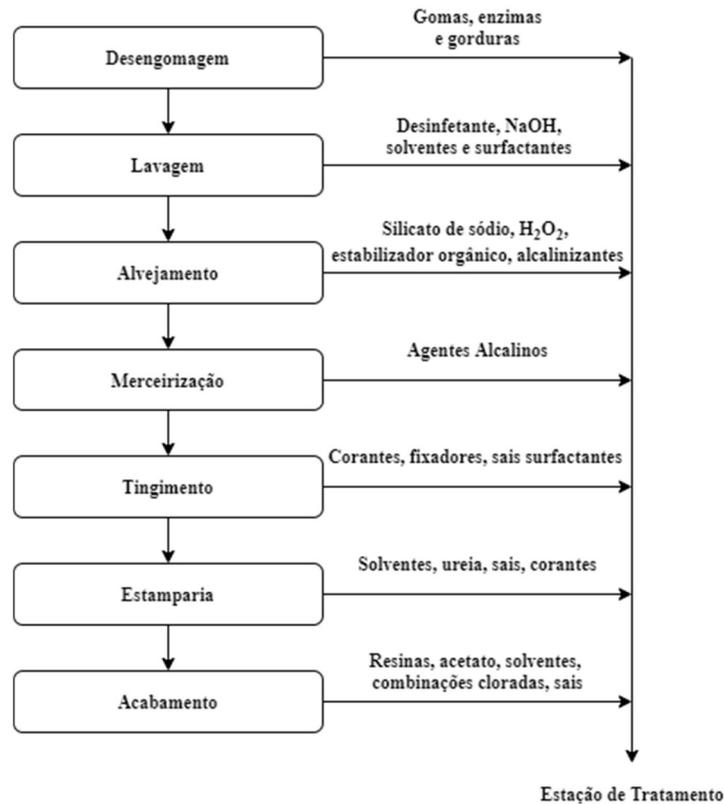


Figura 1 - Poluentes e resíduos encontrados nos efluentes das etapas de produção de tecido.

Fonte: Adaptado de Almaguer (2018)

O alvejamento é um tratamento oxidativo, no qual utilizam-se hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, e clorito de sódio, levando à descoloração da fibra natural e dando à estas uma tonalidade esbranquiçada, além de aumentar a permeabilidade de água nessas fibras, característica importante para as etapas subsequentes (VARADARAJAN; VENKATACHALAM, 2016). A merceirização é destinada ao tratamento das fibras e consiste em submetê-las a uma solução alcalina de hidróxido de sódio, cerca de 18 a 24% com temperatura máxima recomendada de 18°C, mantendo as fibras sob constante tensão. A merceirização tem como principal objetivo dar mais brilho, maciez, resistência mecânica, resistência e absorção de água (KUMAR *et al.*, 2021)

A etapa da tinturaria é considerada uma das mais complexas do processo e com maior consumo de água, nesse processo os corantes são totais ou parcialmente imersos em um líquido contendo os corantes hidrolisados e sais, tais como cloreto de sódio ou sulfato de sódio. Esses sais agem como eletrólitos e reduzem a repulsão criada pelas cargas negativas da superfície da fibra e do corante, permitindo que ocorra a fixação. Em média, a quantidade de sal utilizada é de 2 kg por kg de fibra (KHATRI *et al.*, 2014a, 2014b). A hidrólise dos corantes acontece em

temperaturas de 60°C a 135°C, com concentrações que variam de 10 a 1000 mg/L sendo esses parâmetros influenciados pela intensidade de cor que se deseja e pela afinidade do corante às fibras. A estamparia é um ramo da tinturaria e resume-se à coloração de apenas uma face da peça. Cerca de 20% de todos os produtos têxteis são estampados (ZHANG *et al.*, 2016). Os pigmentos nessa etapa precisam ser aplicados na forma de uma pasta colorida para impedir que haja fuga do contorno. No processo com corante reativo os componentes secundários dessa pasta são o espessante, um álcali e a ureia (SARWAR *et al.*, 2021). O espessante mais utilizado para os corantes reativos são os a base de alginato de sódio, que por serem aniônicos não interagem com o pigmento. Os álcalis mais utilizados são o carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio, os quais são empregados para favorecer as ligações covalentes entre o corante e a fibra, a quantidade desses sais dependem do pH necessário para o tipo de corante que está sendo aplicado (KHATRI *et al.*, 2015). Já a ureia funciona como solvente e agente higroscópico, desempenhando um importante papel na difusão da estrutura do corante até o interior da fibra, local em que ocorre a reação com a estrutura do corante e as hidroxilas das fibras. No entanto o uso da ureia pode causar uma série de problemas ambientais devido ao seu alto teor de nitrogênio (ZHANG *et al.*, 2016).

O acabamento é a última etapa e tem como finalidade acrescentar uma determinada característica específica ao tecido, usualmente esse processo envolve uma grande quantidade de produtos químicos para amaciamento, reticulação e impermeabilização. A maioria desses agentes contribuem com o aumento de poluentes nos efluentes (EID; IBRAHIM, 2021). É possível encontrar nos efluentes têxteis altas cargas de sais orgânicos, álcalis, ureia, corantes entre outros auxiliares no processamento, tais como surfactante. Todos esses produtos fazem do efluente têxtil um dos mais perigosos ao ser humano e ao ambiente Segundo Pourgholi *et al.* (2018) mesmo em baixas concentrações os corantes são nocivos e com caráter persistente.

3.2 Corantes

Desde a antiguidade, a humanidade busca colorir objetos e tecidos fazendo uso de substâncias coloridas que eram obtidas primitivamente de fontes naturais. Análises em tecidos encontrados nas tumbas do Egito Antigo evidenciaram que o uso de corantes e de técnicas de tingimento têm mais de 4000 anos. Estudos similares apontam outras evidências, tais como, hieróglifos encontrados com descrição do processo de extração de corantes naturais e de técnicas adotadas na China e na Índia antigas que consistiam na aplicação de ceras em partes

de tecidos para cobrir áreas que não seriam tingidas (CHRISTIANSEN *et al.*, 2020; SATYANARAYANA; CHANDRA, 2013).

Até o ano de 1850, a maioria dos corantes utilizados eram obtidos a partir de folhas, troncos de árvores e líquens, e de alguns insetos. Segundo relatos históricos, os dois corantes com maior relevância na época foram o índigo, extraído de plantas da Ásia e a alizarina proveniente do extrato de raízes de trepadeiras africanas, as garanças. Alguns anos foram necessários para que se desenvolvessem os corantes sintéticos, que em comparação aos naturais apresentavam inúmeras vantagens, tais como, melhor fixação em fibras, ampla variedade de cores, bom custo-benefício, além da possibilidade de fabricação em larga escala. Essas entre outras vantagens fizeram com que os corantes sintéticos fossem rapidamente utilizados nos processos industriais (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Nos dias atuais, a maioria dos corantes sintéticos são produzidos em larga escala e dentre esses corantes destaca-se o azul de metileno, que foi sintetizado em 1876 por Heinrich Caro e atualmente é largamente aplicado em indústrias têxteis, de papel e na indústria de cosméticos para produção de tintas de cabelo (LEE *et al.*, 2021). Em decorrência da grande quantidade de corantes sintetizados, foi criado o *Colour Index*, cuja função é classificar e organizar os corantes de acordo com suas características físico-químicas. A classificação mais utilizada pela indústria têxtil é a que leva em consideração a forma como os corantes se fixam à fibra (KRISHNAN *et al.*, 2021).

3.2.1 Classificação dos corantes

3.2.1.1 Classificação quanto ao modo que são fixados à fibra

A classificação dos corantes quanto ao modo que eles são fixados à fibra é utilizada pela indústria têxtil. As fibras se dividem em dois tipos: naturais que são oriundas de fontes vegetais, animais e minerais, e não-naturais. As fibras não naturais surgiram no século XVII com o objetivo de encontrar um substituto para a seda, e são classificadas em artificiais e sintéticas. A diferença entre elas está no processo de fabricação e na matéria-prima. As fibras artificiais são originadas do tratamento químico da celulose, tais como o acetato e a viscose, enquanto que as sintéticas são obtidas da indústria petroquímica, em que se destacam o nylon e o poliéster (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Os corantes nessa categoria são classificados da seguinte forma:

Diretos: nessa classe os corantes são solúveis em água e têm alto grau de afinidade com tecidos de algodão, seda, viscose e poliamida. O processo de tingimento desses corantes acontece por adsorção via interação de van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente

alcalinos com eletrólitos ou mordentes. A principal vantagem dessa classe é o alto grau de eficiência da sua aplicação, o que reduz o conteúdo nos efluentes do processo de tingimento. É possível observar na Figura 2 um exemplo de corante direto (BENKHAYA *et al.*, 2020).

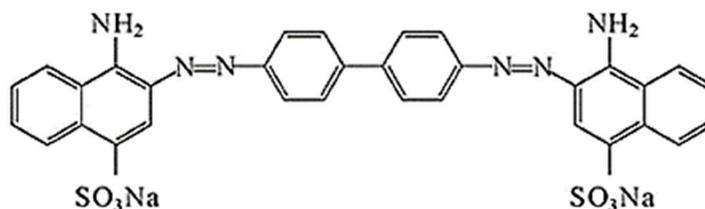


Figura 2 - Estrutura molecular do corante vermelho Congo contendo grupos diazo como cromóforos.

Fonte: Raval *et al.* (2016)

Azoicos: a obtenção desses corantes é realizada de forma sintética sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nessa etapa acontece a impregnação das fibras com o agente de acoplamento, os quais, usualmente, são solúveis em água e com afinidade pela fibra. Em seguida, é adicionado na fibra, já impregnada, um sal de diazônio que produz uma redução do agente de acoplamento produzindo o corante azoico (CHATTOPADHYAY, 2011).

Catiônicos: a fixação do corante à fibra acontece por meio dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra, via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. De maneira geral, o tingimento ocorre aplicando o ácido acético que melhora a fixação do corante à fibra (OLIVEIRA *et al.*, 2014). O azul de metileno é exemplo de um corante catiônico e sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 3.

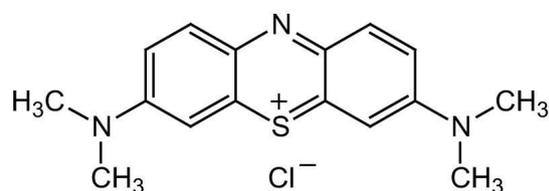


Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno

Fonte: Benkhaya *et al.* (2020)

À **Cuba:** Khatri *et al.* (2017) demonstram em seus estudos que os corantes à cuba possuem boa fixação, usualmente fornecendo tons de preto, verde oliva, azul marinho e

marrom. São destinados à aplicação de fibras celulósicas devido ao seu alto grau de afinidade com elas. Usualmente, possuem baixo custo, boa fixação e resistência à lavagem, contudo sua tintura gera resíduos tóxicos. Os corantes à cuba são aplicados na fibra através de banhos alcalinos com eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio, o corante inicialmente, fica em forma de leucos, os quais são solúveis e após a aplicação na fibra são oxidados a forma insolúvel.

Pré-metalizados: os corantes dessa classe possuem pouca ou nenhuma afinidade com a fibra e para a impregnação faz-se necessário o uso de ácidos, que se combinam com a fibra do tecido deixando-a mais suscetível ao tingimento. O seu uso é recorrente em lã e couro. Esses corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, o que lhe permite a formação de complexos metálicos estáveis. A principal desvantagem do uso dos corantes pré-metalizados é o alto teor de cromo nas águas de rejeito (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Branqueadores ópticos: os corantes branqueadores são aplicados nas fibras têxteis, as quais após o descoramento assumem uma tonalidade amarelada. Os corantes possuem em sua composição grupos carboxílicos azometino (-N=CH-) ou elinênicos (-CH=CH-) que aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos garantem a reflexão por fluorescência na região 430 a 440 nm quando expostos à luz UV, fazendo com que as fibras brilhem no escuro. As duas desvantagens desse tipo de corante são as reações alérgicas que pode causar e os resíduos tóxicos (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Ao enxofre: os corantes ao enxofre são insolúveis em água, possuem elevado peso molecular e grau de afinidade com fibras celulósicas e são ideais na obtenção de cores intensas, tais como, castanho, azul marinho e preto. É considerado um dos tingimentos mais ecológicos sobre fibras celulósicas e suas misturas. Contudo, apresenta elevado consumo de água e pouco resistentes ao cloro (BERRADI *et al.*, 2019).

Reativos: os corantes desse grupo são assim chamados por conterem um grupo eletrofílico reativo capaz de formar ligações covalentes com as hidroxilas presentes nas fibras celulósicas, além dos aminos, hidroxilas e tióis das fibras proteicas sob a influência do calor e do pH. As reações químicas acontecem com a substituição do grupo nucleofílico pela hidroxila da celulose. A Figura 4 é um exemplo da estrutura química do corante reativo amarelo ouro remazol RNL (BENKHAYA *et al.*, 2020).

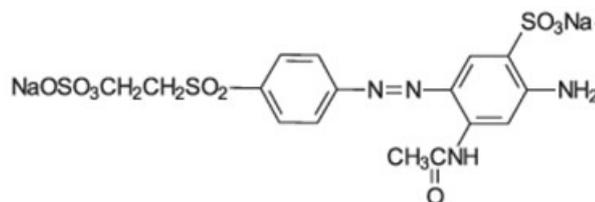


Figura 4 - Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro remazol RNL.

Fonte: Catanho *et al.*, (2006)

3.2.2 Toxicidade dos corantes em seres humanos e no ambiente aquático

De acordo com Zanoni e Yanamaka (2016) a contaminação das águas com produtos têxteis ocorre com frequência por meio das descargas dos efluentes, os quais, podem conter uma quantidade considerável de corantes, os quais não foram totalmente eliminados nos processos de tratamento de efluentes. Apesar de pouco, o residual de corantes nos corpos hídricos pode desencadear vários efeitos adversos nos seres humanos e nos microrganismos ali presentes. Como é o caso do Ribeirão dos Cristais, cidade localizada no estado de São Paulo, em que a água utilizada para o abastecimento da população revelou por meio de um estudo realizado por Umbuzeiro *et al.* (2005) possuir elevada atividade mutagênica em decorrência de efluentes têxteis que estavam sendo despejados no corpo hídrico. De maneira geral, os corantes podem provocar alterações bioquímicas e fisiológicas nos organismos, em decorrência dos produtos gerados quando metabolizados (ALVES DE LIMA *et al.*, 2007; BENKHAYA *et al.*, 2020). Estudos que relacionam a toxicidade dos corantes aos seres humanos são escassos em decorrência da dificuldade de associação das alterações fisiológicas em seres humanos com a toxicidade dessas substâncias. Dessa forma, os estudos iniciam-se através da análise da exposição ocupacional. Seguindo esta lógica, os estudos de GOLKA *et al.* (2004) mostraram que trabalhadores de indústria têxtil têm maior chance de desenvolverem tumores na bexiga. Em decorrência da benzidina, amina aromática utilizada na fabricação de corantes apontada como a principal responsável por câncer de bexiga em seres humanos (NONY *et al.*, 1980). Os resultados das pesquisas sobre a toxicidade dos corantes são mais conclusivos e diretos quando feita a testagem em animais. O corante vermelho disperso 1 quando administrado em alta concentração em roedores causa alterações morfológicas nos espermatozoides o que reduz a fertilidade das células germinativas nas proles (FERNANDES *et al.*, 2015).

A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer constatou no ano de 2010 que vários compostos dos corantes são potencialmente cancerígenos, dentre eles, destacam-se a auramina

e o diclorato de benzidina que estimularam a formação de papilomas e carcinomas de bexiga em colón de ratos e câncer de fígado em camundongos (IARC, 2010). Além disso, pesquisas apontam que o azul HFRL, o *Eversol Navy Blue* FBN e o vermelho direto 89 são desreguladores endócrinos com atividade antiestrogênica, de acordo com Bazin *et al.* (2012). Além de possuir ações mutagênicas nos seres vivos, os corantes quando entram em contato com a pele podem provocar dermatites alérgicas de contato. Estudos confirmam que o grau de toxicidade do corante azul de metileno é moderado, contudo quando em contato com os olhos pode causar danos permanentes e se ingerido pode causar vários efeitos adversos, tais com, náusea, vômitos e diarreia, além de causar convulsões e taquicardia, se inalado (YU *et al.*, 2015). Em decorrência de todos os efeitos adversos que esses corantes causam ao ser humano e a biota, foram criados parâmetros pelos órgãos fiscalizadores ambientais.

O descarte de todos os efluentes industriais deve seguir a legislação ambiental, de modo que o descumprimento acarreta sanções previstas pela legislação vigente. No Brasil a legislação ambiental regula o descarte de efluentes em corpos hídricos limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor. A resolução CONAMA 375/2005 complementada pela CONAMA 430/2011 estabelece os padrões de lançamento de efluentes industriais fiscalizando a carga orgânica. No Brasil não há legislação específica para a indústria têxtil, como em outros países, tais como a China (ALVES DE LIMA *et al.*, 2007). O órgão de proteção ambiental chinês (*China Environmental Protection*) determina que a máxima concentração de azul de metileno descartado em corpos hídricos seja de 0,2 mg/L. Com o intuito de se adequar os efluentes às condições estabelecidas pelos órgãos fiscalizadores, as indústrias são obrigadas a realizar o tratamento de seus efluentes (MENGTING *et al.*, 2019).

3.3 Formas de Tratamento de Efluentes Gerados na Indústria Têxtil

Como já fora discutido, o setor têxtil é responsável por produzir grandes volumes de resíduos, os quais contam com uma composição variada de corantes, carboidratos, proteínas, álcalis e metais pesados que são proibidos de serem descartados em corpos hídricos sem tratamento, sendo assim, inúmeros tratamentos de efluentes foram propostos, conforme mostrado a seguir (KIGHUTA *et al.*, 2021)

3.3.1 Métodos Físicos

3.3.1.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno em que as moléculas de líquido de forma espontânea se concentram em uma superfície sem que haja reação química. É considerado um método eficiente para diminuir a concentração de compostos orgânicos dissolvidos em efluentes. Nesse tratamento a remoção é o resultado de dois mecanismos: a adsorção e a troca iônica, as quais são influenciadas por diversos fatores físicos e químicos, tais como, a composição do efluente, a interação entre o adsorvente e o corante, a temperatura, o pH, o tempo de contato e o tamanho da partícula (UL-ISLAM, 2017).

O carvão ativado é considerado um dos adsorventes mais comuns para o tratamento de efluentes coloridos e se mostrou eficiente quando aplicado em corantes catiônicos e ácidos, já com os corantes dispersos, diretos e reativos o percentual de remoção foi baixo. De maneira geral, o desempenho do tratamento depende do tipo de carbono utilizado e das características do efluente. As taxas de remoção podem ser melhoradas utilizando carvão ativado em excesso, contudo deve ser levado em consideração o aumento dos custos, uma vez que esses adsorventes são encontrados com preços elevados no mercado. A reutilização ou regeneração do carvão leva a diminuição na remoção de cor (GEZER, 2018). Vários estudos foram feitos nos últimos anos com o intuito de desenvolver adsorventes mais eficientes que o carvão ativado e mais baratos, dentre esses destacam-se as madeiras em lascas, os resíduos agrícolas, e os materiais argilosos. Segundo Nigam *et al.* (2000), as lascas de madeira são eficientes quando aplicadas no tratamento de corantes ácidos, apesar de que sua dureza não seja tão boa quanto os outros adsorventes disponíveis e requeira tempos de contato mais longos.

3.3.1.2 Separação por membranas

Na indústria têxtil, a separação por membranas tem diversas aplicações, tais como: aumentar a qualidade do produto, aumentar o rendimento da produção, reutilizar corantes que não foram completamente absorvidos na etapa de tinturaria e realizar o tratamento de efluentes (YADAV *et al.*, 2021). Comumente, a filtração por membranas é dividida em quatro categorias: osmose reversa, ultra, micro e nanofiltração. A maior diferença entre elas é o tamanho dos solutos que podem filtrar. A ultrafiltração é aplicada para filtrar sólidos de 0,001 μm a 0,1 μm . Na microfiltração sólidos entre 0,1 e 10 μm . Já na nanofiltração acontece a retenção das moléculas orgânicas com peso molecular abaixo de 300 o que incluem íons polivalentes

enquanto, na osmose reversa somente água pura passa. A pressão operacional para osmose reversa é de 6 a 6,9 MPa enquanto que a ultra filtração necessita de uma variação de 0,069 a 0,69 MPa (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

As membranas para serem usadas no tratamento de efluentes têxteis precisam ser resistentes a ambientes quimicamente hostis e a temperaturas mais altas. Nas membranas para aplicação de osmose reversa e ultrafiltração, comumente, se utiliza uma variedade de polímeros, tais como o estireno. Essas membranas apresentam excelente estabilidade química e térmica o que permite que o sistema seja operado com fluxos mais altos, além de serem resistentes vários tipos de solventes. Já as membranas feitas de cerâmicas suportam altas forças mecânicas e toleram condições adversas dos efluentes, como temperaturas acima de 100 °C e pH maior que 12, geralmente, o tempo de vida dessas membranas é maior que as poliméricas, contudo requerem manutenções constantes para desobstrução (JOSHI *et al.*, 2004). A principal vantagem do processo envolvendo as membranas é que a concentração é alcançada sem que haja necessidade de energia térmica ou mudança de estado do efluente fazendo com que o processo seja energeticamente eficiente. Uma outra vantagem dessas membranas é que o efluente pode ser tratado com sucesso a um nível requerido para reuso e reciclagem. Viabilizando a redução de água em mais de 60%. Contudo, a desvantagens na aplicação das membranas começa com o alto custo que a depender do tamanho da planta e da quantidade de efluente pode-se ter um problema de disposição dos resíduos sólidos advindos do tratamento. Os sistemas de membranas são limitados de várias formas em consequência de sua estrutura. Por exemplo, o uso de membranas poliméricas é limitado a temperaturas de 70°C e pressões abaixo de 7 Mpa e uma variação de pH de 2 a 12. Outro problema é a disposição do concentrado sólido que necessita de tratamentos específicos (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2 Métodos Biológicos

A biorremediação tem um papel muito importante nas ciências ambientais. Essa ciência baseia-se na utilização de microrganismos para tratamento de substâncias com alto potencial de poluição em substâncias menos tóxicas e até mesmo inofensivas. Nessa sessão serão abordadas duas formas de tratamento de efluentes com microrganismos: a biodegradação, e a biossorção (KHAN *et al.*, 2013).

3.3.2.1 Biossorção

De acordo com Zanoni e Yanamaka (2016) o processo de bioacumulação consiste na adsorção de substância química, por meio de biomassa microbiana, que é constituída de bactérias mortas e fungos com o propósito de remover cor dos efluentes contaminados com corantes têxteis. Nesse processo, vários microrganismos podem ser combinados para melhorar a degradação dos corantes, uma vez que a composição dos efluentes pode ter grandes variações e podem interagir de diferentes formas. Estudos de Esmacili e Kalantari (2012) com o fungo *Aspergillus flavus* foram conduzidos para a remoção de corante reativo vermelho 198, em que a máxima remoção de corante foi de 84,96% com 50 ppm de concentração inicial e valor de pH igual a 4 com concentração de 60 ppm de inóculo e 24 h de contato.

Mabrouk e Yusef (2008) isolaram o *Bacillus subtilis* de um efluente contaminado. Os resultados mostraram que a bactéria possui potência para remoção de cor com uma variação de concentração inicial de 12 a 12,5 ppm, pH variando de 5 a 9 e temperaturas de 25°C a 40°C atingindo remoção de cor de até 99% com 6 horas de incubação. A remoção de corantes azo foi investigada utilizando a *Rhodobacter spheroides* através dos estudos de Song *et al.* (2003), os resultados mostraram que a bactéria foi capaz de degradar os corantes azo com 90% de eficiência com concentração inicial de 200 ppm dentro de 24 h. a condição mais favorável foi utilizando um meio anaeróbico e iluminado, peptonado com carbono, com temperatura média de 37,5°C e valor de pH médio de 7,5.

3.3.2.2 Biodegradação

Diferente da biossorção, na biodegradação a estrutura do corante é destruída, sendo dividida em fragmentos pelas células microbianas, que em alguns casos muito específicos pode ser alcançada a completa mineralização, ou seja, a conversão do xenobiótico em gás carbônico, biomassa e compostos inorgânicos. Um grande número de espécies do gênero *Basidiomycetes* tem sido estudado para a mineralização e descoloração de corantes azo, tais como laranja 96 e vermelho 96 (PANDEY *et al.*, 2007). A biodegradação pode ser realizada com a utilização de fungos de decomposição e bactérias.

3.3.2.2.1 Biodegradação por fungos de decomposição

A biodegradação com fungos tem sido bastante estudada nos últimos anos, isso porque, esses microrganismos dispõem de sistema de enzimas extracelulares, sem especificidade, que incluem a lignina peroxidase (LiP), lacase e peroxidase de manganês (MnP). Essas culturas têm

sido utilizadas para o desenvolvimento de processos biológicos com a finalidade de tratar efluentes têxteis com corantes azo. Isso porque as enzimas produzidas por eles decompõem compostos aromáticos de forma aeróbia (ALI, 2010; NOZAKI *et al.*, 2008).

Os fungos brancos não requerem condicionamento prévio para determinados poluentes, sendo essa sua maior vantagem. A secreção enzimática desses fungos depende somente dos nutrientes que são fornecidos e não da presença dos poluentes. Contudo, a principal desvantagem da aplicação de fungos brancos é o longo ciclo de crescimento e a necessidade de criar limitações de nitrogênio. Além disso, fungos decompositores brancos não são naturalmente encontrados em águas residuais, e, portanto, a produção de enzimas pode não ser confiável (KALYANI *et al.*, 2009). O longo tempo de retenção hidráulica necessário para a descolorização completa também limita o desempenho do sistema de descolorização fúngica, e a preservação de fungos em biorreatores também é preocupante (KHAN *et al.*, 2013; ROBINSON *et al.*, 2001). Os pesquisadores Rizqi e Purnomo (2017) aplicaram os fungos de decomposição da espécie *Daedalea dickinsii* para degradar o azul de metileno e obtiveram 54% de remoção do corante após 14 dias.

3.3.2.2.2 Biodegradação por bactérias

Estudos com bactérias para degradação de corantes começou nos anos 70 na tentativa de isolar culturas de *Bacillus subtilis* com capacidade de degradar corantes azo, os estudos mostraram que em comparação aos fungos a degradação bacteriana é mais rápida (KALYANI *et al.*, 2009). De maneira geral, a descoloração dos corantes azo ocorre sob condições anaeróbicas, facultativa anaeróbica e condições aeróbicas por diferentes grupos de bactéria. O mecanismo de degradação de corantes azo envolve a clivagem reductiva de ligações do cromóforo azo, com a ajuda de enzimas redutoras de ligações azo, resultando assim em soluções incolores, contudo não menos tóxicos, uma vez que pode ocorrer a formação de amins aromáticas, conforme discutido na sessão 3.2.2 (ALI, 2010). Muitos estudos têm sido executados com o intuito de aplicar as bactérias para tratamento dos efluentes têxteis e têm determinado o papel de diversos grupos de bactérias na descoloração de azo, a fim de encontrar uma que atinja um alto nível de biodegradação e mineralização para o maior número de corantes possível. Nesse caso, o processo precisa ser barato e não prejudicar o meio ambiente além de produzir poucos resíduos sólidos durante o tratamento (VERMA; MADAMWAR, 2003). Os pesquisadores Noraini *et al.* (2012) utilizaram bactérias *Sphingomonas paucimobilis* para degradar o azul de metileno sob condições aeróbicas e alcançaram 85% de remoção após 5 dias.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os métodos baseados em princípios físicos e biológicos são bastante utilizados nos tratamentos de efluentes industriais no geral, contudo esses tratamentos não são eficazes na remoção de todos os tipos de corantes e outros químicos utilizados na indústria. Uma alternativa a esses métodos muito bem consolidada na literatura são os POAs, os quais de maneira geral, envolvem a geração *in situ* de espécies de oxidantes altamente reativos e com baixa seletividade, tais como, radicais hidroxila (OH^\bullet) e radicais ânion superóxido ($\text{O}^{\bullet-}_2$), os quais podem promover a conversão completa dos contaminantes em CO_2 e H_2O (KANAKARAJU *et al.*, 2018). A maioria dos POAs são fundamentados na produção do radical hidroxila (OH^\bullet), devido ao seu alto potencial de oxidação (2,80V) e sua baixa seletividade, sendo capaz de degradar totalmente os poluentes em taxas muito rápidas. A reação desse radical com matéria orgânica pode ocorrer, basicamente, por três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, conforme mostra Figura 5 (FIOREZE *et al.*, 2014). Nesta seção serão abordados os principais tipos de POAs, apresentando a aplicabilidade de cada um deles, vantagens e desvantagens.

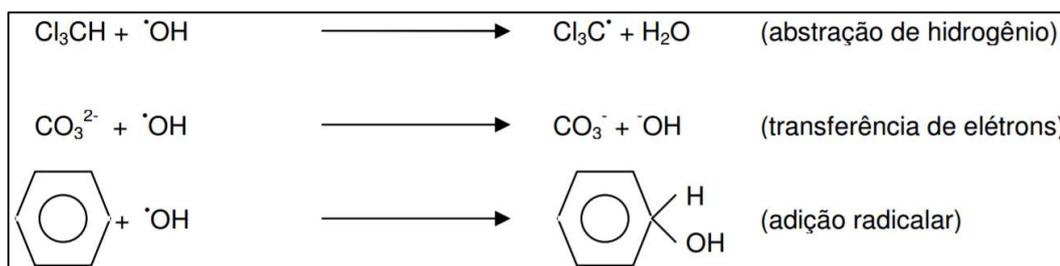


Figura 5 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.

Fonte: Moravia (2010) apud Chamarro *et al.* (2001) e Sottoriva (2006).

3.4.1.1 Irradiação UV

De acordo com Cardoso *et al.* (2016), o tratamento com irradiação UV pode ser realizado em reatores tubulares, nos quais o efluente a ser tratado é exposto a luz UV artificial ou solar. É injetado ainda um fluxo constante de oxigênio que auxilia na quebra das moléculas pela radiação, além de promover a agitação do efluente em tratamento. Esse método tem-se mostrado promissor em escala laboratorial. Contudo, essa técnica requer quantidades consideráveis de oxigênio dissolvido, o qual é consumido muito rapidamente, encarecendo o processo. Para essa técnica funcionar corretamente é necessário que o pH do efluente não esteja

muito básico, pois os íons carbonatos e bicarbonatos tornam a vida útil do oxidante hidroxil baixa, essa característica inviabiliza a aplicação do método em indústrias de jeans, as quais utilizam corantes alcalinos no processo de tinturaria. De modo geral, a utilização de irradiação UV é insuficiente para muitos corantes mais modernos, uma vez que esses são projetados para resistir à luz (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.4.1.2 Ozonização pura e catalítica

O ozônio é um agente oxidante amplamente empregados em tratamento de águas, uma vez que, devido seu alto poder de oxidação, cerca de 2,08V é capaz de reagir com inúmeras substâncias químicas, com exceção dos compostos orgânicos, tais como, organoclorados e ácidos carboxílicos. Nesses compostos as reações de oxidação ocorrem de forma muito lenta. Ainda assim, segundo Al Prol (2019) o uso do ozônio no tratamento de efluentes têxteis é muito eficiente na remoção de cor. A ozonização tem como vantagens a possibilidade de ser aplicado em estado gasoso, o que não causa o aumento do volume de água residual, não gera lodo, não demanda grandes espaços para instalação de equipamentos, além de promover uma rápida descoloração pois ataca diretamente nos cromóforos dos corantes. Contudo, as principais desvantagens da ozonização pura são o alto custo de produção, a baixa solubilidade e estabilidade em água, a seletividade para alguns compostos, baixa velocidade de reação para compostos orgânicos em pH ácido e incapacidade de mineralizar completamente efluentes têxteis contendo compostos aromáticos o que resulta em altos valores de DQO após o tratamento (ASGHAR *et al.*, 2015; ROBINSON *et al.*, 2001).

A ozonização catalítica diferente da pura permite a formação de radicais hidroxila até mesmo em pH ácido. Na ozonização catalítica o catalisador é utilizado para alcançar a decomposição controlada de ozônio. Pode ser dividida em duas subcategorias: homogênea e heterogênea. Na ozonização catalítica homogênea íons de metais em transição, tais como, Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3} e Zn^{+2} podem decompor o ozônio em radicais hidroxilas ou formar complexos com moléculas orgânicas sendo oxidadas em seguida (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Tanto a ozonização catalítica homogênea quanto a heterogênea têm mostrado seu potencial no tratamento de água em escala laboratorial, principalmente com base na menor demanda de ozônio em comparação com a ozonização pura. Apesar disso, a aplicação em larga escala é limitada devido à recuperação do catalisador e à falta de compreensão dos mecanismos de ozonização catalítica. (MIKLOS *et al.*, 2018). O estudo de Asgari *et al.* (2019) avaliou a técnica de ozonização catalítica em um efluente têxtil, nesse sistema de tratamento, o tempo de

retenção foi de 10 minutos alcançando 93% de remoção de cor e 78% de remoção de carbono orgânico total. Shokrollahzadeh *et al.* (2019) trataram um efluente têxtil sintético com corante diazo preto de remazol 5 com ozonização pura e catalítica, o catalisador utilizado foi nano partículas de óxido de zinco (ZnO). Os resultados experimentais mostraram que na presença dos catalisadores houve uma degradação mais efetiva da fração aromática com 50,5% de redução do carbono orgânico total. Enquanto na ozonização pura essa redução foi de apenas 26,9%.

3.5 Processo fotocatalítico heterogêneo

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é considerada uma das mais eficazes para remoção de muitos compostos orgânicos e inorgânicos. A fotocatalise heterogênea possui muitas vantagens, dentre elas podem-se ser citadas: o (i) o seu uso para tratar inúmeros compostos tóxicos, (ii) diferente dos tratamentos convencionais, a fotocatalise heterogênea não transfere os poluentes de um meio para outro, (iii) a energia solar pode ser utilizada como fonte de energia para ativação dos catalisadores, (iv) pode ser aplicada em matrizes gasosas, sólidas e aquosa, (v) as condições de reação fotocatalíticas são consideradas brandas com tempo de reação moderado e pouco uso de agentes químicos, (vi) os catalisadores tendem a sofrer pouca desativação, dessa forma, podem ser recuperados (AHIRWAR *et al.*, 2016; HABIBI-YANGJEH *et al.*, 2020; KABRA *et al.*, 2004). De maneira geral, as reações de fotocatalise podem ser operadas com os catalisadores dispersos no efluente de tratamento ou podem ser suportados. Sendo que, nessa primeira configuração uma unidade de separação é necessária à jusante do reator, enquanto que na segunda é possível operar de maneira contínua (CHONG *et al.*, 2010).

No processo fotocatalítico heterogêneo os semicondutores são aplicados como catalisadores, esses catalisadores são caracterizados por possuir uma banda de condução e uma banda de valência e entre elas há um *band-gap*, que representa a energia que esse catalisador deve receber para ser ativado. Dentre esses semicondutores o TiO₂ se mostrou um grande atrativo para a aplicação da fotocatalise devido à sua durabilidade, baixa toxicidade, estabilidade química e fotoquímica. Contudo há algumas desvantagens no uso do dióxido de titânio na fotocatalise, entre elas podem-se citar a baixa eficiência em luz visível, o que restringe a sua aplicação de utilidade, uma vez que a irradiação UV torna o custo mais alto. Além disso, há uma rápida recombinação entre o elétron/orifício gerado (e^-/h^+) o que reduz a eficiência catalítica (ZHU; ZHOU, 2019). O dióxido de titânio foi utilizado para degradar inúmeros

poluentes orgânicos como herbicidas, corantes, pesticidas, compostos fenólicos entre outros sob luz UV. Mortazavian *et al.* (2019) investigaram o processo fotocatalítico utilizando UVC e TiO₂ suspenso para degradar dois corantes têxteis, o azul ácido 113 e vermelho ácido 88, alcançando 98,7% e 99,6% de remoção, respectivamente, com 1 g/L de catalisador.

Outro semicondutor muito utilizado como catalisador nos processos fotocatalíticos é o ZnO devido a sua alta fotossensibilidade, natureza ecológica e custo relativamente baixo. Syampurwadi *et al.* (2020) aplicaram o óxido de zinco disperso para degradar o corante azul de metileno utilizando como fonte de luz uma lâmpada de xenônio que simulou a luz solar. Chen *et al.* (2017b) avaliaram a atividade fotocatalítica do óxido de zinco usando a degradação o laranja de metileno sob irradiação UV usando a temperatura ambiente e uma lâmpada de 1000 W com comprimento de onda de 365. Os resultados mostram uma descoloração de cerca de 99%. O mecanismo de degradação do ZnO é semelhante ao TiO₂, o par elétron/orifício gerado são suficientemente reativos com oxigênio (O₂) e água (H₂O) para gerar os radicais livres O₂⁻ OH[•] que são capazes de oxidar poluentes orgânicos e produzir gás carbônico (CO₂) e água (H₂O).

3.6 Utilização de fotocatalisadores suportados

A recuperação e o reuso de catalisadores nos processos fotocatalíticos são de grande interesse no tratamento de efluentes, alguns estudos sugerem que a melhor maneira para executar o reuso é utilizar suportes. Os pesquisadores Magnone *et al.* (2020) utilizaram fibras cerâmicas ocas fabricadas com α -alumina microestruturada como suporte para o catalisador TiO₂. As fibras impregnadas foram utilizadas na fotodegradação de efluentes com azul de metileno. Os resultados mostraram uma redução de 91% do corante em poucos minutos, além disso, as fibras proporcionaram a reutilização do catalisador em vários ciclos.

Já Paredes *et al.* (2019) utilizaram membranas de fibra oca de fluoreto de polivideno (PVDF) impregnadas com ZnO para o tratamento fotocatalítico de efluentes contendo fármacos presentes em águas subterrâneas e efluentes secundários, os resultados mostraram que utilizando o catalisador imobilizado, a fotodegradação ficou de 1,4 a 2,2 vezes mais rápido que a fotólise.

Costa *et al.* (2019) propuseram um sistema híbrido fotocatalítico para redução de cromo VI, no qual utilizou fibras ocas de alumina revestindo-as externamente com TiO₂ e algas verdes *Chlorella vulgaris*. Os pesquisadores Kamaludin *et al.* (2019) desenvolveram uma membrana de fibra oca com dupla camadas, em sua composição foram testadas algumas composições de

TiO₂ utilizando o método de coextrusão. A incorporação do TiO₂ dopado com gás nitrogênio resultou na diminuição do *band gap* do catalisador. O desempenho fotocatalítico das membranas foi testado pela fotodegradação do corante reativo preto 5, em que se alcançou remoção de 75% em 360 min.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para as análises desse trabalho foi utilizado o corante azul de metileno (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil). As substâncias TiO_2 (99% de pureza, Reagen) e ZnO (Pureza analítica, Freechem) foram utilizadas como catalisadores nos experimentos fotocatalíticos. As lâmpadas de vapor de mercúrio (36 W, 220V, Ocean Tech) e halogenada (150 W, 220 V, Osram, Brasil) foram adquiridas em comércio local. As fibras cerâmicas de alumina foram produzidas e cedidas pelo grupo de pesquisa em processo de separação por membranas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4.2 Etapas do trabalho

O fluxograma dos processos envolvidos neste estudo é apresentado na Figura 6.

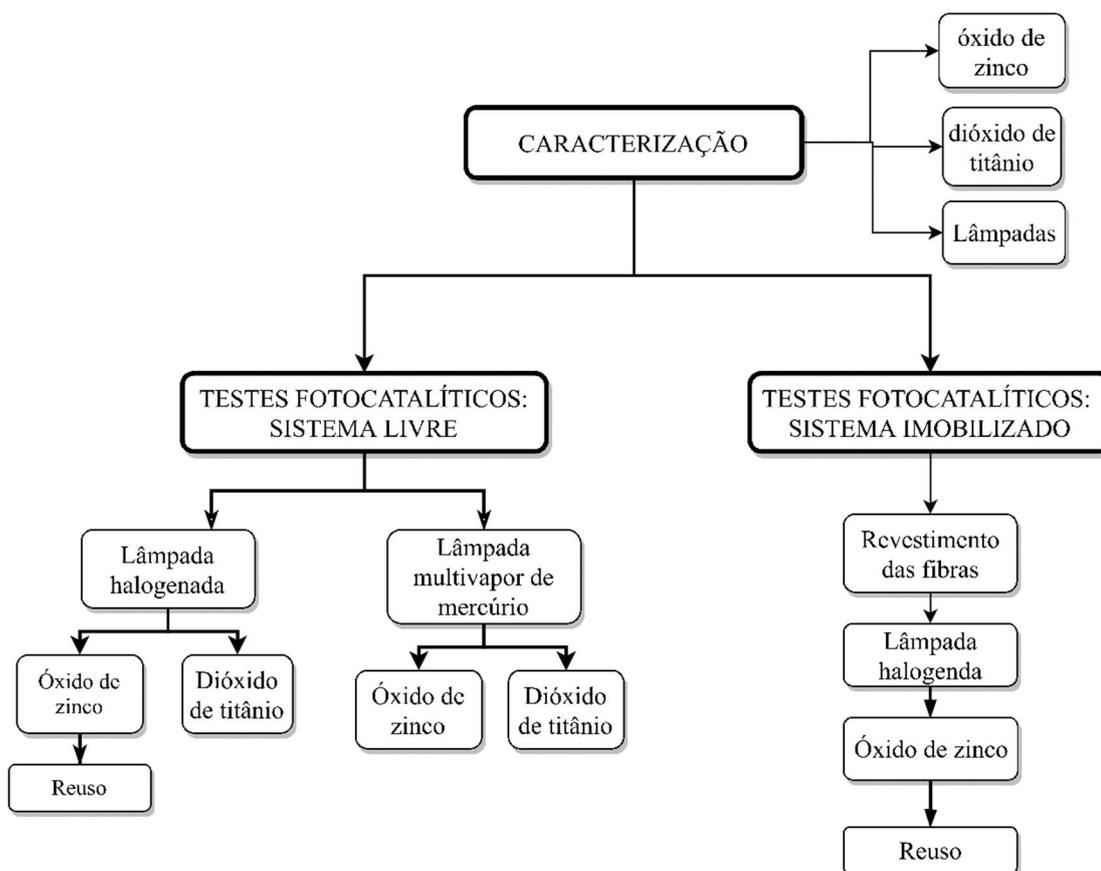


Figura 6 - Esquema das etapas desenvolvidas neste estudo

4.3 Caracterizações dos catalisadores e das lâmpadas

4.3.1 Caracterização do óxido de zinco e dióxido de titânio

Os catalisadores dióxido de titânio e óxido de zinco foram caracterizados em relação à sua cristalinidade por meio da análise de espectroscopia de Raman e por meio de imagens realizadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A espectroscopia de Raman foi realizada utilizando um microscópio LabRamHR Evolution Horiba com fonte de excitação de linha de laser de borda de 633 nm a uma potência de 17 mW. O ponto de laser foi focado na amostra usando uma objetiva óptica Olympus BX41 100x VIS e câmera NUV40x. Essa análise foi realizada no laboratório multiusuário do Instituto de Física (LM-INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia.

Para as investigações morfológicas, o ZnO e TiO₂ em pó, primeiramente foram revestidos com uma camada de 56 nm de ouro utilizando um equipamento de pulverização a vácuo (LEICA EM SCD050) por 120 segundos a 50 mA, para posteriormente as análises por MEV serem realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, modelo EVO MA 10) em acordo com a metodologia de Costa *et al.* (2019). Essa análise foi realizada no laboratório multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV) localizado na Faculdade de Engenharia Química/UFU.

4.4 Caracterização da lâmpada halogenada e de vapor de mercúrio

Para determinar os espectros das lâmpadas de vapor de mercúrio e halogenada empregadas como fontes de irradiação no processo luminoso foi utilizado o espectrômetro portátil (USB4000, *Ocean Optics*). Os dados coletados pelo espectro foram analisados pelo software *SpectraSuite*. A análise foi realizada pelo Laboratório de Espectroscopia de Materiais (L-GEM) do Instituto de Física/UFU.

4.5 Testes fotocatalíticos

Para o teste de fotocatalise utilizou-se um reator do tipo pirex encamisado de 800 mL, com volume reacional de 300 mL. Foi utilizado um agitador magnético e um banho refrigerado com o intuito de manter a temperatura constante a 25 °C. Uma lâmpada halogenada e outra de vapor de mercúrio, como fontes de radiação de luz visível e UVC foram utilizadas como fontes de irradiação. Inicialmente, foi preparada uma solução padrão de azul de metileno com

concentração de 1000 mg/L. Para preparação de todas as outras soluções de azul de metileno realizadas nesse trabalho foram feitas diluições a partir da solução padrão. As condições dos testes fotocatalíticos, tais como: concentrações iniciais de azul de metileno, dosagens de ZnO e TiO₂ e pH foram determinadas a partir dos estudos de Abdellah *et al.* (2018) e Islam *et al.* (2011) que usaram concentrações iniciais de azul de metileno de 5 a 30 mg/L (concentrações típicas de efluentes têxteis), dosagens individuais de ZnO e TiO₂ de 1,0 e 0,5 g/L, respectivamente, em pH 3.

A fim de avaliar a cinética de degradação do corante no processo fotocatalítico com catalisadores livres e imobilizados, no presente estudo, soluções com concentrações iniciais de corante de 5, 15, 25 e 30 mg/L foram preparadas com pH 3, que foi alcançado utilizando uma solução de ácido clorídrico de 0,1 M (ABDELLAH *et al.*, 2018). Em seguida, adicionou-se o catalisador na concentração de 1,0 g/L (ZnO) e 0,5 g/L (TiO₂), individualmente, às soluções, que ficaram por 60 min no escuro, sob constante agitação, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após essa etapa, ligou-se a lâmpada para iniciar o processo fotocatalítico, conforme descrito na metodologia de Houas *et al.* (2001).

No instante inicial e em tempos específicos foram coletadas oito alíquotas de 3 mL do reator, por meio das quais avaliou-se a concentração de azul de metileno utilizando espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, UV1280) empregando a curva de calibração. O pH das amostras aquosas de azul de metileno foram mensurados antes e após cada tratamento. A seguir, são apresentadas as condições específicas para cada estudo. Vale salientar que todos os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata.

4.5.1 Teste fotocatalítico com catalisadores livres

As soluções de azul de metileno com concentrações de 5, 15, 25 e 30 mg/L foram tratadas com os catalisadores ZnO e TiO₂, e utilizadas (individualmente) fontes de irradiação lâmpada halogenada e de multivapor de mercúrio. O aparato experimental empregado nos testes fotocatalíticos com os catalisadores livres é apresentado na Figura 7.

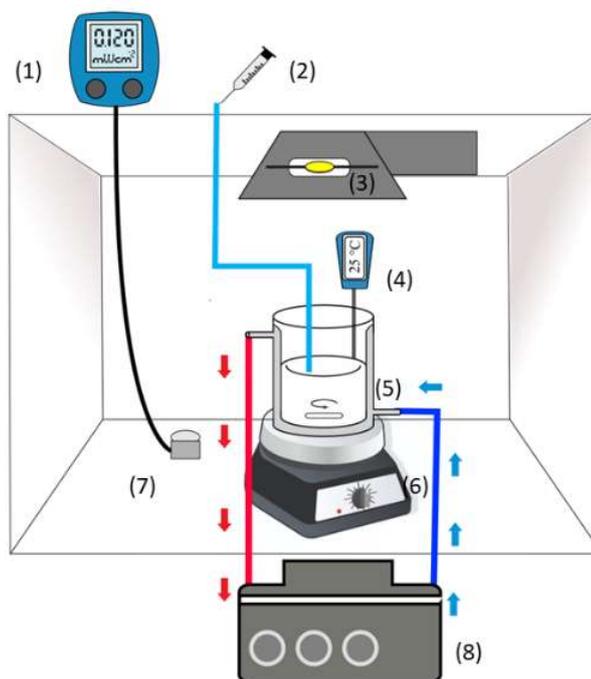


Figura 7 - Esquema experimental com catalisadores livres, em que (1) é o radiômetro, (2) amostrador, (3) lâmpada halogenada ou multivapor, (4) termômetro, (5) reator, (6) agitador magnético, (7) sensor de luz UV e (8) banho térmico.

4.5.2 Sistema fotocatalítico imobilizado

4.5.2.1 Revestimento de óxido de zinco em fibras ocas de alumina

Como suporte para impregnação do catalisador ZnO foram utilizadas fibras ocas de alumina que foram produzidas pelo processo de inversão de fases seguido de sinterização, conforme procedimento descrito em Terra *et al.* (2016). Estas fibras foram produzidas pelo grupo de pesquisa em separação por membranas da FEQ/UFU e foram cedidas para esse trabalho. Para fins de registro será apresentado aqui brevemente as condições de preparo das fibras.

A suspensão cerâmica foi preparada com a seguinte proporção: 48,9 % em peso de alumina (1,0 μm , alfa, 99,9% base metálica com área superficial de 6-8 m^2/g , Alfa Aesar), 40% em peso de solvente metilpirrolidona (99,5% em peso, Sigma Aldrich), 9,4% em peso de polietersulfona (PESf, Verdal 3000P, Solvay) e 0,7% de arlcel P135 (Croda, Brasil). A extrusão foi realizada utilizando peça extrusora de 3 mm de diâmetro externo e 1,2 mm de diâmetro interno com duas entradas, sendo a primeira para a saída da suspensão cerâmica e a segunda para o fluido interno cuja função é a manutenção do lúmen interno da fibra. Para o fluido coagulante interno foi utilizado água deionizada. A vazão da suspensão cerâmica e do

fluido interno foram controlados e monitorados utilizando duas bombas (Havard Apparatus, modelo XHF) e foram mantidas a 15 ml/min para a suspensão cerâmica e 25 ml/min para a suspensão para o coagulante interno.

As fibras foram descarregadas no banho de precipitação, que nesse estudo foi a água de torneira, a distância entre o banho de coagulação e a extrusora (*air-gap*) foi de 5 cm. A sinterização do precursor ocorreu em um forno do tipo mufla, na temperatura de 25°C até 300 °C a uma taxa de 2 °C/min e permaneceu por 5 h, com o intuito de eliminar traços de líquidos residuais no precursor. Aumentou-se a temperatura de 300 °C para 600 °C a taxa de 1 °C/min por um período de 1 h. Posteriormente, aumentou-se a temperatura de 600 °C para 1350 °C à taxa de 5 °C/min. Na taxa de 5 °C/min a temperatura foi reduzida até à temperatura ambiente.

As fibras cerâmicas de alumina medindo 3,5 cm de comprimento foram revestidas com ZnO de acordo com a metodologia adaptada de Zeynali *et al.* (2018) com o objetivo de formar uma fina camada de catalisador na superfície do suporte cerâmico. Inicialmente, as fibras foram pesadas e depois um de seus lados foi vedado com fita politetrafluoretileno (PTFE). Enquanto isso, foram preparadas suspensões de 0,2 g/L de ZnO de água deionizada, que foi dispersada por ultrassom durante 30 min. Em seguida, as fibras foram imersas na dispersão de catalisador e conectadas a uma bomba a vácuo que foi acionada por 5 min a 300 mmHg.

Após o revestimento as fibras foram secas por 24 h a 45 °C. O esquema para impregnação é apresentado na Figura 8. Após a secagem das fibras revestidas, elas foram novamente pesadas. A diferença entre as massas antes e após o revestimento corresponde ao quanto de ZnO foi imobilizado no suporte cerâmico.

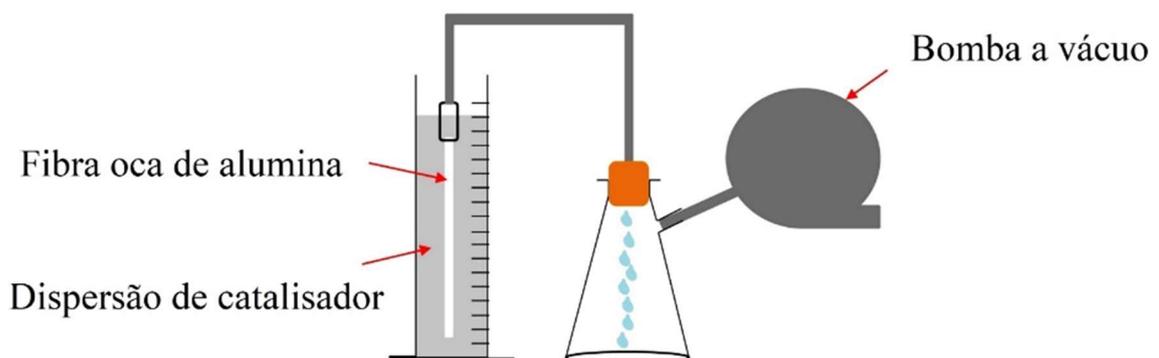


Figura 8 - Esquema de revestimento a vácuo de fibras ocas de alumina com catalisador.

Fonte: Adaptado de Ishak *et al.* (2020)

As fibras antes e após o processo de impregnação foram caracterizadas por imagens de MEV (SEM, Carl Zeiss, EVO MA10) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Oxford, model 51 – ADD0048), que teve como objetivo averiguar como o zinco estava distribuído no interior das fibras. As análises foram realizadas no LAMEV na FEQ/UFU.

4.5.2.2 Teste fotocatalítico com ZnO imobilizado

O esquema do sistema fotocatalítico com ZnO imobilizado é representado pela Figura 9.

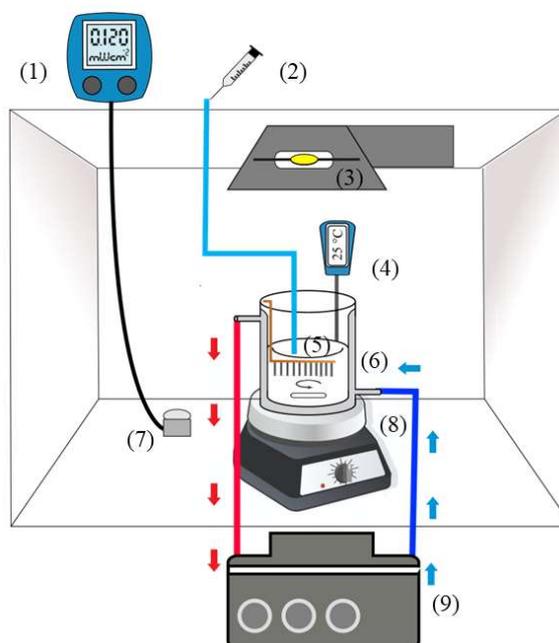


Figura 9 - Esquema experimental com catalisadores suportados, em que (1) é o radiômetro, (2) amostrador, (3) lâmpada halogenada, (4) termômetro, (5) ZnO imobilizado, (6) reator, (7) sensor de luz UV, (8) agitador magnético e (9) banho térmico.

Os testes de impregnação garantiram uma massa de 5 mg de catalisador por fibra, sendo que cada fibra possuía um comprimento útil de 3,5 cm. Assim, para uma concentração de catalisador de 1,0 g/L, foram imersas 19 fibras no sistema reacional com 300 mL de volume útil. Vale ressaltar que, durante o processo de fotocatalise as fibras ficaram completamente imersas na solução de corante. Para sustentar as fibras na solução foi utilizado um suporte metálico e como fonte de irradiação foi utilizada a lâmpada halogenada.

4.6 Reuso de catalisador livre e suportado

A partir da metodologia adaptada de Sanoop *et al.* (2016) fez-se o processo de reuso do ZnO utilizado na fotocatalise em sistema livre. Inicialmente, a solução aquosa de 5 mg/L de azul de metileno foi tratada por fotocatalise heterogênea e, após o período de 480 min, encerrou-se a reação. O efluente tratado pela fotocatalise foi centrifugado a 4000 rpm por 15 min, o sobrenadante foi reservado, enquanto o catalisador foi seco a 80 °C por 12 h. O catalisador já seco foi reutilizado. O catalisador revestido em fibras cerâmicas foi reutilizado nos tratamentos de solução de azul de metileno de 5 mg/L, sem tratamento das fibras entre cada ciclo, conforme metodologia de Costa *et al.* (2019). O reuso foi repetido por dez ciclos.

4.7 Ajustes cinéticos

Foram aplicados a cinética de pseudo-primeira ordem e o modelo de Langmuir-Hinshelwood para os processos fotocatalíticos heterogêneos. O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem foi proposto a fim de avaliar quantitativamente as cinéticas de degradação dos catalisadores testados. O modelo linearizado é expresso pela relação mostrada na Equação 1 (XU *et al.*, 2014).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (\text{Equação 1})$$

Em que k é a constante cinética de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}), t representa o tempo (s) e C_0 , C_t são as concentrações iniciais e em diferentes tempos de exposição à luz (mg/L), respectivamente.

O mecanismo de L-H modificado para reações que ocorrem na interface líquido-sólido racionaliza a importância da pré-adsorção do corante sobre os catalisadores ZnO e TiO₂. O modelo de L-H é uma forma simplificada de descrever as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítico (TARIQ *et al.*, 2019). No modelo assume-se que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo; apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial; o calor de adsorção é idêntico para cada sítio e é independente da abertura superficial; não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; a velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reação química subsequente; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis. Com essas suposições, a fração da superfície de catalisado recoberto está relacionada com a concentração do substrato (WANG *et al.*, 2018). A linearização para o modelo de monocamada de L-H é apresentada pela Equação 2.

$$\frac{1}{k_{app}} = \left(\frac{1}{k_r K_{LH}} \right) + \frac{C_0}{k_r} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que k_r representa a taxa da reação (mg/L min), K_{LH} é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg) e C_0 é a concentração inicial de azul de metileno (mg/L).

4.8 Caracterizações das soluções de corante

4.8.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para verificar as modificações na molécula de azul de metileno em decorrência do processo fotocatalítico. As leituras foram realizadas no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , usando um espectrômetro (PerkinElmer, Spectrum Two) e uma sonda ATR (refletância total atenuada). Os espectros foram apresentados em uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em média, com temperatura ambiente de $(23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$, conforme descrito por Yu e Chuang (2007).

4.8.2 Análise de cor

A análise de cor das soluções aquosas de azul de metileno teve como finalidade determinar a quantidade de corante em suspensão, além de permitir avaliar a eficiência da descoloração no processo fotocatalítico. Para realização da determinação da cor das amostras foi utilizado o colorímetro (Konicaminolta, Chroma meter CR-5) no modo transmitância, conforme metodologia de Rahman Bhuiyan *et al.* (2016). Para determinação da variação de cor entre os efluentes tratados e não tratados, foi utilizado o sistema da Comissão Internacional de l'Éclairage usando a leitura de espaço (L^*a^*b) e a diferença de cores (ΔE^*), conforme indicado na Equação 3. Os subíndices 1 e 2 representam o efluente tratado e não tratados, respectivamente. A coordenada L^* é o desvio da luminosidade, cuja escala vai de -100 (amostra opaca) e +100 (amostra translúcida). O eixo a^* corresponde as cores vermelho e verde valores negativos indicam uma coloração verde e valores positivos indicam a coloração vermelha. O eixo b representa as cores amarelo e azul, valores positivos de b representam a cor amarela, enquanto valores negativos de b representam a cor azul (SAELI *et al.*, 2018).

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (\text{Equação 3})$$

4.8.3 Teste de fitotoxicidade

A fim de avaliar o grau de toxicidade das soluções aquosas foi utilizado o teste de fitotoxicidade descrito por Tavares *et al.* (2020), que consiste na avaliação da germinação de sementes de alface da variedade *Lactuca sativa* (ISLA, Brasil). Para avaliação da fitotoxicidade da solução sem tratamento, 10 sementes foram dispostas em placas de Petri com diâmetro de 90 mm, as quais continham papéis filtros umedecidos com 4 mL de solução de azul de metileno com concentração de 5mg/L. Para o teste de fitotoxicidade das soluções tratadas pelos diferentes processos fotocatalíticos, foram escolhidas as soluções que antes do tratamento tinham concentração inicial de azul de metileno de 5 mg/L e foram tratadas por 480 min pelos sistemas fotocatalíticos. Para a amostra de controle foi utilizada água destilada. Após a disposição das sementes, as placas foram fechadas e envoltas com saco plástico para evitar perda de umidade e em seguida mantidas a $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 120 h e abrigadas em ambiente sem iluminação. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os números de sementes germinadas e o comprimento da raiz foram determinados. Com esses dados foi possível calcular o comprimento relativo (CR), a germinação relativa (GR) e o índice de germinação (IG), conforme mostrada nas Equações 4, 5 e 6.

$$\text{CR} = \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$\text{GR} = \frac{\text{SGA}}{\text{SGC}} 100 \quad (\text{Equação 5})$$

$$\text{IG} = \frac{(\text{CR})(\text{GR})}{100} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que, CRA é o comprimento da raiz da amostra em centímetros, CRC é o comprimento de raio do controle em centímetros, SGA é a quantidade de sementes germinadas da amostra e SGC é a quantidade de sementes germinadas do controle. O esquema ilustrativo do teste de fitotoxicidade é apresentado na Figura 10.

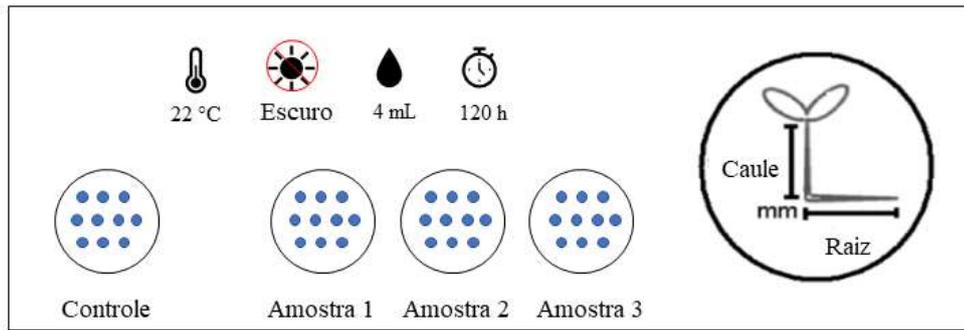


Figura 10 – Esquema ilustrativo resumindo o teste de fitotoxicidade. As amostras 1, 2 e 3 equivalem ao ensaio realizado em triplicata.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações de catalisadores e fontes de irradiação

5.1.1 Caracterização de TiO₂ e ZnO

5.1.1.1 Análises de Raman

O ZnO é um semicondutor binário com três diferentes estruturas cristalinas: wurtzita (WZ), blenda de zinco (BZ) e sal de rocha (SR), sendo que a fase WZ é mais termodinamicamente estável e mais fácil de sintetizar quando comparada as outras duas fases, além disso apresenta maior potencial fotocatalítico (CHEN *et al.*, 2015; RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014). O ZnO faz parte do grupo espacial P6_{3mc} ou C_{6v}⁴ que é uma descrição da simetria do cristal. Segundo Jaramillo *et al.* (2017), a partir dessa informação e de acordo com a teoria dos grupos, os modos ativos de Raman são: A₁ + 2B₁ + E₁ + 2E₂. Os modos A₁ e E₁ são os modos polares de fônons, os quais dividem-se em óticos transversais (A_{1T} e E_{1T}) e óticos longitudinais (A_{1L} e E_{1L}). E₂ é constituído basicamente por dois modos, um de baixa frequência (E_{2L}) e outro de alta frequência (E_{2H}). Os modos A₁ e E₁ são devidos ao Raman e a atividade infravermelha, E₂ é ativado apenas com Raman e B é o modo inativo. Na Figura 11 é possível observar o espectro Raman do ZnO.

O espectro de Raman obtido na região de 50 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹ é constituído pelas bandas 100,2; 207,5; 322,7; 380,7 e 438,9 cm⁻¹, características da fase wurtzita. A banda 100,2 cm⁻¹ é conhecida como E_{2L}, já a 322,7 cm⁻¹ corresponde aos modos de Raman de segunda ordem, provida da zona limite de fônons 3E_{2H}-E_{2L} e a banda 380,7 cm⁻¹ chamada de A_{1T} (JARAMILLO *et al.*, 2017). A banda predominante e dominante ocorre em 438,9 cm⁻¹ e é chamada de E_{2H}, o que confirma que o ZnO está na fase wurtzita. A ocorrência da banda em 207,5 cm⁻¹ está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura (BISTRÍČIĆ *et al.*, 2007).

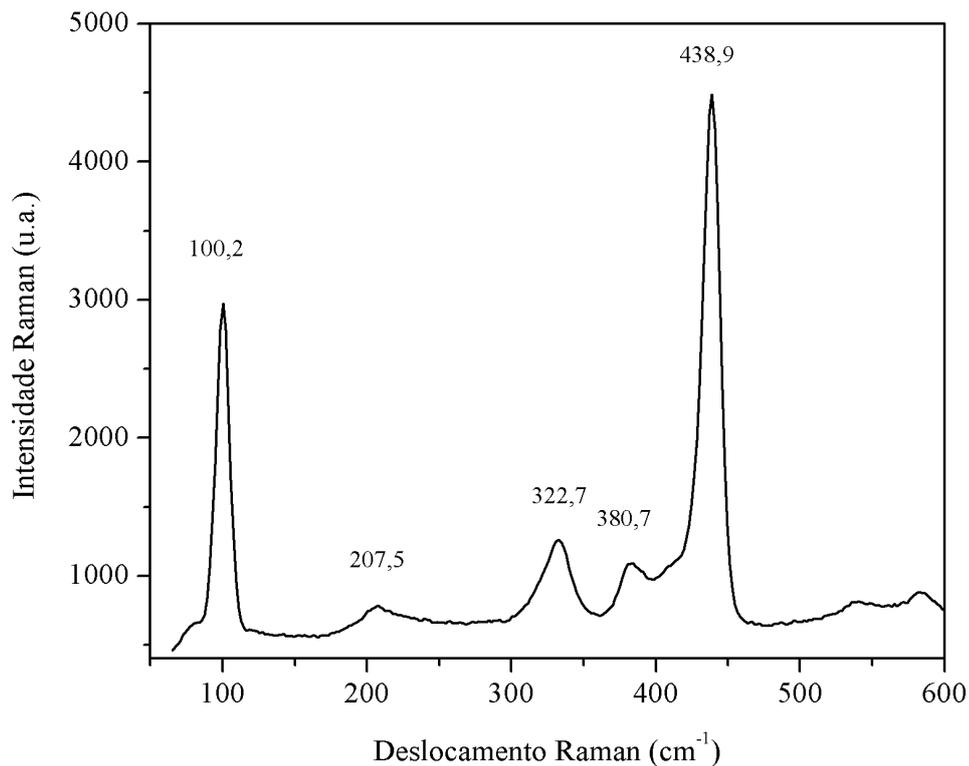
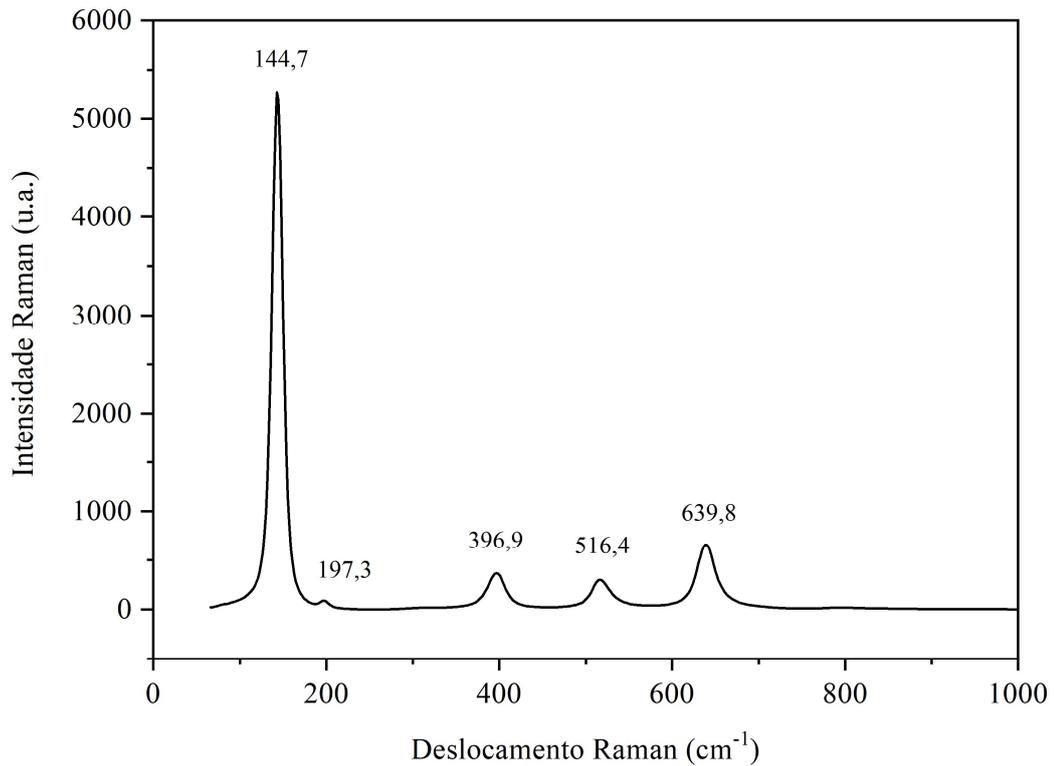


Figura 11 - Espectro Raman de ZnO

O TiO_2 pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalinas bruquita, rutilo e anatase, sendo que esta última tem grande aplicação em sistemas fotocatalíticos. A fase anatase tem alta energia de *band-gap* (3,2 eV) o que dificulta o processo de fotocatalise, contudo estudos mostram que essa fase tem alta atividade fotocatalítica. Isso se deve ao íon de oxigênio presente na superfície do TiO_2 que forma um arranjo triangular, permitindo que as moléculas de corante possam ser adsorvidas, o que acelera o processo fotocatalítico (JAMALULLAIL *et al.*, 2017). Interessantemente, a fase rutilo não possui esse arranjo (JAMALULLAIL *et al.*, 2017; MONDAL; SHARMA, 2014).

O espectro de Raman do TiO_2 é apresentado na Figura 12. A estrutura de TiO_2 pertence ao grupo espacial D_{4h}^{19} que possui quatro unidades de fórmulas por célula unitária e seis modos de Raman que são: $A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. A fase anatase mostra as maiores bandas em 144,7; 197,3; 396,9; 516,4 e 639,8 cm^{-1} . A banda mais evidente corresponde ao comprimento de onda de 144 cm^{-1} que indica a fase anatase, enquanto 396,9 cm^{-1} é atribuído ao modo B_{1g} (KIBASOMBA *et al.*, 2018).

Figura 12 - Espectro Raman de TiO₂

5.1.1.2 Análise de MEV

Com objetivo de analisar a morfologia do ZnO e do TiO₂ em pó foram realizadas imagens por MEV indicadas nas Figuras 13 e 14. O tamanho das partículas foi mensurado utilizando o software *ImageJ*. As partículas de TiO₂ e de ZnO apresentaram aglomerados com formas e tamanhos irregulares. Partículas individuais de TiO₂ e de ZnO que foram identificadas na imagem apresentaram tamanhos de 364 a 633 nm e de 240 a 320 nm, respectivamente. Assim, as partículas de TiO₂ são maiores que as de ZnO, conforme observado nos resultados. O que sugere o melhor desempenho do ZnO na fotocatalise, pois nesse, quanto menor o tamanho da partícula maior o número de sítios ativos (LI *et al.*, 2020).

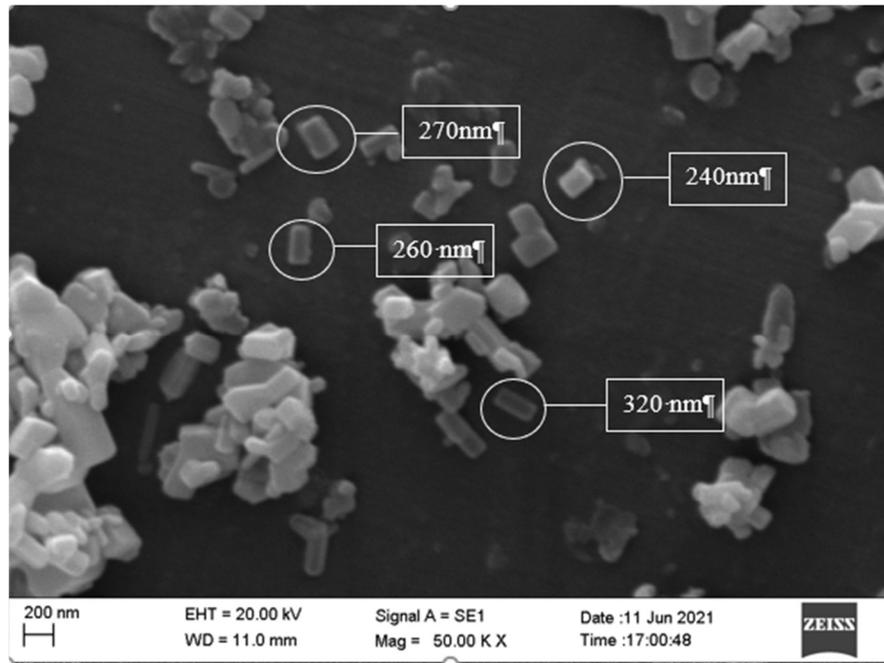


Figura 13 – Imagem por MEV do catalisador ZnO.

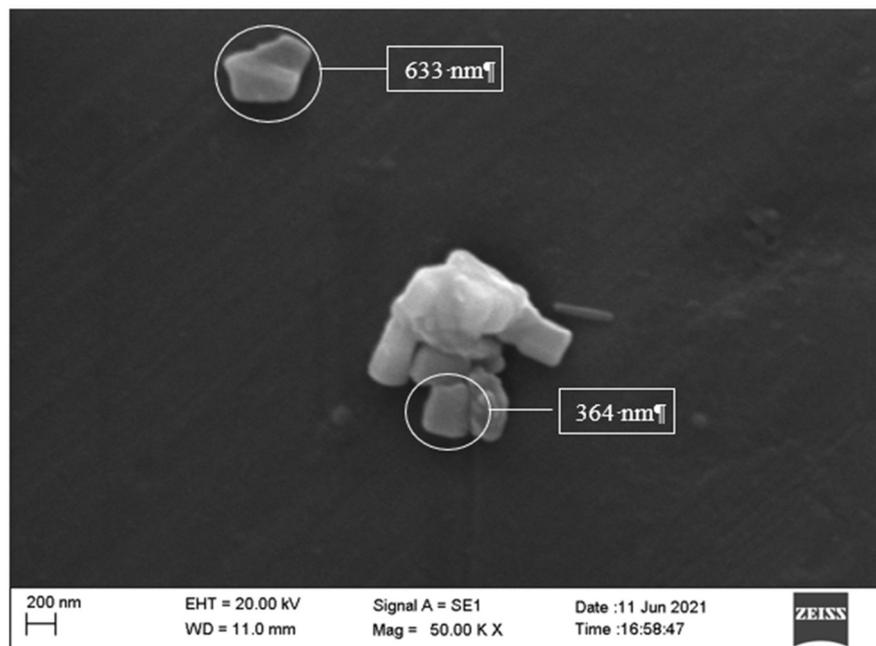


Figura 14 – Imagem por MEV do catalisador TiO₂.

5.1.2 Caracterização das lâmpadas

É possível observar nas Figuras 15 e 16 os perfis de densidade luminosa das lâmpadas de halogênio e de vapor de mercúrio, respectivamente, utilizadas como fonte de irradiação no processo fotocatalítico. A lâmpada de halogênio emite radiação policromática de 400 a 800 nm com maior intensidade na faixa de comprimento de onda de 450 a 590 nm, o que corresponde

à faixa de luz visível. Já a lâmpada de vapor de mercúrio, apresenta emissão de radiação tanto na luz visível quanto na região UVC (100-280 nm), com emissão no comprimento de onda de 254 nm (MAYA-TREVIÑO *et al.*, 2018; PHONG; HUR, 2016).

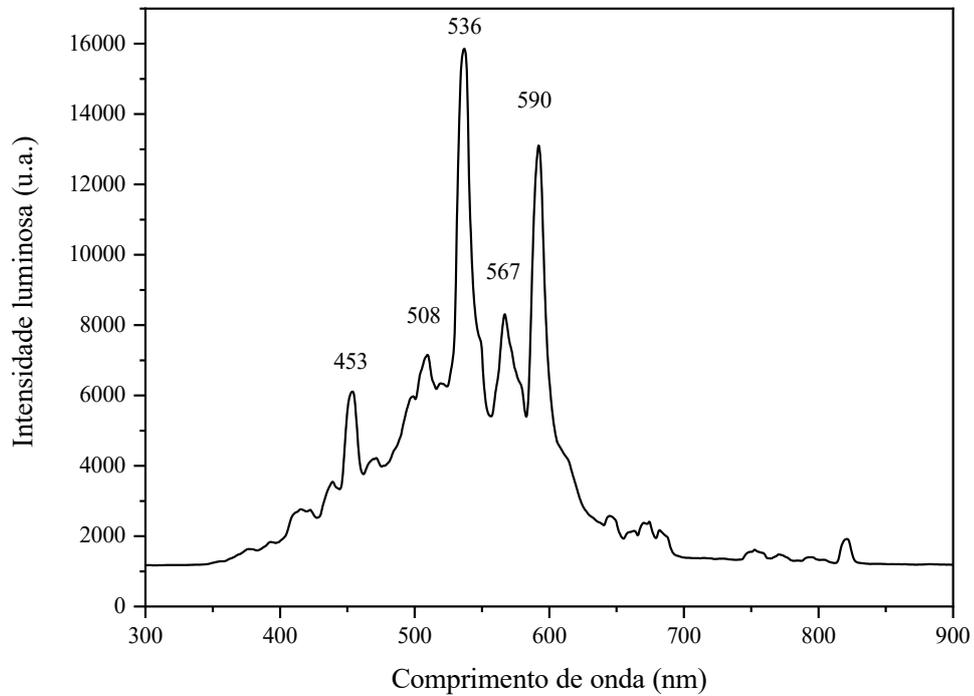


Figura 15 - Perfil de densidade luminosa das lâmpadas de halogênio.

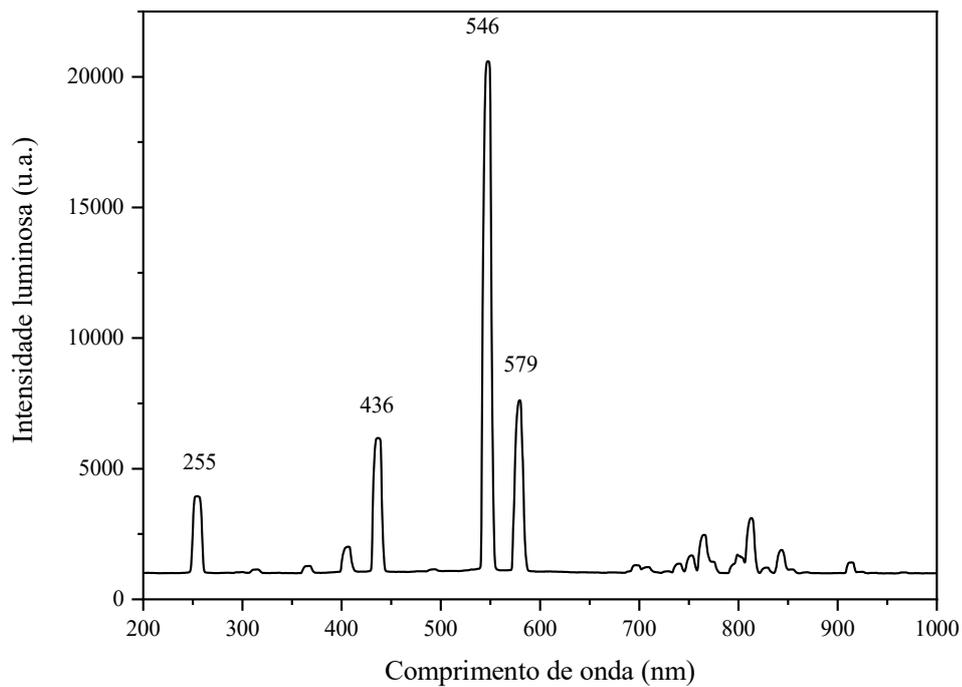


Figura 16 – Perfil de densidade luminosa de lâmpada de vapor de mercúrio

Estudos mostram que o desempenho fotocatalítico do TiO₂ na degradação de compostos orgânicos tem melhor desempenho quando ativados com luz do tipo UVC. Wang *et al.* (2010) estudou a degradação de 10 mg/L de azul de metileno aplicando TiO₂ (P25) utilizando uma lâmpada com comprimento de onda equivalente a 254 nm, o que corresponde a faixa de luz UVC. Os resultados mostraram índice de degradação de 96% em 30 min. Para o TiO₂ as irradiações com comprimento de ondas mais curtos (254 nm) são mais eficazes na promoção e degradação do que a irradiação centrada em 350 nm. Hofstadler *et al.* (1994) mostrou que comprimentos mais curtos de onda resultam em maiores percentuais de remoção em poluentes orgânicos (PCD de 4-clorofenol).

O catalisador ZnO apresenta índices de degradação semelhantes tanto sob luz visível quanto sob luz UVC na fotodegradação de corantes (PHONG; HUR, 2016). O uso da luz visível no processo de fotocatalise desempenha um importante papel no combate a contaminação das águas e desperdício de energia, uma vez que usa uma fonte de energia renovável. Os processos fotocatalíticos aplicando luz visível têm sido amplamente utilizados para o tratamento de poluentes orgânicos em efluentes aquosos. Alguns estudos reportaram a atividade fotocatalítica do ZnO sob luz visível. Nos estudos de Neena *et al.* (2018) foi testada a atividade fotocatalítica do ZnO aplicando 20 mg/L de corante azul de metileno sob luz visível com comprimento de onda maior que 420 nm, o estudo mostrou que houve 60% de degradação do azul de metileno em 140 min. Mohammadzadeh *et al.* (2017) avaliaram a eficiência do ZnO sob luz visível para degradação de 16 mg/L de azul de metileno e alcançaram remoção de 60% do corante em 180 min. Já Dossin Zanrosso *et al.* (2018) prepararam filmes híbridos compostos por uma mistura de polivinilideno (PVDF) e N-N-dimetilacetamida (DMAc). O ZnO foi imobilizado nesses filmes os quais foram utilizados para degradar 12 mg/L de azul de metileno sob luz visível obtendo descoloração maior que 85% por 100 min.

5.2 Sistemas fotocatalíticos com catalisadores livres

5.2.1 Efeito da concentração inicial do corante

É possível observar nas Figuras 17 e 18, as cinéticas de degradação do azul de metileno tratado com ZnO ativado por luz visível e luz UVC, respectivamente.

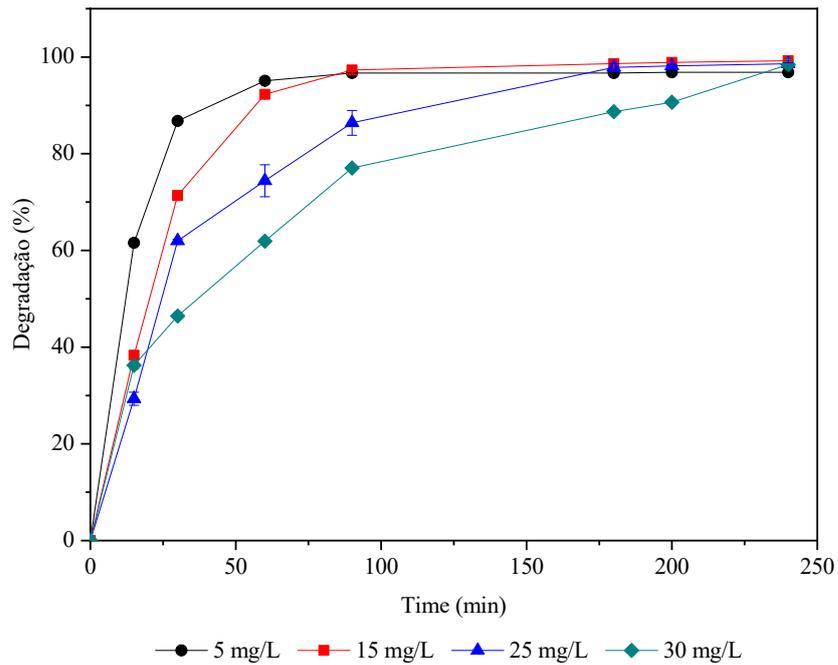


Figura 17 – Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz visível.

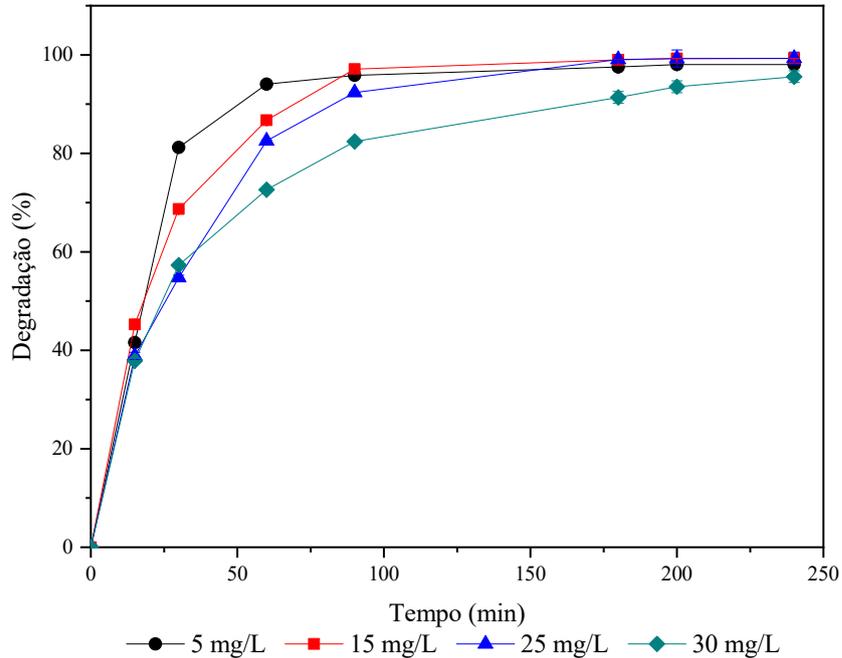


Figura 18 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz UVC.

O desaparecimento do corante azul de metileno foi alcançado em aproximadamente 240 min, em ambos os sistemas fotocatalíticos. Em relação à concentração inicial, observa-se nos

sistemas estudados que a velocidade de degradação fica mais lenta à medida que a concentração inicial de corante aumenta. Uma das explicações possíveis para esse comportamento é o encobrimento dos sítios ativos do catalisador por íons de corante (REZA et al., 2017). Outra explicação, é o efeito de proteção UV do próprio corante, ou seja, em altas concentrações de corante uma quantidade significativa de fótons são absorvidos pelas moléculas de corante ao invés da superfície do catalisador, diminuindo assim, a eficiência de produção dos radicais oxidantes ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2$), conforme indicado por Reza *et al.* (2017).

Nos sistemas fotocatalíticos que se utilizou o óxido de zinco como fotocatalisador, observou-se que para concentrações iniciais de azul de metileno iguais obteve-se índice de degradação semelhante, como exemplo, para a concentração inicial de 15 mg/L a remoção de corante foi de 99,3 e 99,2% no sistema com luz visível e UVC, apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Esse comportamento revela que o óxido de zinco pode ser ativado em uma ampla faixa de espectros luminosos, conforme verificado por Lee *et al.* (2016). Nos estudos de Balcha *et al.* (2016) e de Jang *et al.* (2006) encontraram comportamentos semelhantes para a fotodegradação do corante azul de metileno utilizando como catalisador o óxido de zinco.

Nas Figuras 19 e 20 observam-se as cinéticas de degradação do azul de metileno no processo fotocatalítico utilizando como catalisador o TiO_2 sob luz UVC e luz visível, respectivamente.

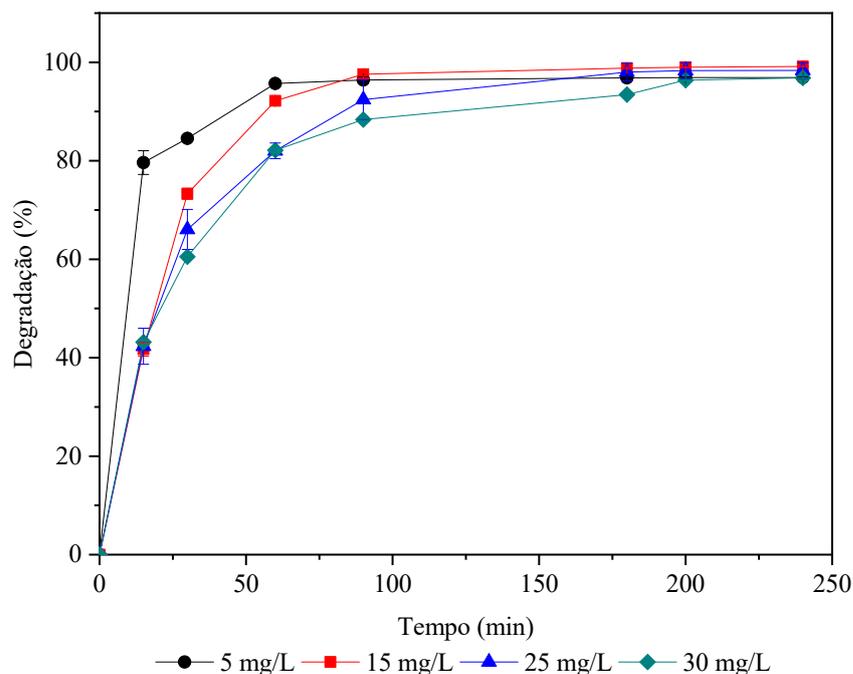


Figura 19 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com TiO_2 sob luz UVC.

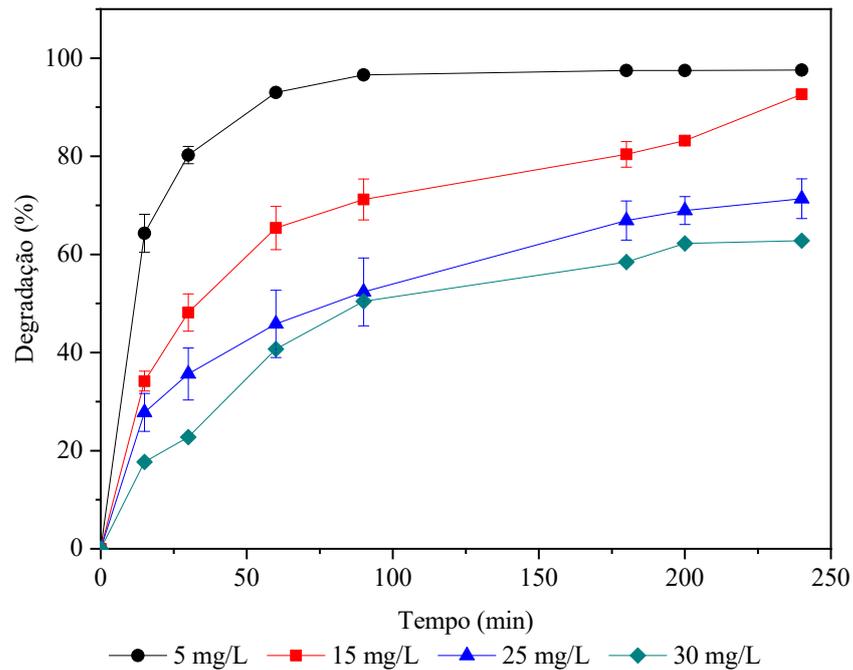


Figura 20 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com TiO_2 sob luz visível.

Nos sistemas fotocatalíticos utilizando TiO_2 como catalisador observou-se que o sistema com luz UVC obteve melhor desempenho do que o com a luz visível. De acordo com Nguyen *et al.* (2014), irradiações com comprimentos de onda mais curtos podem promover de forma mais eficiente a geração de buracos-elétrons, isso porque comprimentos de onda menores carregam mais energia, contudo, esse tipo de radiação pode resultar em efeitos colaterais indesejados. Nos estudos de Sirirerkratana *et al.* (2019) foram testadas as atividades fotocatalíticas do TiO_2 sob lâmpadas UVC e visível, os resultados mostraram que o maior remoção de cor de azul de metileno foi no sistema com luz UVC com 93,03% de degradação. O mesmo comportamento foi encontrado por Houas *et al.* (2001) na degradação de soluções aquosas de azul de metileno, os resultados mostraram que a constante cinética do sistema com luz UVC ($0,06 \text{ min}^{-1}$) foi aproximadamente duas vezes maior que o do sistema equipado com luz UVA ($0,025 \text{ min}^{-1}$).

Em todos os sistemas fotocatalíticos o pH inicial foi ajustado em 3,0. Nas avaliações experimentais em que se utilizou o TiO_2 como catalisador o pH manteve-se constante até o final do tratamento. Já nos sistemas que utilizaram o ZnO , o pH final foi 6. De maneira geral, isso ocorre, pois quando o ZnO é imerso em água, a superfície do óxido é hidrolisada e uma camada

de hidróxido é formada. O hidróxido de zinco é ligeiramente solúvel em água e se torna mais solúvel à medida que o pH aumenta ou diminui (DEGEN; KOSEC, 2000).

Pelo fato de se atingir um pH mais elevado (6,0) próximo a neutralidade, isso se torna interessante do ponto de vista de pós-tratamentos de efluentes, uma vez que para atendimento à Resolução CONAMA n° 357/2005 que estabelece que os efluentes devem ser descartados com pH entre 5 e 9, sendo assim não será necessário realizar o ajuste de pH para descartar o efluente tratado em corpos hídricos.

5.2.2 Ajustes de modelos cinéticos

É possível observar nas Figuras 21 a 24 os ajustes lineares de pseudo-primeira-ordem para os sistemas fotocatalíticos estudados. O modelo de pseudo-primeira-ordem é comumente utilizado para representar degradação de corantes por meio de fotocatalise heterogênea. Os ajustes de correlação para os ajustes de pseudo-primeira ordem variaram de 0,92 a 0,99 para os sistemas fotocatalíticos, usualmente, esses coeficientes de correlação estão dentro do que é esperado para sistemas fotocatalíticos. Chen *et al.* (2017) em seus estudos de degradação de laranja de metila que alcançou coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,93. Xu *et al.* (2014) ajustaram as cinéticas de degradação do azul de metileno aplicando como fotocatalisador TiO_2 , nos estudos de Balcha *et al.*(2016) com o mesmo corante e óxido de zinco como catalisador.

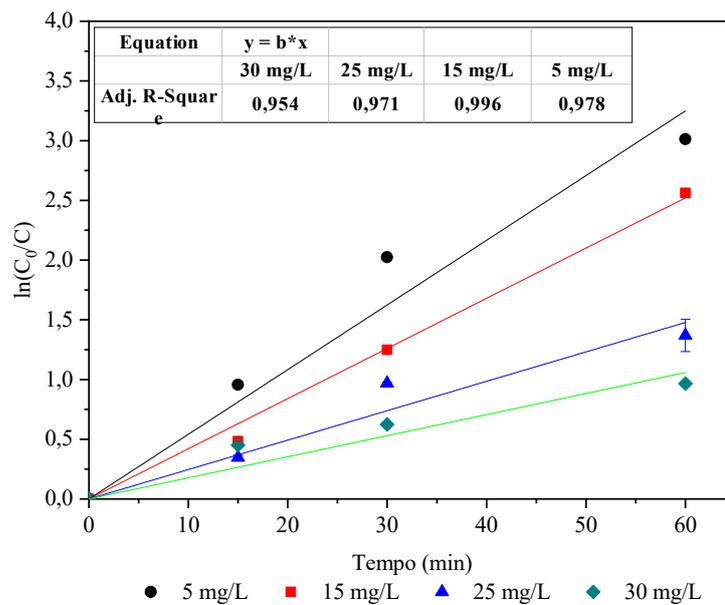


Figura 21 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz visível.

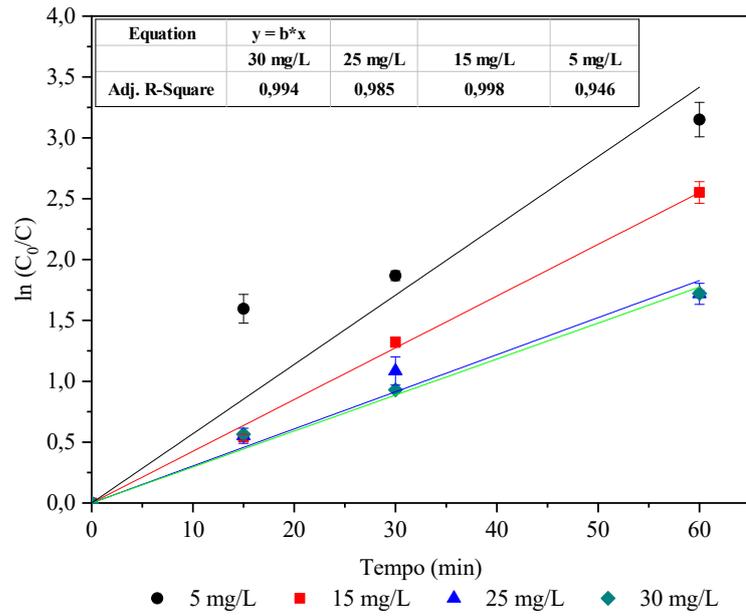


Figura 22 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO sob luz UVC.

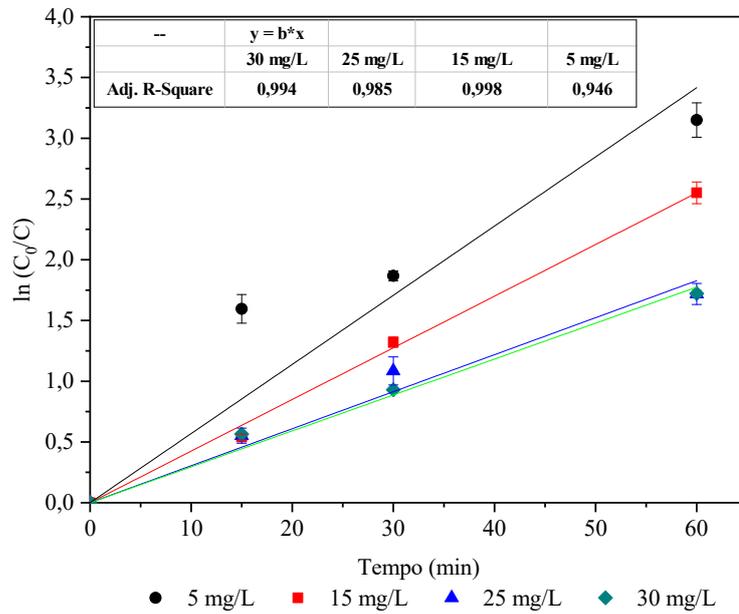


Figura 23 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com TiO₂ sob luz UVC.

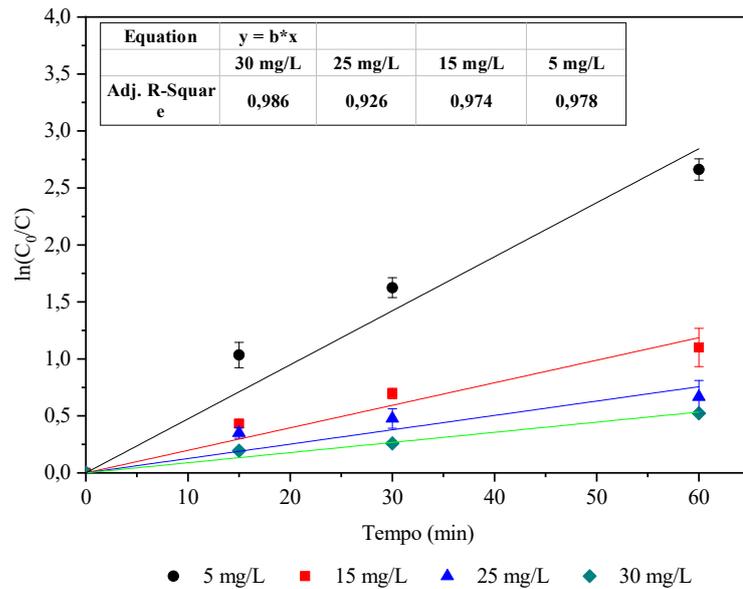


Figura 24 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com TiO₂ sob luz visível.

A partir das Figuras 21 a 24 foi possível calcular o coeficiente angular das retas e essas constantes aparentes de pseudo-primeira-ordem para as concentrações iniciais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes de pseudo-primeira-ordem para sistemas fotocatalíticos

Sistemas fotocatalíticos	Constantes de pseudo-primeira-ordem (min ⁻¹)			
	k ₃₀	k ₂₅	k ₁₅	k ₅
ZnO Luz UVC	0,023±3,78×10 ⁻⁵	0,027±5,77×10 ⁻⁵	0,034±4,61×10 ⁻⁵	0,048±23,4×10 ⁻⁵
ZnO Luz visível	0,017±8,39×10 ⁻⁵	0,024±1,77×10 ⁻⁵	0,042±4,04×10 ⁻⁵	0,054±1,53×10 ⁻⁵
TiO ₂ Luz UVC	0,029±41,3×10 ⁻⁵	0,030±20,4×10 ⁻⁵	0,042±14,3×10 ⁻⁵	0,056±16,8×10 ⁻⁵
TiO ₂ Luz visível	0,008±37,2×10 ⁻⁵	0,011±70,0×10 ⁻⁵	0,019±18,4×10 ⁻⁵	0,047±14,6×10 ⁻⁵

Analisando as Figuras de 21 a 24 e a Tabela 1 que em todos os sistemas estudados a constante de pseudo-primeira-ordem (k) aumenta à medida que a concentração inicial de corante diminui, indicando assim que em concentrações menores a fotocatalise degrada o corante mais rapidamente e, de acordo com Zhao et al. (2004), esse é o comportamento já esperado.

Os pesquisadores Singh *et al.* (2017), aplicando as mesmas condições do sistema ZnO/luz UVC com o intuito de degradar o azul de metileno, encontraram como constante de pseudo-primeira-ordem o valor de $0,022 \text{ min}^{-1}$, semelhante à constante k_{30} ($0,023 \text{ min}^{-1}$) do sistema ZnO/luz UVC apresentado na Tabela 1. Já Kong *et al.* (2010) na descoloração de 15 mg/L de azul de metileno aplicando ZnO sob luz visível acharam como constante de pseudo-primeira-ordem $0,0401 \text{ min}^{-1}$ análoga a k_{15} ($0,042 \text{ min}^{-1}$) do sistema ZnO/luz visível, mostrado na Tabela 1.

Os sistemas TiO₂/ luz UVC e TiO₂/luz visível apresentaram constantes de pseudo-primeira-ordem dentro do que já é esperado. Os pesquisadores Tichapondwa *et al.* (2020) utilizando o catalisador TiO₂ e luz UVC para degradar 5 mg/L de azul de metileno encontraram como constante de pseudo-primeira-ordem o valor de $0,052 \text{ min}^{-1}$, semelhante ao valor de k_5 ($0,056 \text{ min}^{-1}$) para o sistema TiO₂/luz UVC exibido na Tabela 1. Já Wang *et al.* (2018) aplicando condições semelhantes ao sistema TiO₂/ luz visível para degradar 5 mg/L de azul de metileno encontraram como constante de pseudo-primeira-ordem o valor de $0,057 \text{ min}^{-1}$ que tem valor próximo a k_5 ($0,047 \text{ min}^{-1}$) do sistema TiO₂/ luz UVC apresentado na Tabela 1.

Para os sistemas TiO₂/luz UVC e ZnO/ luz UVC que utilizaram a mesma fonte de irradiação foi observado que os valores das constantes de pseudo-primeira-ordem são semelhantes, conforme observado na Tabela 1. Esse comportamento está relacionado à energia de *band gap* dos catalisadores, que têm valores muito próximos (ZnO: 3,3 eV e TiO₂: 3,2 eV) e por isso se comportam de forma semelhante.

O mesmo não ocorre com os sistemas TiO₂/luz visível e ZnO/ luz visível que também utilizaram a mesma fonte de irradiação. O baixo rendimento do TiO₂ na luz visível em concentrações maiores que 5 mg/L, evidenciado pelas baixas constantes de pseudo-primeira-ordem (Tabela 1) está relacionado ao tipo de luz que foi utilizado. Estudos apontam que para degradar corantes em altas concentrações aplicando o TiO₂, o mais indicado é que se utilize a luz UVC como fonte de irradiação, uma vez que por possuir comprimentos de ondas menores (255 nm) consegue romper a densa camada de corante que se forma na superfície do catalisador. Diferente do TiO₂, no ZnO a camada de corante formada em sua superfície é menos densa e consegue ser rompida por comprimentos de onda maiores (400 a 700 nm) que corresponde à luz visível, como decorrência, o sistema ZnO/luz visível teve em média constantes de pseudo-primeira-ordem 43% maiores que o sistema TiO₂/luz visível (WANG *et al.* 2010).

Ao comparar os dois sistemas ZnO/ luz UVC e ZnO/luz visível foi observado que nas concentrações maiores (30 e 25 mg/L) as constantes do sistema com luz UVC foram 19%

maiores que o sistema com luz visível, já para as concentrações menores (15 mg/L e 5 g/L) o sistema ZnO/luz visível tem constantes de pseudo-primeira-ordem 12% maiores. Estudos apontam que o ZnO tem uma ampla faixa de absorção luminosa e consegue ser ativado em luz visível e ultravioleta. Portanto, uma possível explicação para as constantes das concentrações de 30 e 25 mg/L serem maiores na luz UVC está na camada de corante que se forma na superfície do catalisador ser rompida mais rapidamente pela luz UVC, uma vez que tem comprimento de ondas menores que a luz visível e por chegar ao sítio ativo primeiro, consegue iniciar o processo fotocatalítico em menor tempo. Já para o sistema ZnO/luz visível ter apresentado constantes de pseudo-primeira-ordem maiores nas concentrações menores pode estar relacionado com a potência da lâmpada, uma vez que a camada formada na superfície do ZnO com concentrações mais baixas é menos espessa e isso permite que os fótons luminosos de ambas as lâmpadas atinjam o sítio ativo quase simultaneamente, ativando o catalisador quase ao mesmo tempo. Contudo a fonte de luz visível ativará os sítios ativos mais eficientemente por ter uma potência 4 vezes maior que a potência lâmpada que emite luz UVC (NAEEM; OUYANG, 2009).

Nos sistemas em que se utilizou o TiO₂ sob luz visível e UVC observou-se que a cinética de degradação foi mais eficiente para o sistema TiO₂/ luz UVC, isso porque na degradação de corantes e concentrações mais altas o TiO₂ é mais bem ativado por luz de comprimentos de ondas menores (PHONG; HUR, 2016).

5.2.3 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Os mecanismos de oxidação catalítica envolvem inúmeros processos, os quais se baseiam na absorção de radiação pelo semicondutor, que ao ser irradiado com luz visível ou UV absorve os fótons, os quais são responsáveis para promover os elétrons da banda de valência para banda de condução, gerando assim o par elétron/vacância formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material.

Para sistemas fotocatalíticos heterogêneos o modelo mais utilizado é o de Langmuir-Hinshelwood (BAXTER; HU, 2002; HABIBI-YANGJEH *et al.*, 2020). Inúmeros estudos utilizaram esse modelo para descrever a degradação do azul de metileno por fotocatalise empregando ZnO e TiO₂. Abderrazek *et al.*, (2016), Sabzehmeidani *et al.*, (2018) e Tariq *et al.* (2019) utilizaram-no para descrever a degradação de azul de metileno utilizando o ZnO, da mesma forma Natarajan *et al.*,(2014), Pava-Gómez *et al.*, (2018) e Zulmajdi *et al.* (2020)

avaliaram o catalisador TiO₂ em sistemas fotocatalíticos com o objetivo de degradar azul de metileno de soluções aquosas.

Os ajustes de L-H para o sistema fotocatalítico utilizando o ZnO sob luz UVC e visível é exposto nas Figuras 25 e 26. Já para os sistemas em que se aplicou o TiO₂ como catalisador sob luz visível e UVC são apresentados nas Figuras 27 e 28, nessa ordem.

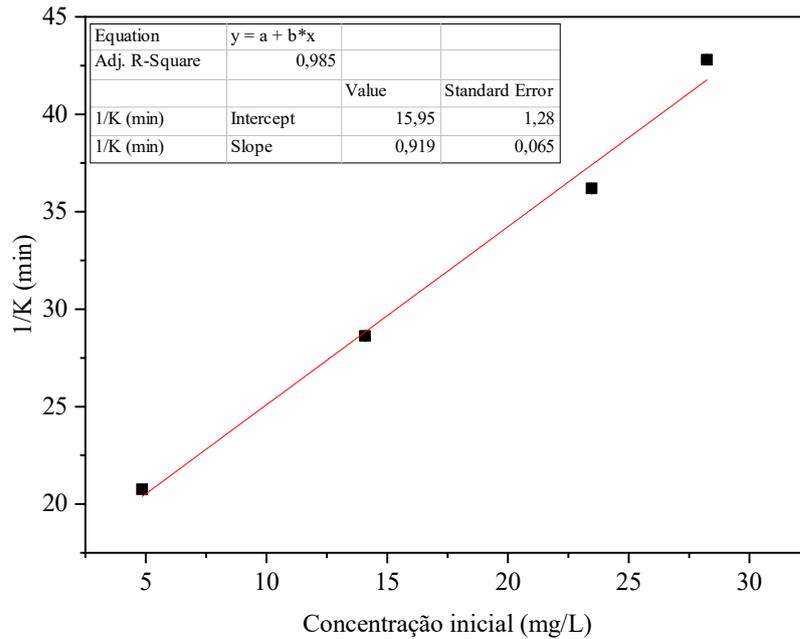


Figura 25 – Ajuste de L-H para sistema ZnO/ luz UVC

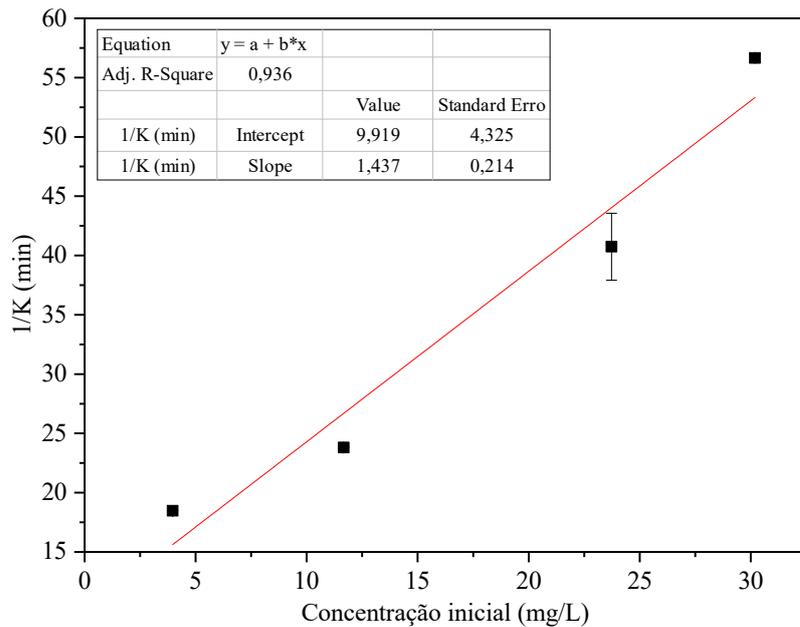


Figura 26 - Ajuste de L-H para sistema ZnO/ luz visível.

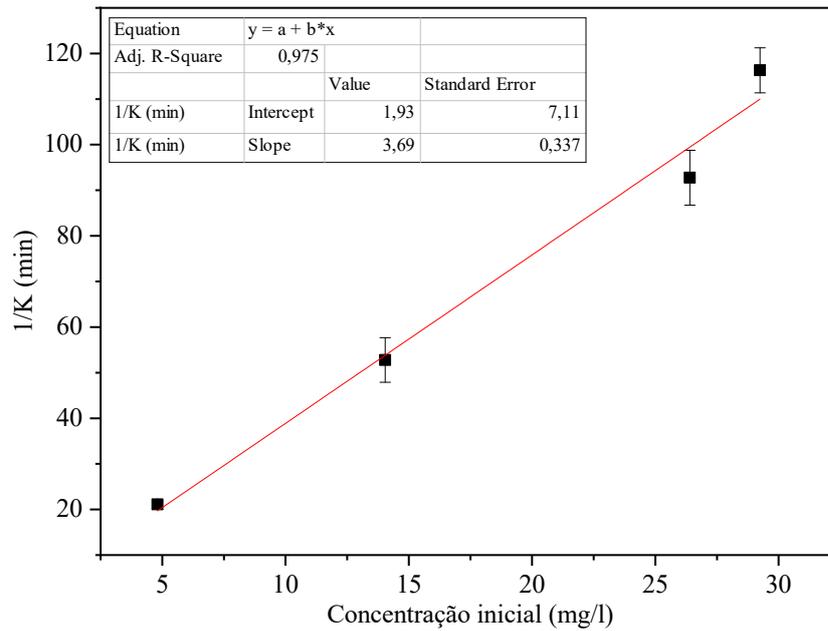


Figura 27 - Ajuste de L-H para sistema TiO₂/ luz visível.

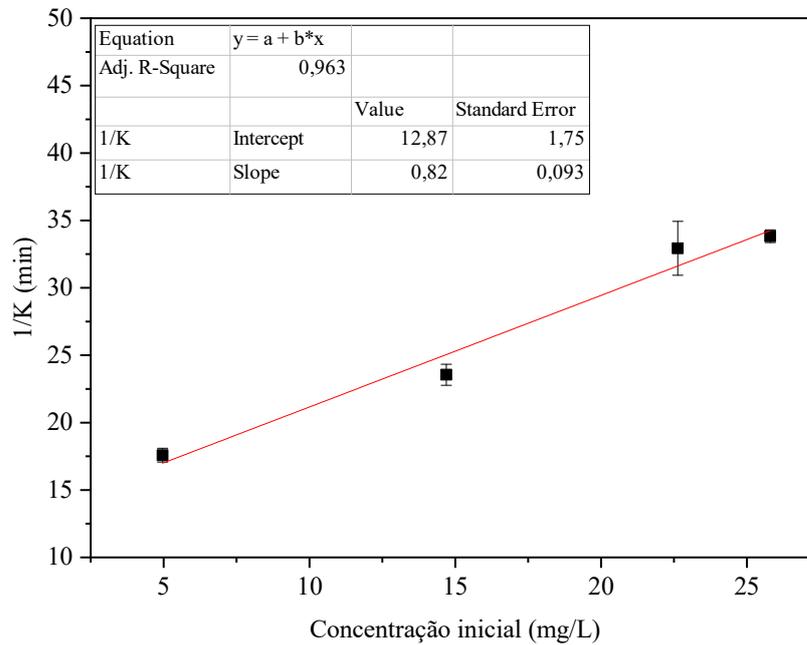


Figura 28 - Ajuste de L-H para sistema TiO₂/ luz UVC.

A partir dos coeficientes de correlação dos ajustes realizados com as cinéticas de pseudo-primeira-ordem observa-se que o modelo de L-H se adequou bem aos sistemas fotocatalíticos, em outras palavras indica que para todos os sistemas fotocatalíticos, a degradação ocorre na superfície do catalisador através da formação de uma monocamada. A

constante K_{LH} engloba os efeitos de adsorção do fotocatalisador e a constante k_r está relacionada à constante de reação e é fortemente influenciada pelo tipo luz que atinge a superfície do catalisador (HABIBI-YANGJEH *et al.*, 2020; TARIQ *et al.*, 2019). As constantes do modelo de L-H são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Constantes do modelo de Langmuir-Hinshelwood para diferentes sistemas fotocatalíticos

Sistema fotocatalítico	k_r (mg/L min)	K_{LH} (L/mg)
ZnO/ luz UVC	$1,094 \pm 0,009$	$0,0384 \pm 0,003$
ZnO/ luz visível	$0,6988 \pm 0,019$	$0,1429 \pm 0,008$
TiO ₂ / luz UVC	$1,2098 \pm 0,086$	$0,0647 \pm 0,008$
TiO ₂ / luz visível	$0,2748 \pm 0,008$	$0,5636 \pm 0,097$

Utilizando condições semelhantes para o sistema ZnO/ luz UVC os pesquisadores Chakrabarti e Dutta (2004) encontraram os valores de 1,4023 mg/L min e 0,0345 L/mg, para as constantes k_r (1,094 mg/L min) e K_{LH} (0,0384 L/mg), respectivamente, ambas apresentadas na Tabela 2. Os pesquisadores Lin *et al.* (2011) e Lee *et al.* (2015) obtiveram para a constante K_{LH} o valor de 0,16 L/mg e para a constante k_r o valor de 0,77656 L/mg min, em sistemas fotocatalíticos, valores pouco maiores que as constantes de K_{LH} e k_r , apresentados na Tabela 2 para o sistema ZnO/ luz visível encontradas por esse estudo.

Os pesquisadores Lin *et al.* (2011) utilizando o TiO₂ para degradar compostos orgânicos por fotocatalise encontrou para a constante k_r o valor de 0,21 mg/L min e para K_{LH} o valor de 0,48 L/mg, que estão próximos aos valores encontrados no sistema TiO₂/ luz visível neste estudo e que são apresentadas na Tabela 2. Já Schrank *et al.* (2002) aplicando o TiO₂ no processo fotocatalítico encontrou o valor para K_{LH} de 1,196 mg/L min, enquanto Sauer *et al.* (2002) encontrou para o k_r com valor de 0,0158 L/mg, menor do que foi encontrado por esse estudo (0,0647 L/mg), indicando que nesse estudo a taxa de reação foi maior.

Na Tabela 2, é possível observar que os sistemas ZnO/ luz UVC e TiO₂/luz UVC apresentaram o valor de constante k_r bem próximos. A fim de comparar esses dois valores foi realizado o teste de hipóteses o qual indicou que não há diferenças estatísticas entre elas quando adotado um nível de significância de 5%. Esse resultado já é esperado, uma vez que a constante k_r é influenciada pela intensidade luminosa e nesses dois sistemas foram utilizadas a mesma

fonte de irradiação. Já para os sistemas que utilizaram a luz visível como fonte de irradiação, o teste de hipóteses indicou que estatisticamente elas são diferentes, quando adotado um nível de significância de 5%, e isso está relacionado ao sistema TiO₂/luz visível que em concentrações mais altas (30 mg/L e 25 mg/L) os processos de adsorção dominaram, o que é evidenciado pelo valor de K_{LH} mais alto entre todos os sistemas estudados. A constante K_{LH} engloba os processos de adsorção do modelo de L-H (NOSAKA; NOSAKA, 2018).

5.3 Catalisador imobilizado

5.3.1 Caracterização de fibras ocas cerâmicas revestidas com ZnO

Dentre os sistemas fotocatalíticos com catalisador livre, o ZnO/ luz visível foi o mais promissor, uma vez que alcançou altas taxas de remoção de azul de metileno, atingindo um pH final próximo à neutralidade, utilizando como fonte de irradiação uma luz visível, ambientalmente mais adequada e de menor custo que a luz UVC. Sendo assim, as condições experimentais ZnO/ luz visível foram aplicadas no sistema imobilizado utilizando como suporte fibras ocas cerâmicas no intuito de avaliar o reuso do catalisador. Com objetivo de averiguar se as fibras apresentavam as características que facilitaríamos o revestimento com ZnO foram realizadas imagens por MEV, as quais podem ser observadas na Figura 29.

Conforme apresentado na Figura 29(a), as fibras utilizadas para revestimento de ZnO apresentavam diâmetro externo e interno de $1924,91 \pm 33,01$ e $1561,65 \pm 60,86$ μm , respectivamente. Estas dimensões caracterizam a geometria como fibra oca, a qual permite ter um maior aproveitamento de volume reacional por área da fibra. A distribuição de poros ao longo da espessura da fibra é assimétrica, com poros mais abertos na forma de microfilamentos na região mais interna da fibra e poros mais fechados na região mais externa da fibra, conforme também apresentado por Terra *et al.* (2016). É possível observar na Figura 29(b) que a superfície externa da fibra apresenta aspecto pouco rugoso o que facilita a aderência de uma camada mais uniforme de catalisador.

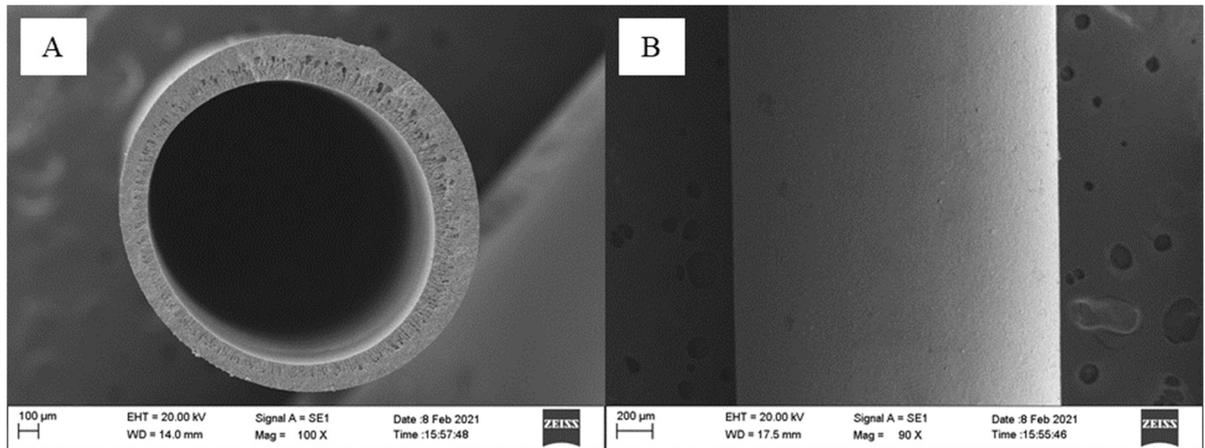


Figura 29 – Imagens por MEV das fibras ocas de alumina sem revestimento: (a) visão geral, (b) superfície externa

Com o auxílio da técnica de EDS (Figura 30) foi possível observar como o ZnO está localizado na seção transversal da fibra, mostrando que o ZnO ficou distribuído por toda a parede da fibra. Foi observado maior concentração na superfície, podendo dessa forma receber mais fótons e ter mais contato com o azul de metileno na solução, condições fundamentais para que o processo de fotocatalise heterogênea seja sucedido (DOSSIN ZANROSSO *et al.*, 2018).

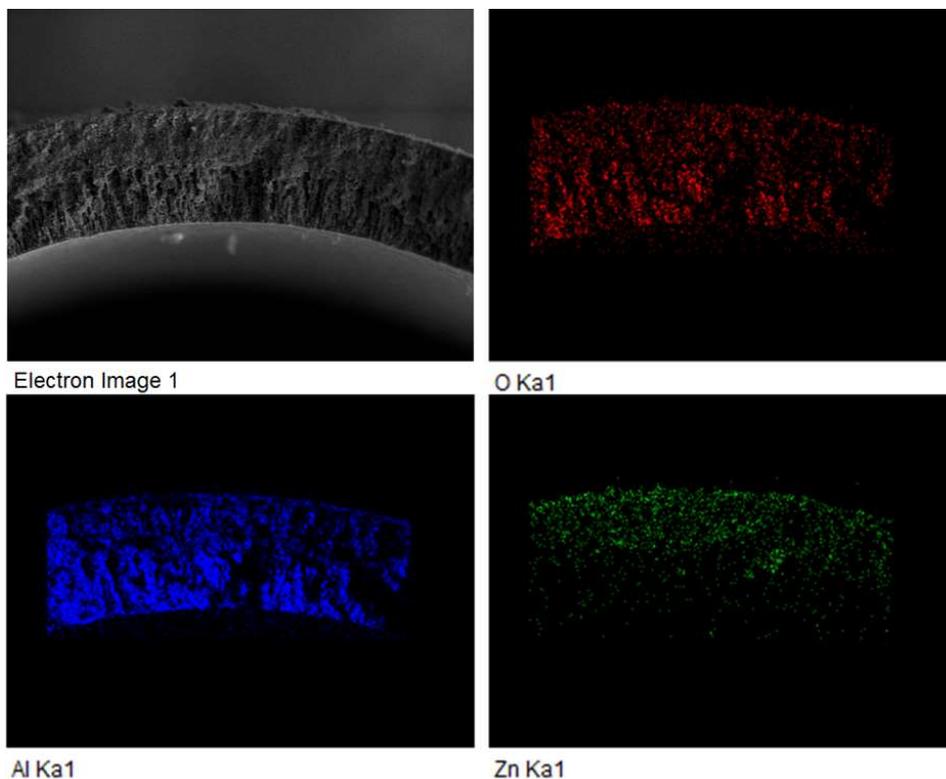


Figura 30 – Imagens eletrônicas dos elementos presentes na seção transversal interna da fibra oca após imobilização de ZnO, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde)

Com o intuito de verificar a distribuição de ZnO na superfície da fibra, análises de EDS foram realizadas na superfície externa da fibra, que pode ser observado na Figura 31. A partir dessas imagens de EDS foi possível verificar que o ZnO está distribuído por toda a superfície externa, conforme esperado, indicando assim que o método de impregnação alcançou seu objetivo. Além disso, observando a proporção dos elementos que compõem a fibra imobilizada, notou-se que na superfície, o zinco está em maior proporção que o alumínio, 41% e 5%, respectivamente. O oxigênio foi o elemento mais abundante, com 54%, pois os elementos que compõem a fibra oca são alumina (Al_2O_3) e ZnO, ambos com oxigênio em sua constituição.

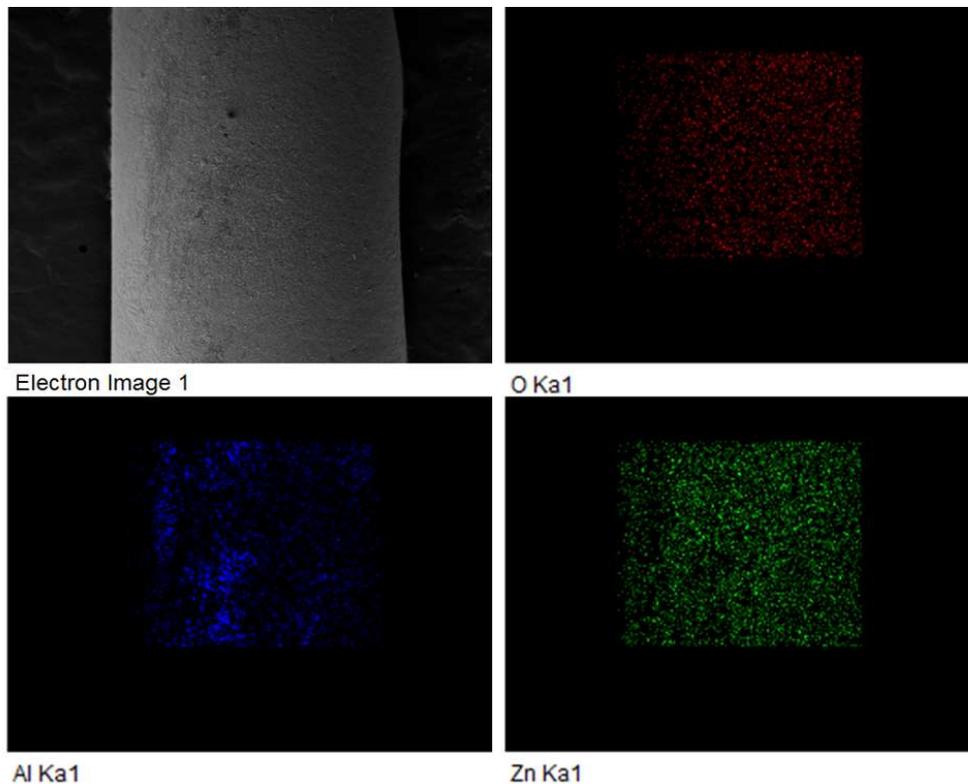


Figura 31 - Imagens eletrônicas dos elementos presentes na superfície externa da fibra oca após imobilização de ZnO, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde).

5.4 Testes fotocatalíticos com ZnO imobilizado

5.4.1 Efeito da concentração inicial

De acordo com Rezaee *et al.* (2012) a concentração inicial do corante é um dos mais importantes parâmetros dentro da fotocatalise e é analisado com o intuito de entender como

pode afetar o sistema fotocatalítico. A redução na eficiência da descoloração acontece em decorrência da cobertura dos sítios ativos, os principais geradores de radicais hidroxila, radicais responsáveis pela oxidação do poluente. Esse comportamento foi mais bem explicado na seção 5.2.1 e pode ser observado na Figura 32

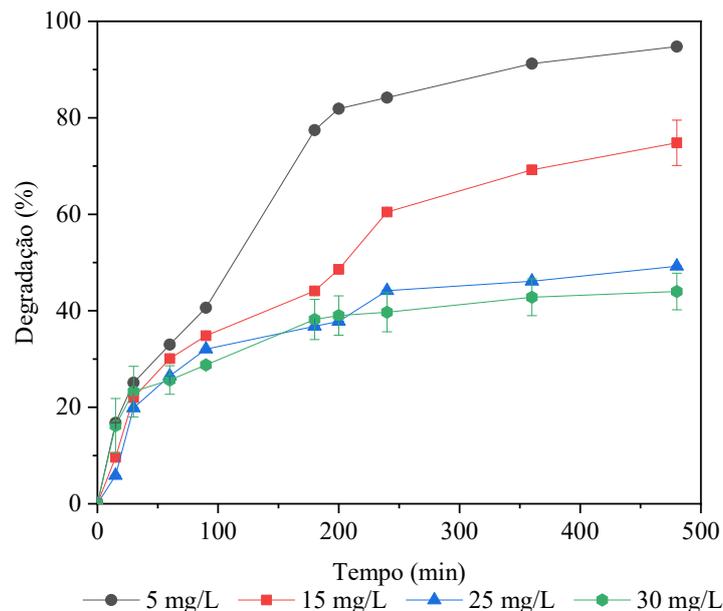


Figura 32 - Cinéticas de degradação do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais em sistema fotocatalítico com ZnO imobilizado em fibras ocas sob luz visível.

Darvishi Cheshmeh Soltani *et al.* (2015a) verificaram no estudo da degradação de formaldeído por fotocatalise aplicando ZnO imobilizados em placas de vidro, que quando a concentração do poluente foi de 500 para 8000 mg/L, a eficiência foi de 70% para 10%. De modo semelhante, pode-se verificar na Figura 32 que quando a concentração inicial do azul de metileno aumentou de 5 mg/L para 30 mg/L, a eficiência fotocatalítica caiu pela metade. Na Tabela 3 são comparados os resultados e condições de alguns estudos de processos fotocatalíticos que aplicaram o ZnO imobilizado em algum tipo de material para degradar azul de metileno com este trabalho.

Tabela 3 - Comparação da taxa de remoção de azul de metileno por processos fotocatalíticos aplicando ZnO imobilizado em diferentes materiais

Materiais	Concentração inicial de azul de metileno	Luz	Descoloração	Referência
Fibras cerâmica	5 mg/L	150 W	97% (8 h)	Este trabalho
PAN	10 mg/L	500 W	96 % (8 h)	(ZHOU <i>et al.</i> , 2016)
Acetato de celulose	5 mg/L	100 W	96% (20 h)	(OLARU <i>et al.</i> 2014)
Álcool poli-vinílico	10 mg/L	2000 W	60% (3 h)	(KANJWAL <i>et al.</i> , 2015)

Observando os valores da Tabela 3 pode-se perceber que a porcentagem de degradação encontradas neste trabalho estão em acordo com os resultados encontrados por outros pesquisadores para sistemas com ZnO imobilizado com o intuito de degradar o corante azul de metileno.

5.4.2 Ajustes cinéticos

O modelo de pseudo-primeira-ordem foi ajustado para os dados cinéticos do sistema com ZnO imobilizado, as linearizações para as quatro concentrações trabalhadas são mostradas na Figura 33. Os coeficientes de correlação foram maiores que 0,95; valor dentro do esperado para sistemas fotocatalíticos com catalisador imobilizado (DARVISHI CHESHMEH SOLTANI *et al.*, 2015a).

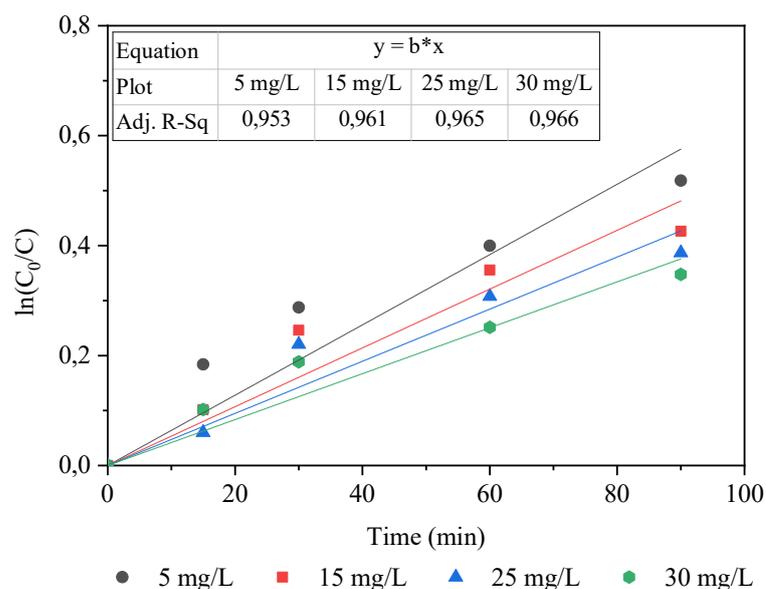


Figura 33 - Ajuste de pseudo-primeira-ordem em sistema fotocatalítico com ZnO imobilizado sob luz visível.

A partir do cálculo dos coeficientes angulares das retas da Figura 33 foi possível determinar as constantes de pseudo-primeira-ordem. É mostrado na Tabela 4 as constantes aparentes de pseudo-primeira-ordem para as concentrações iniciais do azul de metileno.

Tabela 4 - Constantes de pseudo-primeira-ordem para ZnO imobilizado

Sistema fotocatalítico	Constantes de pseudo-primeira-ordem (min ⁻¹)			
	k ₃₀	k ₂₅	k ₁₅	k ₅
ZnO imobilizado	0,0041 ± 2,21×10 ⁻⁴	0,0047 ± 2,31×10 ⁻⁴	0,0054 ± 2,89×10 ⁻⁴	0,0064 ± 6,08×10 ⁻⁴

Os valores das constantes de pseudo-primeira-ordem estão em acordo com os sistemas fotocatalíticos com ZnO imobilizado, por exemplo, no estudo de Teixeira *et al.* (2016) os valores das constantes variaram de 0,002 a 0,007 min⁻¹ utilizando um sistema de ZnO imobilizado em membranas de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF). Semelhante a este trabalho, Darvishi Cheshmeh Soltani *et al.* (2015) utilizou como fonte irradiação uma luz visível e imobilizou o ZnO em placas de vidro e obteve como taxa de reação de pseudo-primeira-ordem 0,0027 min⁻¹ para degradar 10 mg/L de vermelho 17.

O sistema imobilizado apresentou constantes de pseudo-primeira-ordem menores que os sistemas com catalisadores livres, conforme pode ser observado nas Tabelas 2 e 5, indicando que no sistema imobilizado a degradação ocorre mais lentamente. Geralmente, a imobilização de catalisadores diminui a eficiência fotocatalítica, uma vez que há uma diminuição na área superficial e conseqüentemente, redução dos sítios ativos. Contudo, mesmo o sistema imobilizado sendo mais lento, a vantagem da imobilização continua sendo válida, uma vez que a dificuldade de recuperação dos catalisadores em suspensão supera em gastos energéticos o menor tempo que eles gastam para degradar os compostos orgânicos, de acordo com Teixeira (2002).

5.4.3 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

O ajuste linear para o sistema com ZnO imobilizado é mostrado na Figura 34 apresentando coeficiente de correlação de 0,96.

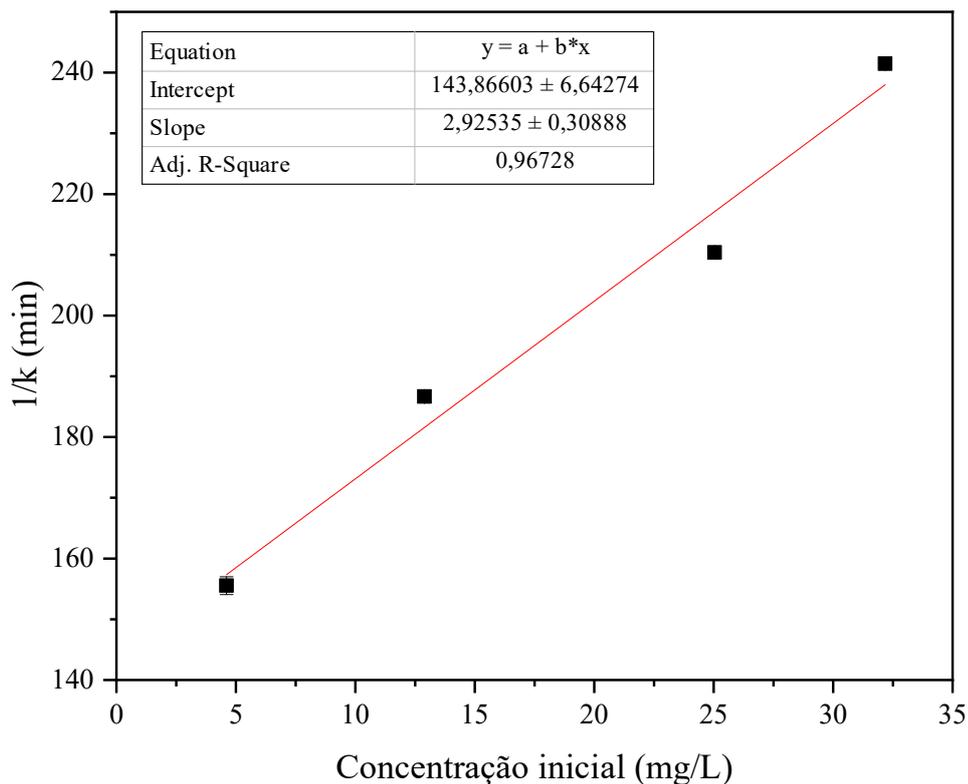


Figura 34 - Ajuste de L-H para sistema com ZnO imobilizado

Os valores das constantes de L-H são encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Constantes de L-H para ZnO imobilizado

Sistema fotocatalítico	kr (mg/L min)	K_{LH} (L/mg)
ZnO imobilizado	$0,3436 \pm 0,0280$	$0,0203 \pm 0,0019$

Os pesquisadores Chakrabarti e Dutta (2004) encontraram para K_{LH} o valor de 0,0345 L/mg para a degradação de azul de metileno, esse valor é semelhante ao encontrado por esse estudo (0,0203 L/mg), como pode-se observar na Tabela 5. Já Lin *et al.*, (2011) obtiveram o valor de 0,21 mg/L min para a constante kr , que foi um pouco menor que a apresentada por esse estudo conforme observado na Tabela 5, indicando que a taxa de reação foi menor quando comparada ao sistema ZnO imobilizado.

Ao comparar as constantes de L-H dos sistemas livre (ZnO/luz visível) presentes na Tabela 2 com as constantes do sistema imobilizado (Tabela 5) verificou-se que as constantes foram diferentes, pois o contato entre o catalisador e o corante foi modificado pela imobilização. Em outras palavras, o catalisador passou a adsorver menos moléculas de corante e receber

menos luz o deixando as constantes kr e K_{LH} do sistema imobilizado menores que a do sistema livre.

5.5 Reuso de ZnO livre e imobilizado

Com o objetivo de avaliar o reuso do ZnO imobilizado foram realizados testes fotocatalíticos em soluções de 5 mg/L de azul de metileno. É possível verificar na Figura 35.

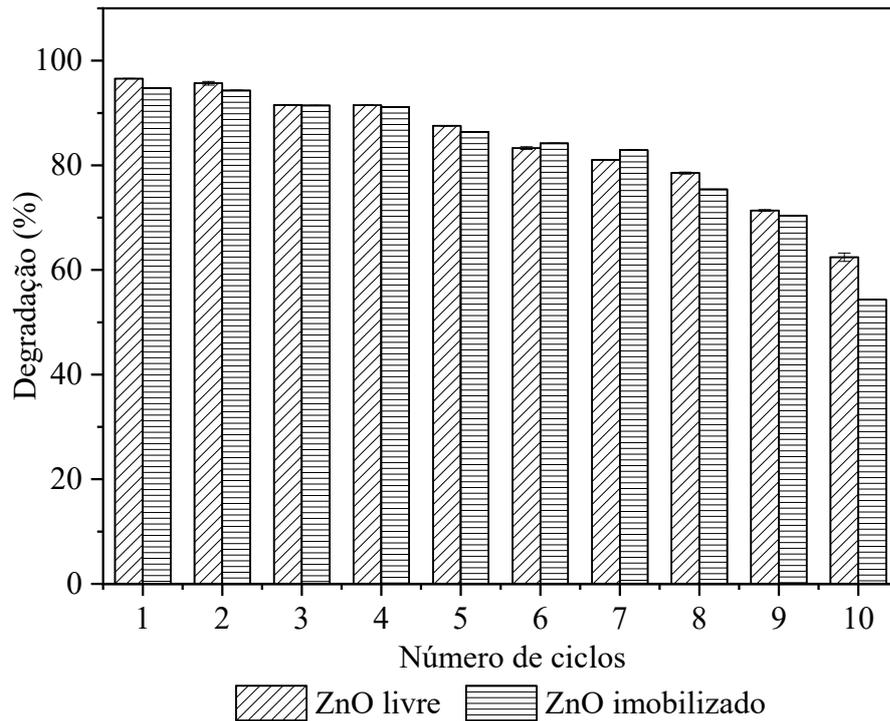


Figura 35 – Reuso de ZnO imobilizado e livre para fotodegradação de soluções de azul de metileno

Na Figura 35 observa-se que à medida que o catalisador vai sendo reutilizado a atividade fotocatalítica diminui. Esse comportamento é explicado pelo acúmulo de compostos orgânicos na superfície do catalisador, dessa forma em cada ciclo os poluentes competem por sítios ativos. Esse comportamento foi observado nos oito ciclos de reuso aplicados por Teixeira *et al.* (2016) e por Darvishi Cheshmeh Soltani *et al.* (2015) utilizando ZnO imobilizado em membranas poliméricas para degradar 5 mg/L de azul de metileno.

Além disso, verificou-se que o fotocatalisador livre reduziu sua atividade de degradação em 36%, enquanto o imobilizado reduziu em 43% após o 10º ciclo. A redução fotocatalítica entre o catalisador livre e imobilizados foram muito semelhantes, levando em consideração que o sistema livre precisou de etapas de centrifugação para separação do efluente enquanto o sistema com ZnO imobilizado dispensou qualquer forma de pós-tratamento, pode-se afirmar

que a imobilização dos catalisadores com a finalidade de reutilização foi bem-sucedida. Com o intuito de analisar como o catalisador ficou disposto no suporte ao final dos 10 ciclos foram realizadas análises de EDS na fibra, mostradas na Figura 36, é possível observar que o ZnO ainda permanece no interior da fibra. Esse comportamento foi verificado por Costa et al. (2019), com fibras cerâmicas impregnadas com TiO₂ após 12 ciclos fotocatalíticos para fotorredução de cromo. A análise de EDS na superfície da fibra indicou a presença de 32,06% de zinco e 10,56% de alumínio.

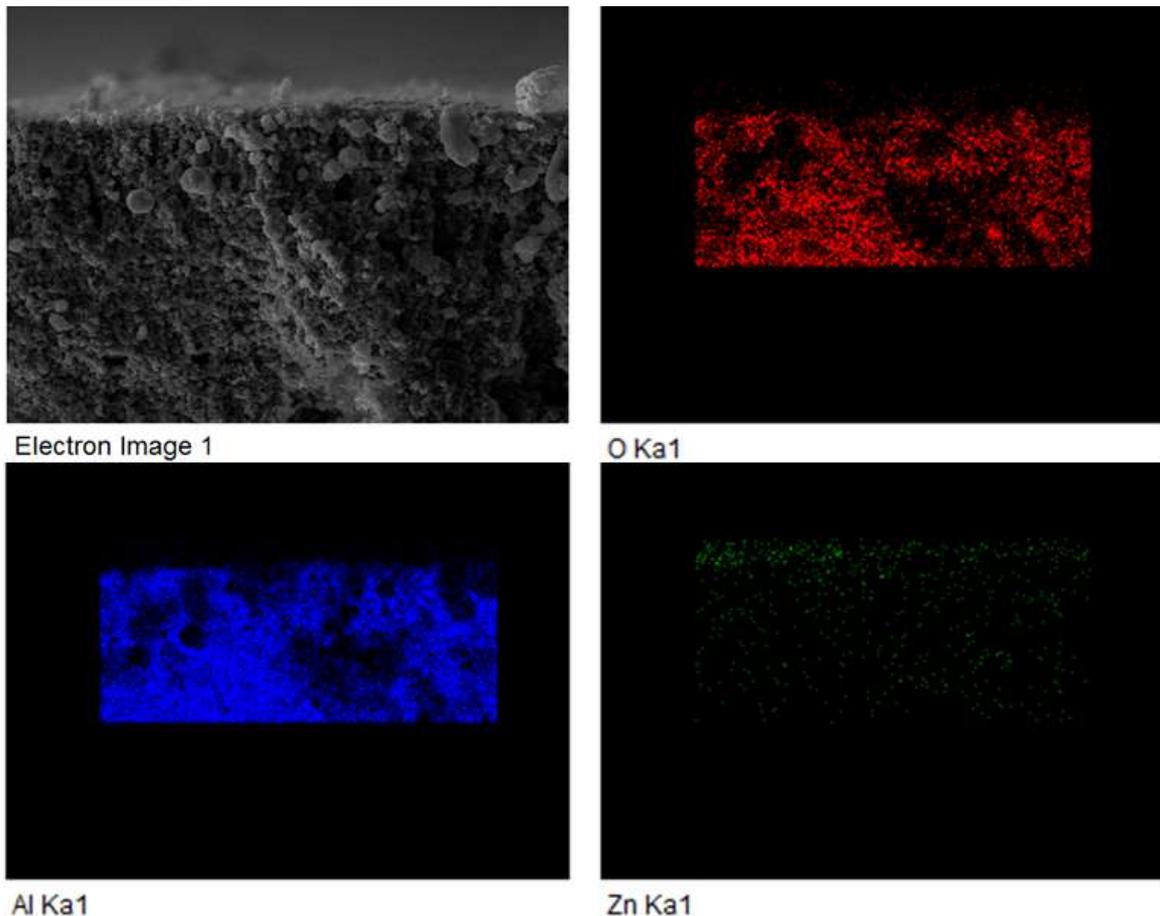


Figura 36 - Imagens eletrônicas dos elementos presentes na seção transversal interna da fibra imobilizada com ZnO após 10 ciclos de uso, sendo oxigênio (vermelho), azul (alumínio) e zinco (verde)

5.6 Demais caracterizações das soluções de corante antes e após tratamento

5.6.1 Análise de cor

Os parâmetros de cor L^* , a^* , b^* e ΔE^* das soluções tratadas em cada um dos sistemas fotocatalíticos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^* para os sistemas fotocatalíticos estudados após 240 min de reação.

Sistema fotocatalítico	Concentração inicial de corante (mg/L)	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Solução sem tratamento	30	84,31±1,20	-20,80±4,98	-16,90±2,70	
	25	90,02±2,70	-18,40±4,60	-13,80±2,40	
	15	92,50±1,40	-15,42±0,50	-5,60±3,10	
	5	97,40±0,20	-6,20±0,60	-3,60±0,40	
ZnO/ Luz Visível	30	97,50±0,02	-3,30±0,03	-2,60±0,01	29,48±0,02
	25	97,90±0,02	-0,80±0,03	0,02±0,02	25,98±0,01
	15	99,10±0,04	-0,20±0,02	0,20±0,04	19,22±0,02
	5	99,70±0,02	-0,05±0,01	0,02±0,04	7,03±0,01
ZnO/ Luz UVC	30	97,51±0,01	-3,30±0,01	-2,63±0,02	33,68±0,05
	25	97,94±0,02	-0,80±0,01	0,02±0,001	32,31±0,05
	15	99,16±0,01	-0,19±0,02	0,15±0,03	21,33±0,01
	5	99,78±0,02	-0,05±0,01	0,02±0,002	6,82±0,02
TiO ₂ / Luz Visível	30	87,41±0,02	-10,75±0,02	-10,90±0,04	22,79±0,02
	25	87,52±0,05	-12,30±0,03	-12,12±0,05	15,04±0,01
	15	96,55±0,02	-8,01±0,02	-3,60±0,05	13,39±0,01
	5	99,90±0,06	-0,18±0,02	-0,02±0,001	5,40±0,04
TiO ₂ / Luz UVC	30	97,71±0,03	-5,91±0,01	-3,64±0,01	32,72±0,01
	25	98,52±0,05	-0,95±0,01	-1,00±0,02	31,43±0,01
	15	99,62±0,04	-0,45±0,02	-0,23±0,01	22,20±0,02
	5	99,31±0,01	-0,44±0,02	-0,16±0,02	6,99±0,01
ZnO Imobilizado/ Luz visível	30	87,80±0,01	-16,20±0,01	-15,50±0,02	6,57±0,02
	25	91,30±0,01	-17,30±0,01	-12,60±0,01	8,93±0,01
	15	96,90±0,02	-17,30±0,07	-12,60±0,06	11,93±0,01
	5	99,50±0,01	-0,40±0,01	-0,11±0,04	7,29±0,02

De acordo com Saeli *et al.* (2018), o sistema de cor CIELAB oferece a possibilidade de comparar qualitativamente duas cores, os parâmetros que são levados em consideração nesse sistema são: L^* que indica a luminosidade e varia de 100 (branco) a 0 (preto); a^* varia de vermelho ($+a^*$) a verde ($-a^*$) e b^* varia de amarelo ($+b^*$) para azul ($-b^*$). A partir da análise da Tabela 6 foi possível verificar que nas soluções tratadas o valor de L^* aumenta nos efluentes tratados, ficando mais próximos de 100, o que indica que as soluções ficaram mais translúcidas. Quanto aos parâmetros a^* e b^* nota-se que eles aumentam, chegando próximo a zero, o que indica que houve perda de coloração azul das soluções tratadas, as quais se tornaram transparentes. A perda da coloração é esperada em sistemas fotocatalíticos aplicados para tratar corantes. Esse comportamento foi observado por Beltrame *et al.* (2005) na remoção de cores de

água residuais do processo de tinturaria de efluentes têxteis contendo os corantes azul reativo 160 e vermelho reativo 120 aplicando o álcool n-butílico como surfactante.

Ainda na análise da Tabela 6 foi possível observar na que para as concentrações de 30 e 15 mg/L do sistema TiO_2 /luz visível os valores de L^* , a^* e b^* foram relativamente próximos da amostra não tratada, o que indica que o processo fotocatalítico não foi eficiente para remoção de cor desse corante nessas concentrações. O mesmo comportamento foi observado para as concentrações de 30 e 25 mg/L para o sistema ZnO imobilizado/luz visível. Na Figura 37 são apresentadas amostras da solução sem tratamento com concentração de 5 mg/L de azul de metileno e das amostras das soluções após passarem pelo tratamento de fotocatalise heterogênea. Por meio da Figura 37 consegue-se verificar que as soluções descoloriram conforme indicado pelos resultados de teste de cor (Tabela 6).

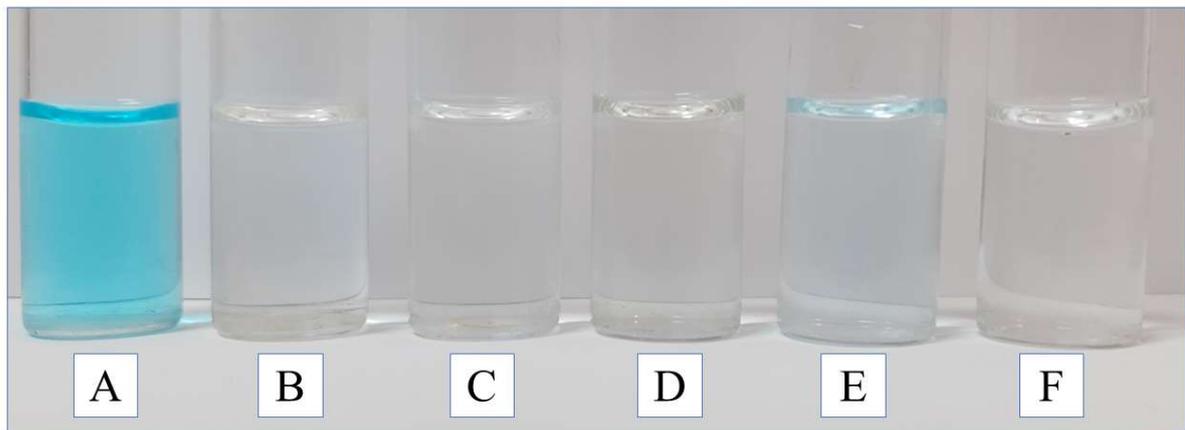


Figura 37 – Solução de 5 mg/L de azul de metileno não tratada (A) e após tratamentos fotocatalíticos heterogêneos por 240 min utilizando os sistemas: ZnO / luz UVC (B), ZnO / luz visível (C), TiO_2 / luz UVC (D), TiO_2 / luz visível (E) e ZnO imobilizado (F).

5.6.2 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A molécula de azul de metileno tem modos vibracionais complicados e isso acontece por ser uma molécula orgânica com anéis aromáticos e aminas (YU; CHUANG, 2007). É possível observar na Figura 38 o espectro de FTIR das soluções de azul de metileno antes e após o tratamento fotocatalítico. A concentração inicial da solução de azul de metileno era de 5 mg/L e o sistema fotocatalítico foi empregado por 480 min. As bandas 1091 , 1256 cm^{-1} , 2874 e 2973 cm^{-1} correspondem às aminas alifáticas do corante azul de metileno (N-CH_3). A banda 1460 cm^{-1} corresponde a ligação dupla de carbono do lado direito do anel aromático central da

molécula de azul de metileno. Já a banda 1374 cm^{-1} representa o alongamento do anel aromático múltiplo, essas bandas desapareceram nas soluções tratadas. A banda 1644 cm^{-1} equivale ao alongamento do anel benzênico, essa ligação não desapareceu após os tratamentos, possivelmente desapareceria se as soluções fossem tratadas por mais tempo. Barisci *et al.* (2016) ao degradar azul de metileno aplicando processo de foto-Fenton notou que a ligação de 1644 cm^{-1} também não desapareceu nas amostras tratadas.

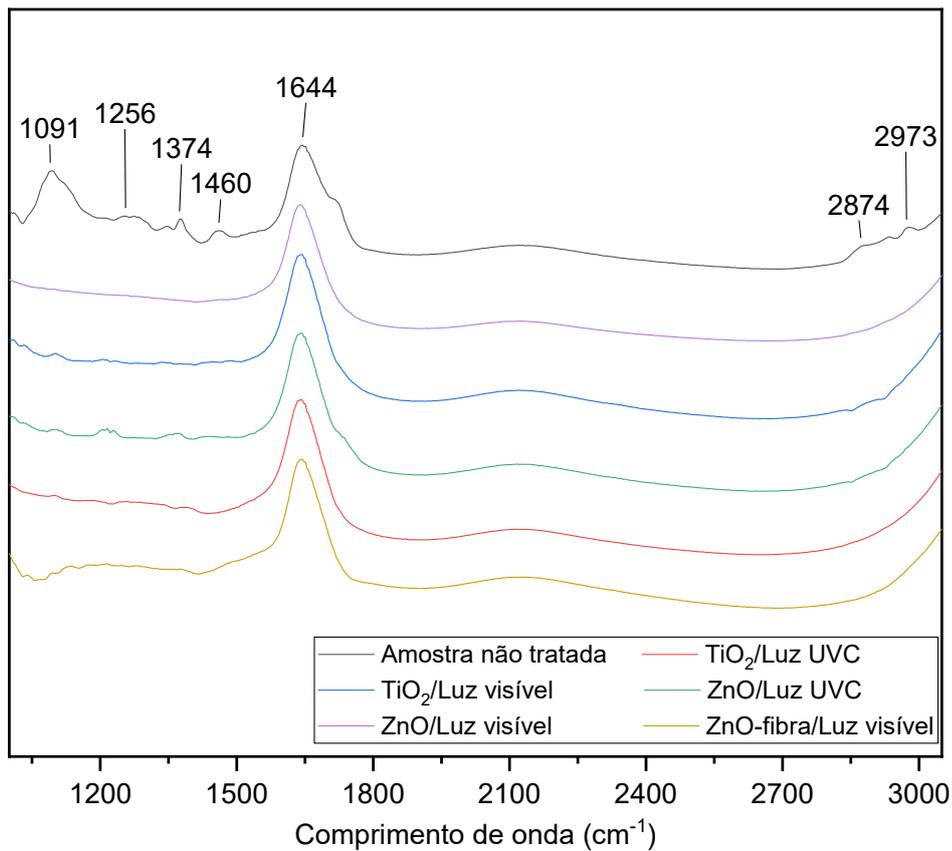


Figura 38 –Espectro FTIR antes e após tratamentos fotocatalíticos

5.6.3 Análise de toxicidade

Os resultados para os testes de fitotoxicidade dos efluentes para os diferentes sistemas fotocatalíticos empregados é mostrado na Figura 39. A fitotoxicidade ocorre quando alguma substância ou mistura de substâncias são aplicadas a plantas, e essas sofrem algum tipo de efeito negativo, o qual pode ser medido pelo índice IG, o qual, relaciona os efeitos de crescimento da raiz das sementes e de germinação simultaneamente. De acordo com Tavares *et al.* (2020), quando o IG é menor que 80% indica que houve efeitos inibitórios no crescimento das sementes.

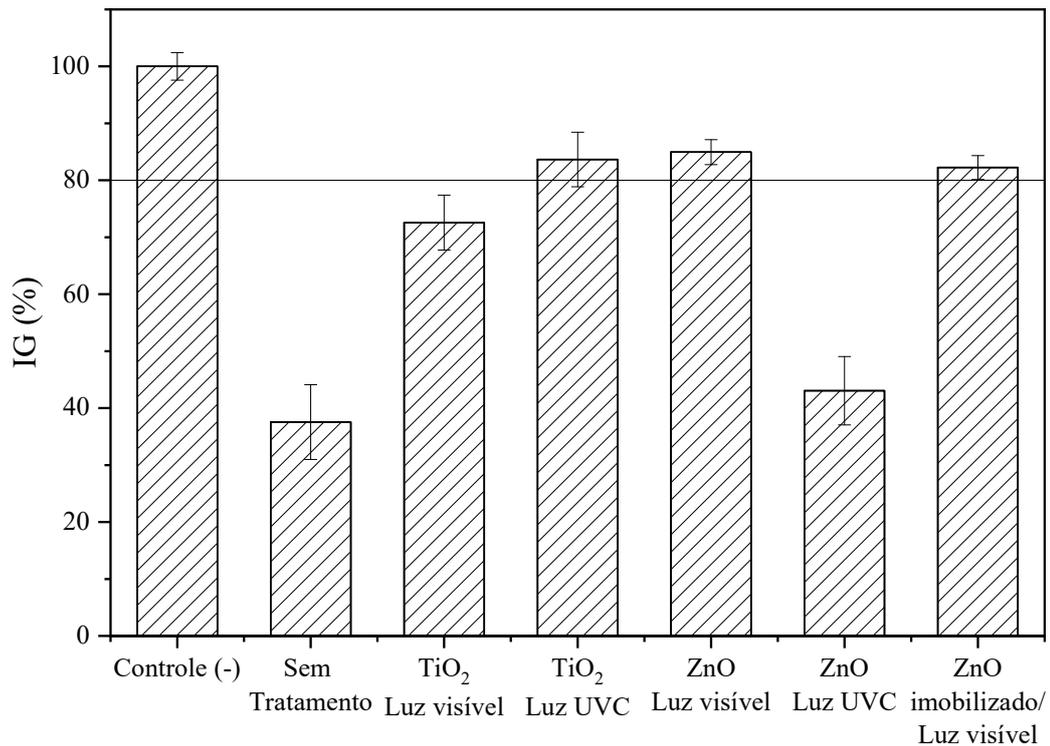


Figura 39 – Índices de germinação de sementes *L. sativa* para solução não tratada de 5 mg/L de azul de metileno e para soluções tratadas por fotocatalise heterogênea por 240 min

Observa-se na Figura 39 que nas amostras sem tratamento houve inibição na germinação das sementes, indicando o efeito tóxico do azul de metileno. Esse comportamento também foi mostrado nos estudos de Yu *et al.* (2015), os quais avaliaram a fitotoxicidade de soluções de azul de metileno com sementes de arroz, que na presença do corante tiveram índice de crescimento de 38,61%, enquanto que a porcentagem de crescimento na ausência de corante foi de 61,87% após 96 h de contato. As soluções tratadas pelos sistemas fotocatalíticos, com exceção do ZnO/ luz UVC, não mostraram inibição no crescimento e na germinação das sementes de *L. sativa*, indicando que no processo fotocatalítico pode ter formado produtos menos tóxicos para a semente. Esse comportamento também foi encontrado por Chakraborty *et al.* (2021) com sementes de *V. Radiata*, os quais degradaram o azul de metileno por fotocatalise aplicando ZnO como catalisador.

As soluções de azul de metileno tratadas pelo sistema ZnO/luz UVC apesar de exibirem remoção de cor de aproximadamente 100%, inibiram o crescimento das sementes no teste de fitotoxicidade, uma possível explicação para esse comportamento é que no processo fotocatalítico formaram-se subprodutos fitotóxicos. Nos estudos de Xia *et al.* (2015) e Yang *et*

al. (2017) em que o azul de metileno foi degradado por fotocatalise aplicando os catalisadores ZnO e TiO₂ foi averiguado no final do processo que houve a formação de fenol. Esse composto, apresentou inibição no crescimento das raízes e na quantidade de sementes de *Lepidium sativum* germinadas, conforme mostrou os estudos de Essam *et al.* (2007). As amostras tratadas com TiO₂/luz visível também apresentou GI abaixo do esperado e possivelmente pode ter sido por conta da formação de subprodutos semelhante ao efluente tratado pelo sistema ZnO/luz UVC.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Conclui-se que o tratamento com luz visível e catalisador ZnO livre na concentração de 1 g/L alcançou remoções maiores que 95% após 240 min para as concentrações iniciais de 5, 15, 25 e 30 mg/L de azul de metileno, com índice de germinação maior que 88% no teste de fitotoxicidade. Além disso, o pH final do processo foi de aproximadamente 6, próximo à neutralidade e aplicando uma fonte de irradiação renovável.

O tratamento com luz UVC e catalisador ZnO livre na concentração de 1g/L alcançou remoções maiores que 95% após 240 min para as concentrações iniciais de 5, 15, 25 e 30 mg/L de azul de metileno e o pH no final do tratamento foi 6. Contudo, a amostra tratada com o catalisador ZnO livre na concentração de 5mg/L com luz UVC resultou em baixo índice de germinação (34%), mostrando que houve inibição de crescimento sobre as sementes de alface visto que, possivelmente, apesar da degradação do azul de metileno, houve formação de subprodutos ainda tóxicos.

Portanto, o uso do catalisador ZnO na forma livre e com luz visível por 240 min mostra-se promissor para degradação de azul de metileno em soluções com concentração inicial do corante de até 30 mg/L. Para o catalisador ZnO não é sugerido o uso da luz UVC haja vista a possível formação de compostos tóxicos após a degradação do azul de metileno.

O tratamento com luz visível e catalisador TiO₂ livre na concentração de 0,5 g/L alcançou índice de remoção de 60% para concentração inicial de 30 mg/L de azul de metileno após 240 min de tratamento, com índice de germinação de 69% no teste de fitotoxicidade, mostrando que os efluentes tratados inibiram o crescimento das sementes de alface, possivelmente pela formação de subprodutos com efeitos fitotóxicos.

O tratamento com luz UVC e catalisador TiO₂ livre na concentração de 0,5 g/L alcançou índices de remoção maiores que 95% para as concentrações 5, 15, 25 e 30 mg/L após 240 min de tratamento e apresentou índice de germinação, no teste de fitotoxicidade, maior que 80%, indicando que os compostos não são fitotóxicos, sendo esse resultado satisfatório.

O sistema com ZnO imobilizado em fibras cerâmicas ocas de geometria assimétrica obteve degradações maiores que 80% para as concentrações de 5 e 15 mg/L no tempo de 480

min. O teste de fitotoxicidade indicou que a solução após o tratamento não exibiu efeitos tóxicos às sementes, indicando que o tratamento foi satisfatório. O sistema imobilizado não foi eficiente para as concentrações de 25 e 30 mg/L, possivelmente pelo tempo de 480 min ser insuficiente.

O reuso com catalisador imobilizado mostrou-se eficiente, com índices de remoções maiores que 80% em pelo menos oito ciclos e, seu desempenho, quando comparado ao catalisador livre foi semelhante. além disso, no sistema imobilizado as técnicas de separação utilizadas no sistema com ZnO disperso não foram necessárias.

6.2 Trabalhos futuros

1. Avaliar a influência do pH na degradação do azul de metileno aplicando os sistemas fotocatalíticos propostos neste trabalho.
2. Avaliar os sistemas fotocatalíticos com ZnO para degradar o azul de metileno sob luz solar.
3. Realizar processos de filtração de soluções de azul de metileno utilizando as fibras ocas cerâmicas como meios filtrantes.
4. Avaliar método de regeneração dos catalisadores aplicados (ZnO e TiO₂)
5. Avaliar a degradação de outros corantes, tais como, azul de remazol R e vermelho cristal *Ponceau* 6R, aplicando os sistemas fotocatalíticos propostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELLAH, M. H.; NOSIER, S. A.; EL-SHAZLY, A. H.; MUBARAK, A. A. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 4, p. 3727–3735, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2018.07.018>.

ABDERRAZEK, Kaouther; NAJOUA, Frini Srasra; SRASRA, Ezzeddine. Synthesis and characterization of [Zn-Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 229–235, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.014>.

AHIRWAR, Devendra; BANO, Mustri; KHAN, Farid. Synthesis of mesoporous TiO₂ and its role as a photocatalyst in degradation of indigo carmine dye. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 79, n. 1, p. 228–237, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4039-7>.

AKPAN, Uduak G.; HAMEED, Bassim H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2–3, p. 520–529, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>.

AL PROL, Ahmed E. Study of Environmental Concerns of Dyes and Recent Textile Effluents Treatment Technology: A Review. **Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research**, v. 3, n. 2, p. 1–18, 2019. <https://doi.org/10.9734/ajfar/2019/v3i230032>.

ALI, Hazrat. Biodegradation of synthetic dyes - A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 251–273, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>.

ALVES DE LIMA, Rodrigo Otávio; BAZO, Ana Paula; SALVADORI, Daisy Maria Fávero; RECH, Célia Maria; DE PALMA OLIVEIRA, Danielle; DE ARAGÃO UMBUZEIRO, Gisela. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, n. 1, p. 53–60, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.08.002>.

ASGARI, Ghorban; FARADMAL, Javad; NASAB, Hassan Zolghadr; EHSANI, Hamied. Catalytic ozonation of industrial textile wastewater using modified C-doped MgO eggshell membrane powder. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 7, p. 1297–1311, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.04.003>.

ASGHAR, Anam; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.

ATCHUDAN, Raji; EDISON, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel; PERUMAL, Suguna; KARTHIKEYAN, Dhanapalan; LEE, Yong Rok. Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles decorated graphene oxide composite via simple solvothermal route and their photocatalytic activity on methylene blue degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 162, p. 500–510, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.07.019>.

BALCHA, Abebe; YADAV, Om Prakash; DEY, Tania. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25485–25493, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7750-6>.

BARISCI, S.; TURKAY, O.; DIMOGLO, A. Review on Greywater Treatment and Dye Removal from Aqueous Solution by Ferrate (VI). **ACS Symposium Series**, v. 1238, n. Vi, p. 349–409, 2016. <https://doi.org/10.1021/bk-2016-1238.ch014>.

BAXTER, R. J.; HU, P. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 11, p. 4379–4381, 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1458938>.

BAZIN, Ingrid; IBN HADJ HASSINE, Aziza; HAJ HAMOUDA, Yosra; MNIF, Wissem; BARTEGI, Ahgheb; LOPEZ-FERBER, Miguel; DE WAARD, Michel; GONZALEZ, Catherine. Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 85, p. 131–136, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.08.003>.

BELTRAME, Leocadia Terezinha Cordeiro; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino Dantas; NETO, Eduardo Lins de Barros; LIMA, Felipe Fialho Silva. Influence for cosurfactant in microemulsion systems for color removal from textile wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 1, p. 92–98, 2005. <https://doi.org/10.1002/jctb.1162>.

BENKHAYA, Said; M' RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry**

Communications, v. 115, n. March, p. 107891, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.

BERRADI, Mohamed; HSISSOU, Rachid; KHUDHAIR, Mohammed; ASSOUAG, Mohammed; CHERKAOUI, Omar; EL BACHIRI, Abderrahim; EL HARFI, Ahmed. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.

BISTRČIĆ, Lahorija; VOLOVŠEK, Vesna; DANANIĆ, Vladimir. Conformational and vibrational analysis of gamma-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, n. SPEC. ISS., p. 355–363, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.036>.

CARDOSO, Juliano Carvalho; BESSEGATO, Guilherme Garcia; BOLDRIN ZANONI, Maria Valnice. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>.

CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500018>.

CHAKRABARTI, Sampa; DUTTA, Binay K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 269–278, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>.

CHAKRABORTY, Urmila; BHANJANA, Gaurav; KAUR, Navneet; SHARMA, Ramesh; KAUR, Gurpreet; KAUSHIK, Ajeet; CHAUDHARY, Ganga Ram. Microwave-assisted assembly of Ag₂O-ZnO composite nanocones for electrochemical detection of 4-Nitrophenol and assessment of their photocatalytic activity towards degradation of 4-Nitrophenol and Methylene blue dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125771, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125771>.

CHATTOPADHYAY, D. P. Azoic dyeing: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1 <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.604>.

CHEN, Lizhu; CARO, Felipe; CORBETT, Charles J.; DING, Xuemei. Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to China's textile industry. **Environmental**

Impact Assessment Review, v. 79, p. 106293, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2019.106293>.

CHEN, Xiaoqing; WU, Zhansheng; LIU, Dandan; GAO, Zhenzhen. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2017. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.

CHEN, Yan; ZHAO, Hua; LIU, Bin; YANG, Heqing. Charge separation between wurtzite ZnO polar {0 0 1} surfaces and their enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 189–197, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.044>.

CHONG, Meng Nan; JIN, Bo; CHOW, Christopher W. K.; SAINT, Chris. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.

CHRISTIANSEN, Thomas et al. Insights into the composition of ancient Egyptian red and black inks on papyri achieved by synchrotron-based microanalyses. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 117, n. 45, p. 27825–27835, 2020. <https://doi.org/10.1073/pnas.2004534117>.

COSTA, Igor G. F.; TERRA, Natália M.; CARDOSO, Vicelma L.; BATISTA, Fabiana R. X.; REIS, Miria H. M. Photoreduction of chromium(VI) in microstructured ceramic hollow fibers impregnated with titanium dioxide and coated with green algae *Chlorella vulgaris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, n. April, p. 120837, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120837>.

DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; REZAEI, A.; SAFARI, M.; KHATAEE, A. R.; KARIMI, B. Photocatalytic degradation of formaldehyde in aqueous solution using ZnO nanoparticles immobilized on glass plates. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 6, p. 1613–1620, 2015. a. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.855674>.

DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, Reza; REZAEI, Abbas; REZAEI, Reza; SAFARI, Mahdi; HASHEMI, Hassan. Photocatalytic degradation of methylene blue dye over immobilized ZnO nanoparticles: Optimization of calcination conditions. **Journal of Advances in Environmental Health Research**, v. 3, n. 1, p. 8–14, 2015. b. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2015.40180>.

DEGEN, Andrej; KOSEC, Marija. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p. 667–673, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00203-4).

EID, Basma M.; IBRAHIM, Nabil A. Recent developments in sustainable finishing of cellulosic textiles employing biotechnology. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124701, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124701>.

ESMAEILI, Akbar; KALANTARI, Mona. Bioremoval of an azo textile dye, Reactive Red 198, by *Aspergillus flavus*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 3, p. 1125–1131, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11274-011-0913-1>.

ESSAM, Tamer; ALY AMIN, Magdy; EL TAYEB, Ossama; MATTIASSON, Bo; GUIEYSSE, Benoit. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1697–1704, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.015>.

FERNANDES, Fábio Henrique; BUSTOS-OBREGON, Eduardo; SALVADORI, Daisy Maria Fávero. Disperse Red 1 (textile dye) induces cytotoxic and genotoxic effects in mouse germ cells. **Reproductive Toxicology**, v. 53, p. 75–81, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2015.04.002>.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira Dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. <https://doi.org/10.5902/2236117010662>.

GEZER, Bahdisen. Adsorption capacity for the removal of organic dye pollutants from wastewater using carbon powder. **International Journal of Agriculture, Forestry and Life Science**, v. 1, n. 2, p. 1–14, 2018. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

GOLKA, Klaus; WIESE, Andreas; ASSENNATO, Giorgio; BOLT, Hermann M. Occupational exposure and urological cancer. *World Journal of Urology*, v. 21, n. 6, p. 382–391, 2004. <https://doi.org/10.1007/s00345-003-0377-5>.

HABIBI-YANGJEH, Aziz; ASADZADEH-KHANEGHAH, Soheila; FEIZPOOR, Solmaz; ROUHI, Afsar. Review on heterogeneous photocatalytic disinfection of waterborne, airborne, and foodborne viruses: Can we win against pathogenic viruses. **Journal of Colloid and Interface Science** Academic Press Inc., , 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.047>.

HOFSTADLER, K.; BAUER, Rupert; NOVALIC, S.; HEISLER, G. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 4, p. 670–674, 1994. <https://doi.org/10.1021/es00053a021>.

HOUAS, Ammar; LACHHEB, Hinda; KSIBI, Mohamed; ELALOUI, Elimame; GUILLARD, Chantal; HERRMANN, Jean Marie. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9).

IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. v. 93 <https://doi.org/10.1136/jcp.48.7.691-a>.

ISHAK, Noor Fauziyah; HASHIM, N. Awanis; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan. Antifouling properties of hollow fibre alumina membrane incorporated with graphene oxide frameworks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104059, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104059>.

ISLAM, Muhammad Amirul; SIDDIQUEY, Iqbal Ahmed; KHAN, Md Azizur Rahman; ALAM, Md Mahbulul; ISLAM, Saiful S. M.; HASNAT, Mohammad A. Adsorption and UV-visible light induced degradation of methylene blue over ZnO nano-particles. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 9, n. 1, 2011. <https://doi.org/10.1515/1542-6580.2278>.

JAMALULLAIL, Nurnaeimah; MOHAMAD, Ili Salwani; NORIZAN, Mohd Natashah; MAHMED, Norsuria; TAIB, Bibi Nadia. Recent improvements on TiO₂ and ZnO nanostructure photoanode for dye sensitized solar cells: A brief review. **EPJ Web of Conferences**, v. 162, p. 1–5, 2017. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201716201045>.

JANG, Young Joon; SIMER, Cynthia; OHM, Taein. Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 67–77, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.038>.

JARAMILLO, A. F.; BAEZ-CRUZ, R.; MONTOYA, L. F.; MEDINAM, C.; PÉREZ-TIJERINA, E.; SALAZAR, F.; ROJAS, D.; MELENDREZ, M. F. Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11838–11847, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.027>.

KABRA, Kavita; CHAUDHARY, Rubina; SAWHNEY, Rameshwar L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 24, p. 7683–7696, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie0498551>

KALYANI, Dayanad C.; TELKE, Amar A.; GOVINDWAR, Sanjay P.; JADHAV, Jyoti P. Biodegradation and detoxification of reactive textile dye by isolated *Pseudomonas* sp. SUK1. *Water Environment Research*, v. 81, n. 3, p. 298–307, 2009. <https://doi.org/10.2175/106143008x357147>.

KAMALUDIN, Roziana; MOHAMAD PUAD, Amir Syarifuddin; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; KADIR, Siti Hamimah Sheikh Abdul; HARUN, Zawati. Incorporation of N-doped TiO₂ into dual layer hollow fiber (DLHF) membrane for visible light-driven photocatalytic removal of reactive black 5. *Polymer Testing*, v. 78, p. 105939, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105939>.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review *Journal of Environmental Management Academic Press*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.

KANJWAL, Muzafar A.; CHRONAKIS, Ioannis S.; BARAKAT, Nasser A. M. Electrospun NiO, ZnO and composite NiO–ZnO nanofibers/photocatalytic degradation of dairy effluent. *Ceramics International*, v. 41, n. 9, p. 12229–12236, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.045>.

KHAN, Razia; BHAWANA, P.; FULEKAR, M. H. Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 12, n. 1, p. 75–97, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9287-6>.

KHATRI, Awais; PEERZADA, Mazhar Hussain; MOHSIN, Muhammad; WHITE, Max. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, n. 1, p. 50–57, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017>.

KHATRI, Awais; WHITE, Max; PADHYE, Rajiv; MOMIN, Nasar H. The use of reflectance measurements in the determination of diffusion of reactive dyes into cellulosic fiber. *Color Research and Application*, 2014. a. <https://doi.org/10.1002/col.21764>.

KHATRI, Muzamil; AHMED, Farooq; SHAIKH, Irfan; PHAN, Duy-Nam; KHAN, Qamar; KHATRI, Zeeshan; LEE, Hoik; KIM, Ick Soo. Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes. *Carbohydrate Polymers*, v. 174, p. 443–449, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.125>.

KHATRI, Zeeshan; AHMED, Farooq; JHATIAL, Abdul Khaliq; ABRO, Muhammad Ishaque; MAYAKRISHNAN, Gopiraman; KIM, Ick Soo. Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes. **Cellulose**, 2014. b. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0320-5>.

KIBASOMBA, Pierre M.; DHLAMINI, Simon; MAAZA, Malik; LIU, Chuan-Pu; RASHAD, Mohamed M.; RAYAN, Diao A.; MWAKIKUNGA, Bonex W. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: the revisiting of the Williamson-Hall plot method. **Results in Physics**, v. 9, p. 628–635, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.008>.

KIGHUTA, Kabuyaya; GOPALAN, Anantha-Iyengar; LEE, Dong-Eun; SAIANAND, Gopalan; HOU, Yao-Long; PARK, Sung-Sik; LEE, Kwang-Pill; LEE, Jun-Cheol; KIM, Wha-Jung. Optimization and modeling of efficient photocatalytic TiO₂-ZnO composite preparation parameters by response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106417, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106417>.

KONG, Ji Zhou; LI, Ai Dong; LI, Xiang Yu; ZHAI, Hai Fa; ZHANG, Wen Qi; GONG, You Pin; LI, Hui; WU, Di. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1359–1364, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.005>.

KRISHNAN, Sampath; JAIGANESH, Pradeeba Shanmugam; KARUNAKARAN, Anusha; KUMARASAMY, Keerthika; LIN, Mei Ching. The effect of pH on the photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes using polyazomethine/ZnO and polyazomethine/TiO₂ nanocomposites. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v. 18, n. 5, p. 1–8, 2021. [https://doi.org/10.6703/IJASE.202109_18\(5\).008](https://doi.org/10.6703/IJASE.202109_18(5).008).

KUMAR, Deepak; BHARDWAJ, Raveena; JASSAL, Sunena; GOYAL, Tanya; KHULLAR, Aastha; GUPTA, Naveen. Application of enzymes for an eco-friendly approach to textile processing. **Environmental Science and Pollution Research** 2021, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-16764-4>.

LEE, Hyun Jung; KIM, Joo Hyun; PARK, Seong Soo; HONG, Seong Soo; LEE, Gun Dae. Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 199–206, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.035>.

LEE, Kian Mun; LAI, Chin Wei; NGAI, Koh Sing; JUAN, Joon Ching. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.

LEE, Seung Won; MOON, Sun Wook; PARK, Jin Sung; SUH, Hye Rim; HAN, Hee Chul. Methylene blue induces an analgesic effect by significantly decreasing neural firing rates and improves pain behaviors in rats. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 541, p. 36–42, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.BBRC.2021.01.008>.

LI, Danqi; SONG, Hongchen; MENG, Xia; SHEN, Tingting; SUN, Jing; HAN, Wenjia; WANG, Xikui. Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, p. 546, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10030546>.

LIN, Yixin; FERRONATO, Corinne; DENG, Nansheng; CHOVELON, Jean Marc. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 353–360, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.006>.

LUCATO, Wagner Cezar; COSTA, Elpidio Moreira; DE OLIVEIRA NETO, Geraldo Cardoso. The environmental performance of SMEs in the Brazilian textile industry and the relationship with their financial performance. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 550–556, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.06.028>.

MADHAV, Sugshosh; AHAMAD, Arif; SINGH, Pardeep; MISHRA, Pradeep Kumar. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31–41, 2018. <https://doi.org/10.1002/tqem.21538>.

MAGNONE, Edoardo; KIM, Min Kwang; LEE, Hong Joo; PARK, Jung Hoon. Facile synthesis of TiO₂-supported Al₂O₃ ceramic hollow fiber substrates with extremely high photocatalytic activity and reusability. **Ceramics International**, v. 47, n. 6, p. 7764–7775, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.121>.

MAYA-TREVIÑO, M. L.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HINOJOSA-REYES, L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 77, p. 74–82, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.005>.

MENGTING, Zhu; KURNIAWAN, Tonni Agustiono; FEI, Song; OUYANG, Tong; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; REZAKAZEMI, Mashallah; SHIRAZIAN, Saeed. Applicability of BaTiO₃/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV–vis irradiation. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113182, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113182>.

MIKLOS, David B.; REMY, Christian; JEKEL, Martin; LINDEN, Karl G.; DREWES, Jörg E.; HÜBNER, Uwe. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review Water Research Elsevier Ltd, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

MOHAMMADZADEH KAKHKI, Roya; TAYEBEE, Reza; AHSANI, Fatemeh. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 8, p. 5941–5952, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6268-5>.

NAEEM, Kashif; OUYANG, Feng. Effect of lamp power and its position on photocatalytic degradation of phenol in aqueous suspension of TiO₂. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 7, p. 804–807, 2009.

<https://doi.org/10.1380/ejsnt.2009.804>.

NATARAJAN, Thillai Sivakumar; BAJAJ, Hari C.; TAYADE, Rajesh J. Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 104–114, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.019>.

NEENA, D. et al. Enhanced visible light photodegradation activity of RhB/MB from aqueous solution using nanosized novel Fe-Cd co-modified ZnO. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 10691, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29025-1>.

NGUYEN, Van Huy; LIN, Shawn D.; WU, Jeffrey Chi Sheng; BAI, Hsunling. Artificial sunlight and ultraviolet light induced photo-epoxidation of propylene over V-Ti/MCM-41 photocatalyst. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 566–576, 2014. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.67>.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 72, n. 3, p. 219–226, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6).

NONY, Charles R.; BOWMAN, Malcolm C.; CAIRNS, Thomas; LOWRY, Larry K.; TOLOS, William P. Metabolism Studies of an Azo Dye and Pigment in the Hamster Based on Analysis of the Urine for Potentially Carcinogenic Aromatic Amine Metabolites. **Journal of Analytical Toxicology**, v. 4, n. 3, p. 132–140, 1980. <https://doi.org/10.1093/jat/4.3.132>.

NORAINI, Che Hasnam Che; MORAD, Norhashimah; NORLI, Ismail; TENG, Tjoon Tow; OGUGBUE, Chimezie Jason. Methylene blue degradation by *Sphingomonas*

paucimobilis under aerobic conditions. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5131–5142, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1264-8>

NOSAKA, Yoshio; NOSAKA, Atsuko Y. Langmuir-Hinshelwood and Light-Intensity Dependence Analyses of Photocatalytic Oxidation Rates by Two-Dimensional-Ladder Kinetic Simulation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 50, p. 28748–28756, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09421>

NOZAKI, Kouichi; BEH, Chee Hai; MIZUNO, Masahiro; ISOBE, Tetsuhiro; SHIROISHI, Masahiro; KANDA, Takahisa; AMANO, Yoshihiko. Screening and investigation of dye decolorization activities of basidiomycetes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 105, n. 1, p. 69–72, 2008. <https://doi.org/10.1263/jbb.105.69>

OLARU, Niculae; CALIN, Gabriela; OLARU, Liliana. Zinc oxide nanocrystals grown on cellulose acetate butyrate nanofiber mats and their potential photocatalytic activity for dye degradation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 46, p. 17968–17975, 2014. <https://doi.org/10.1021/ie503139a>.

OLIVEIRA, Ricardo A. G. De; ZANONI, Thalita B.; BESSEGATO, Guilherme G.; OLIVEIRA, Danielle P.; UMBUZEIRO, Gisela A.; ZANONI, Maria Valnice B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 1037–1046, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140143>.

PANDA, Sanjay Kumar Bhikari Charan; MUKHOPADHYAY, Samrat; SHEIKH, Javed. A novel technique for direct reuse of wastewater in combining scouring and bleaching of cotton fabric. **Journal of the Textile Institute**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1682957>.

PANDEY, Anjali; SINGH, Poonam; IYENGAR, Leela. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 2, p. 73–84, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006>.

PAREDES, Lidia; MURGOLO, Sapia; DZINUN, Hazlini; DZARFAN OTHMAN, Mohd Hafiz; ISMAIL, Ahmad Fauzi; CARBALLA, Marta; MASCOLO, Giuseppe. Application of immobilized TiO₂ on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different water matrices. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 240, p. 9–18, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.067>.

PAVA-GÓMEZ, Beatriz; VARGAS-RAMÍREZ, Ximena; DÍAZ-URIBE, Carlos. Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on

copper-doped TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, p. 13–25, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.022>.

PHONG, Diep Dinh; HUR, Jin. Non-catalytic and catalytic degradation of effluent dissolved organic matter under UVA-and UVC-irradiation tracked by advanced spectroscopic tools. **Water Research**, v. 105, p. 199–208, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.068>.

PUNIA, Sneh. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 578–585, 2020.

<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.12.088>.

RAHMAN BHUIYAN, M. A.; MIZANUR RAHMAN, M.; SHAID, Abu; BASHAR, M. M.; KHAN, Mubarak A. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3063–3071, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.029>.

RAJBONGSHI, Biju Mani; SAMDARSHI, S. K. Cobalt-doped zinblend-wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 435–441, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.048>.

RAVAL, Nirav P.; SHAH, Prapti U.; SHAH, Nisha K. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 14810–14853, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6970-0>.

REZA, Khan Mamun; KURNY, ASW; GULSHAN, Fahmida. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569–1578, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.

REZAEI, Abbas; MASOUMBEIGI, Hossein; SOLTANI, Reza Darvishi Cheshmeh; KHATAEE, Ali R.; HASHEMIYAN, Seyedjamalodin. Photocatalytic decolorization of methylene blue using immobilized ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method.

Desalination and Water Treatment, v. 44, n. 1-3, p. 174-179, 2012.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691700>.

RIZQI, Hamdan Dwi; PURNOMO, Adi Setyo. The ability of brown-rot fungus *Daedalea dickinsii* to decolorize and transform methylene blue dye. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 5, p. 92, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11274-017-2256-z>.

ROBINSON, Tim; MCMULLAN, Geoff; MARCHANT, Roger; NIGAM, Poonam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 247-255, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).

SABZEHMEIDANI, Mohammad Mehdi; KARIMI, Hajir; GHAEDI, Mehrorang. Electrospinning preparation of NiO/ZnO composite nanofibers for photodegradation of binary mixture of rhodamine B and methylene blue in aqueous solution: Central composite optimization. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 1-15, 2018. <https://doi.org/10.1002/aoc.4335>.

SAELI, Manfredi; PICCIRILLO, Clara; TOBALDI, David M.; BINIONS, Russell; CASTRO, Paula M. L.; PULLAR, Robert C. A sustainable replacement for TiO₂ in photocatalyst construction materials: Hydroxyapatite-based photocatalytic additives, made from the valorisation of food wastes of marine origin. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 115–127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.030>.

SANOOP, P. K.; ANAS, S.; ANANTHAKUMAR, S.; GUNASEKAR, V.; SARAVANAN, R.; PONNUSAMI, V. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1618–S1626, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>.

SARWAR, Nasir; BIN HUMAYOUN, Usama; NAWAZ, Ali; YOON, Dae Ho. Development of sustainable, cost effective foam finishing approach for cellulosic textile employing succinic acid/xylitol crosslinking system. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 30, p. 219-226, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2021.E00350>.

SAUER, T.; NETO, G. Cesconeto; JOSE, H. J.; MOREIRA, R.F.M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1–3, p. 147–154, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00015-1).

SCHRANK, S. G.; JOSEÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 147, n. 1, p. 71–76, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00626-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00626-8).

SHOKROLLAHZADEH, Soheila; ABASSI, Masoud; RANJBAR, Maryam. A new nano-ZnO/perlite as an efficient catalyst for catalytic ozonation of azo dye. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 3, p. 513–520, 2019. <https://doi.org/10.4491/EER.2018.322>.

SINGH, Rajender; BARMAN, P. B.; SHARMA, Dheeraj. Synthesis, structural and optical properties of Ag doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties by photo degradation of organic dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 8, p. 5705–5717, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6242-2>.

SIRIRERKRATANA, Krit; KEMACHEEVAKUL, Patiya; CHUANGCHOTE, Surawut. Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 123–130, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.037>.

SONG, Zhi-yong; ZHOU, Ji-ti; WANG, Jing; YAN, Bin; DU, Cui-hong. Decolorization of azo dyes by Rhodobacter sphaeroides. **Biotechnology letters**, v. 25, n. 21, p. 1815–1818, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1026244909758>.

SYAMPURWADI, A.; PRIMADONA, I.; FAUZIA, V.; ISNAENI. Photoreduction of palladium nanoparticles on ZnO nanorods for enhancing photocatalytic decolorization of methylene blue. In: IOP CONFERENCE SERIES: EARTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE 2020, Anais [...]: **Institute of Physics Publishing**, 2020. p. 12042. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/483/1/012042>.

TARIQ, Muhammad Kamran; RIAZ, Adeel; KHAN, Ramsha; WAJID, Ahsan; HAQ, Hamza Ul; JAVED, Sofia; AKRAM, Muhammad Aftab; ISLAM, Mohammad. Comparative study of Ag, Sn or Zn doped TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 106435, 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3efd>.

TAVARES, Marcela G. R.; SANTOS, Danilo H. S.; TAVARES, Mariana G.; DUARTE, José L. S.; MEILI, Lucas; PIMENTEL, Wagner R. O.; TONHOLO, Josealdo; ZANTA, Carmem L. P. S. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p. 1–15, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4465-6>.

TEIXEIRA, Sara; MARTINS, P. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; KÜHN, Klaus; CUNIBERTI, Gianauelio. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.073>.

TEIXEIRA, Sara; MARTINS, P. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; KÜHN, Klaus; CUNIBERTI, Gianaurelio. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016. b. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.073>.

TERRA, N. M.; LEMOS, C. O. T.; DA SILVA, F. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: Application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 567–576, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>.

TICHAPONDWA, S. M.; NEWMAN, J. P.; KUBHEKA, O. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 118–119, p. 102900, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>.

UMBUZEIRO, Gisela de Aragão; FREEMAN, Harold S.; WARREN, Sarah H.; OLIVEIRA, Danielle Palma De; TERAQ, Yoshiyasu; WATANABE, Tetsushi; CLAXTON, Larry D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**, v. 60, n. 1, p. 55–64, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.100>.

VARADARAJAN, Gunasekar; VENKATACHALAM, Ponnusami. Sustainable textile dyeing processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 113–122, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0533-3>.

VERMA, Pradeep; MADAMWAR, Datta. Decolourization of synthetic dyes by a newly isolated strain of *Serratia marcescens*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 6, p. 615–618, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025115801331>.

WANG, Huanhuan; ZHOU, Peijiang; WANG, Jia; WANG, Yifei; WEI, Junchong; ZHAN, Hongju; GUO, Rui; ZHANG, Yali. Synthesis and Characterization of Rectorite/ZnO/TiO₂ Composites and Their Properties of Adsorption and Photocatalysis for the Removal of Methylene Blue Dye. **Journal Wuhan University of Technology**, Materials Science Edition, v. 33, n. 3, p. 729–735, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1885-x>.

WANG, Yajun; SHI, Rui; LIN, Jie; ZHU, Yongfa. Significant photocatalytic enhancement in methylene blue degradation of TiO₂ photocatalysts via graphene-like carbon in situ hybridization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 179–183, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.028>.

XIA, Shengjie; ZHANG, Lianyang; PAN, Guoxiang; QIAN, Pingping; NI, Zheming. Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis,

photocatalysis and degradation pathways. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 7, p. 5345–5351, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CP03877K>.

XU, Chen; RANGAIAH, G. P.; ZHAO, X. S. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 38, p. 14641–14649, 2014. <https://doi.org/10.1021/ie502367x>.

YADAV, Anshul; PATEL, Raj Vardhan; LABHASETWAR, Pawan Kumar; SHAHI, Vinod Kumar. Novel MIL101(Fe) impregnated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) mixed matrix membranes for dye removal from textile industry wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102317, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102317>.

YANG, Chuanxi; DONG, Wenping; CUI, Guanwei; ZHAO, Yingqiang; SHI, Xifeng; XIA, Xinyuan; TANG, Bo; WANG, Weiliang. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO₂ nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO₂ and P2ABSA. **RSC advances**, v. 7, n. 38, p. 23699–23708, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA02423A>.

YU, X. Z.; FENG, Y. X.; YUE, D. M. Phytotoxicity of methylene blue to rice seedlings. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, n. 3, p. 199–204, 2015. <https://doi.org/10.7508/GJESM.2015.03.002>.

YU, Zhiqiang; CHUANG, Steven S. C. Probing methylene blue photocatalytic degradation by adsorbed ethanol with in situ IR. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13813–13820, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp0715474>.

ZANROSSO, Crissie Dossin; PIAZZA, Diego; AZÁRIO LANSARIN, Marla. Polymeric hybrid films with photocatalytic activity under visible light. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 23, p. 46367, 2018. <https://doi.org/10.1002/app.46367>.

ZEYNALI, Rahman; GHASEMZADEH, Kamran; SARAND, Alireza Behrooz; KHEIRI, Farshad; BASILE, Angelo. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating sol concentration. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 169–176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.032>.

ZHANG, Hongjuan; GAO, Aiqin; SONG, Xiyu; HOU, Aiqin. Cleaner production applied to urea-free printing of cotton fabrics using polyethylene glycol polymers as alternative additives. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 126–131, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.02.090>.

ZHAO, Hong; XU, Suohong; ZHONG, Junbo; BAO, Xinhe. Kinetic study on the photocatalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. **Catalysis Today** 2004, Anais [...]: Elsevier, 2004. p. 857–861. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.086>.

ZHOU, Ying; LI, Xia; YU, Hou-Yong; HU, Guo-Liang; YAO, Ju-Ming. Facile fabrication of controllable zinc oxide nanorod clusters on polyacrylonitrile nanofibers via repeatedly alternating immersion method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 12, p. 1–9, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3678-5>.

ZHU, Dandan; ZHOU, Qixing. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**. Elsevier B.V. 2019. <https://10.1016/j.enmm.2019.100255>.

ZULMAJDI, Siti Lailatul N.; ZAMRI, Nur Izzah Iwanina; YASIN, Hartini M.; KUSRINI, Eny; HOBLEY, Jonathan; USMAN, Anwar. Comparative study on the adsorption, kinetics, and thermodynamics of the photocatalytic degradation of six different synthetic dyes on TiO₂ nanoparticles. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 129, n. 1, p. 519–534, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01701-x>.