



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

EMANUELA COUTINHO LUNA

**PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DA
PERFORMANCE DE FOTOCATALISADORES INORGÂNICOS**

**CAMPINA GRANDE - PB
2017**

EMANUELA COUTINHO LUNA

**PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DA
PERFORMANCE DE FOTOCATALISADORES INORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Graduada em licenciatura em Química.

Área de concentração: Ciências Exatas
(química analítica).

Orientadora: Profa. Dra. Simone da Silva Simões

**CAMPINA GRANDE - PB
2017**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

L961p Luna, Emanuela Coutinho.
Planejamentos experimentais para avaliação da performance de fotocatalisadores inorgânicos [manuscrito] / Emanuela Coutinho Luna. - 2017.
32 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Profa. Dra. Simone da Silva Simões, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT."
1. Tratamento de efluentes. 2. Fotocatalisadores. 3. Efluente têxtil. 4. Química analítica. I. Título
21. ed. CDD 660

EMANUELA COUTINHO LUNA

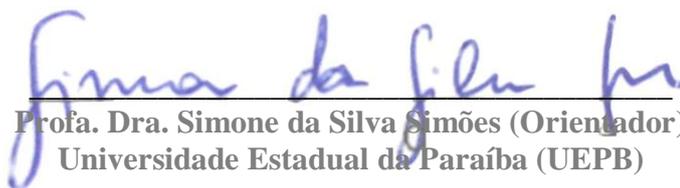
PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DA
PERFORMANCE DE FOTOCATALISADORES INORGÂNICOS

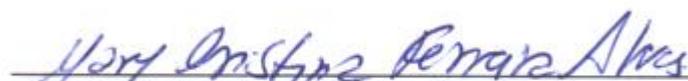
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito parcial
à obtenção do título de Graduada em
licenciatura em Química.

Área de concentração: Ciências Exatas
(química analítica).

Aprovada em: 19/10/2017

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dra. Simone da Silva Simões (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Msc. Yohanna Ribeiro Klafke
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A Deus, pela sabedoria e força que me deu durante esta caminhada, aos meus pais, irmã, e familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, a quem deposito toda minha confiança e fé, por ter me dado forças, saúde, inteligência e coragem, pois só por Ele consigo realizar meus sonhos.

A Professora Simone da Silva Simões pela orientação, auxílio e atenção durante a realização deste trabalho e durante toda a graduação pela parceria de três anos de PIBIC, a qual me fez apaixonar pela vida no laboratório.

Aos meus avós, Dorinha e Pedro, pelo amor incondicional, pelo zelo, preocupação, apoio e por fazerem parte da minha história. Também agradeço a minhas tias, tios e primas, por sempre estarem torcendo por meu bom desempenho e sempre estarem presentes para comemorar minhas conquistas.

Aos meus pais, Luciene e Valter, que sempre acreditaram em meu potencial, quando eu mesma duvidava, e sempre se fizeram presente na minha vida estudantil com muito carinho e apoio, e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. A minha irmã Gabi, minha amiga, por ser meu referencial de inteligência, perseverança e dedicação aos estudos.

A meu noivo, Klinger, por todas as caronas, por todo amor, por sempre se mostrar disposto a me ajudar, incentivar e por fazer parte da minha vida. E também por ter acreditado em mim e me ajudado a superar minhas limitações e dificuldades.

Aos meus amigos da graduação, em especial Lidiane e Josivan, por todos os momentos de estudos, de sorrisos e companheirismo, que nunca serão esquecidos, e levarei essas amizades pro resto da vida.

Aos professores e chefe do departamento de Química pela compreensão e apoio, em particular a Antonio Nóbrega, que sempre se mostrou proativo e disposto a ajudar, e a Conceição Menezes, que foi referencia no quesito de competência e didática em dar aula, e também por sua amizade.

A minha amiga Márcia Dantas, que me apresentou a orientadora Simone.

A Yohanna , minha companheira de laboratório, que ajudou bastante as realizações de meus experimentos e sempre se fez presente em minhas apresentações do ENIC, para me acalmar com uma palavra amiga.

E por fim, a CAPES,UEPB e CNPQ pelo apoio financeiro durante meu PIBIC,PIBID na graduação.

“Meus irmãos, considerem motivo de grande alegria o fato de passarem por diversas provações, pois vocês sabem que a prova da sua fé produz perseverança. E a perseverança deve ter ação completa, a fim de que vocês sejam maduros e íntegros, sem que falte a vocês coisa alguma.
Tiago 1:2-4.”

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. Tratamento de efluentes	10
1.1.1 Processo oxidativo avançado.....	11
1.2 Fotocatalizadores	13
1.2.1 Estrutura do óxido $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$	14
1.3 Planejamentos Experimentais	15
1.3.1 Planejamento fatorial	16
2. METODOLOGIA	17
2.1 Síntese e caracterização do catalisador $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$	17
2.2 O Corante	18
2.3 Monitoramento da variável dependente	18
2.4 Planejamentos fatorial completo	18
2.5 Sistema fotocatalítico	20
2.6 Avaliação estatística	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
3.1 Espectros de absorção do corante remazol	21
3.2 Planejamento fatorial	22
3.3 Análise dos dados estatísticos	23
4. CONCLUSÕES	28
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DE FOTOCATALIZADORES INORGÂNICOS

Emanuela Coutinho Luna

RESUMO

No contexto de tratamento de efluentes industriais os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam por apresentar alta eficiência na degradação de compostos orgânicos e possuir um baixo custo operacional. Neste trabalho foi avaliada a capacidade de fotodegradação dos óxidos modificados do tipo $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ para a remoção do corante amarelo ouro em águas. Para isto utilizou-se um planejamento fatorial 2^4 , onde foram variados 4 fatores em 2 níveis, composto por 16 experimentos. Os fatores avaliados foram massa do óxido, tempo de exposição da solução a lâmpada UVC, Intensidade da lâmpada UVC e modificação estrutural da peroviskitas $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$, ($x = 0,25$ e $0,75$). A variável dependente estudada foi a absorção no comprimento de onda 411nm relativo à absorção pelo cromóforo. Para a realização do experimento utilizou-se uma solução de corante na concentração de 1ppm e adicionou-se quantidade adequada de fotocatalisador, em seguida a solução foi exposta as condições determinadas no planejamento experimental. Cinco experimentos atingiram um nível de coloração maior que 90%, onde o experimento 15 descoloriu 93,19%, mas por utilizar maior numero de lâmpadas, depender de uma maior quantidade de oxido e um maior tempo, ele não foi considerado o mais eficiente. De acordo com os experimentos realizados a as melhores condições, o experimento 1 teve maior eficiência, onde foi atingida uma descoloração de 90,14%, o uso 0,01000g do catalizador $\text{SrZr}_{25}\text{Sn}_{75}\text{O}_3$ por 3 horas na presença de 1 lâmpada UVC. Os experimentos realizados comprovam a eficiência do POA e seu baixo custo, pois, a melhor performance do óxido foi observada com uso de uma menor quantidade de óxido na presença de um menor número de lâmpadas e por um menor tempo.

Palavras-Chave: Avaliação de performance, peroviskita, efluente textil.

1 INTRODUÇÃO

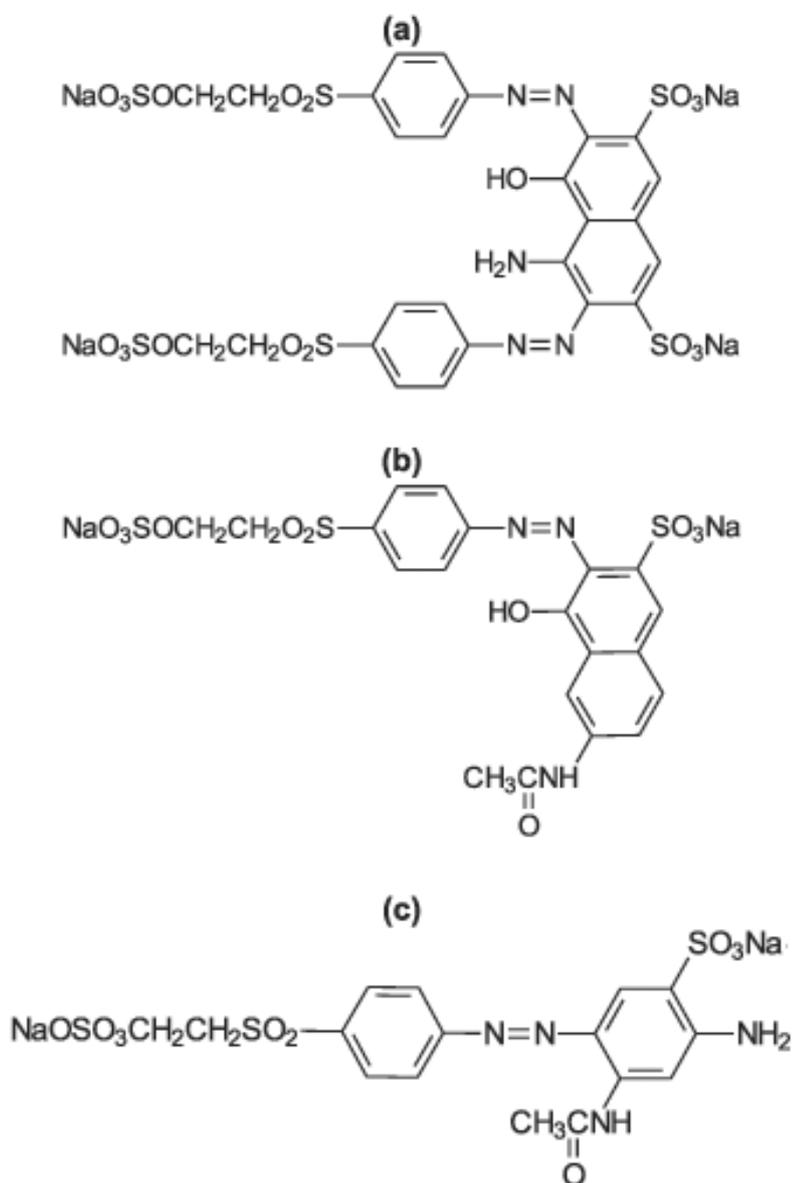
A prática de tingimento de roupas surgiu a milhares de anos, e com o passar do tempo foram-se aprimorando as técnicas e tipos de tintura a ser utilizada. Com o avanço industrial os corantes passaram a ser sintéticos e potencialmente mais danosos ao meio ambiente.

A demanda das indústrias têxteis vem aumentando gradativamente, e conseqüentemente, a contaminação de efluentes durante os processos de tingimento vem se tornando um problema grave para o meio. A contaminação de águas por efluentes têxteis acarreta poluição visual, devido à cor conferida aos mesmos, bem como o aumento da demanda química de Oxigênio. Além disso, muitos corantes ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos para a biodiversidade aquática (KUNZ et al., 2002; CATANHO et al., 2006).

Na modernidade as técnicas de tingimento são compostas de aproximadamente dúzias de etapas, e essas são escolhidas de acordo com o tipo de fibra têxtil, propriedades de fixação compatíveis e características estruturais (GUARATINI, ZANONI, 2000). Dentre estas etapas, três são de extrema importância: a montagem, a fixação (realizada por reações químicas) e o tratamento final (ou lavagem) (ALCANTARA, DALVIN, 1996). A lavagem é uma das etapas mais prejudiciais aos rios, pois é a partir dela que todo o resíduo e excesso de corante não fixado serão descartados nas águas (GUARATINI, ZANONI, 2000).

Atualmente são usados nas indústrias têxteis mais de 2.000 tipos de corantes, visto que para cada tipo de fibra a ser colorida, existe um corante específico. Os corantes mais utilizados pelas indústrias têxteis são os corantes azos, caracterizados pela presença do grupo $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos (TANG et al., 1995 e POULOPOULOS et al., 2006). Os corantes reativos têm uma grande capacidade de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas. Exemplos de corantes reativos com grupos azo são: preto remazol B, o alaranjado remazol 3R e o amarelo ouro remazol RNL (utilizado neste trabalho) (CATANHO et al., 2006). (Figura1)

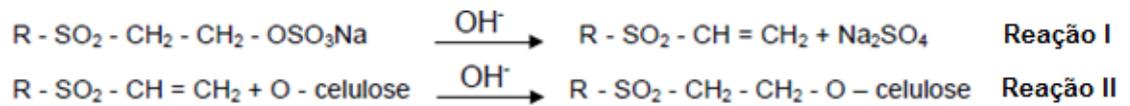
Figura 1: Estruturas moleculares dos corantes Remazol: (a) preto remazol, (b) alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL.



O corante remazol amarelo ouro (RNL), utilizado neste trabalho, é um corante da classe dos reativos que contém a função azo, possui massa molecular de 563 g.mol⁻¹ e fórmula molecular C₁₆H₁₃O₁₀S₃N₄Na₂, reage com fibras têxteis formando ligações covalentes, e é solúvel em água. A alta solubilidade em água e o estabelecimento da ligação covalente entre a fibra e o corante proporcionam uma boa fixação e uma maior estabilidade se comparada a outros corantes (SOBREIRA et al., 2009).

A linha remazol da Hoechst (SOBREIRA, 2009), é composta por corantes reativos que possui em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico (SO₂CH₂CH₂-

OSO₃H), que é hidrolizado para vinil sulfônico (SO₂CH=CH₂) e forma uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra (CATANHO et al., 2006) como mostra as reações I e II (Mattar et. al., 2012):



1.1. Tratamento de efluentes

A remoção de corantes vem sendo objeto frequente de estudo, pois, é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria atualmente. O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode ocorrer por:

- Processos físicos : Separação de fases: Sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; Transição de fases: Destilação, evaporação e cristalização; Transferência de fases: Adsorção, extração por solventes; Separação molecular: Ultrafiltração, osmose reversa, diálise (Freire, et al., 2000).
- Processos biológicos: Sistemas de lodo ativado (LEÃO et al, 2002) ; Lagoas aeradas
- Processos químicos : Precipitação; Oxidação ; Adsorção (KUNZ et al., 2002; VASQUES et al., 2011; DOTTO et al., 2011); Processos fotocatalíticos (CERVANTES et al, 2009).

De modo geral, na indústria têxtil os processos de tratamento são baseados em sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, e logo após um tratamento biológico de lodos ativados. Esse método de tratamento apresenta uma alta eficiência, onde permite remoção de cerca de 80% da carga do corante. Mas, infelizmente, o acumulo de lodo torna-se um problema, pois a quantidade de corante adsorvido é elevado, impedindo o seu reaproveitamento fica impossibilitado. Por

estes motivos viu-se necessário o estudo de novas alternativas para o tratamento de efluentes (AIRTON et al 2002).

Grandes avanços aconteceram no tratamento de corantes e efluentes têxteis, como por exemplo a Biodegradação.

Na biodegradação microrganismos versáteis são capazes de degradar de modo eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, sabemos que isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente. (AIRTON et al 2002).

Outro método recente para o tratamento de efluentes e compostos resistentes à degradação está associado ao uso de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias (AIRTON et al 2002).

Neste trabalho será focado os processos fotocatalíticos, ou seja, aqueles que aumentam a velocidade de uma fotoreação pela ação de um catalisador.

1.1.1 Processo oxidativo avançado

A técnica de utilização de óxidos fortes para tratamento de água não é tão atual, em 1886 o primeiro trabalho com ozônio foi realizado, mas só em 1973 que foi publicado durante um simpósio internacional em ozônio para tratamento de águas e efluentes. Em 1988 a USEPA publicou o Handbook of Advanced Oxidation Processes, e foi o ponto crucial para o desenvolvimento nessa área.

Os POAs - processos oxidativos avançados tem se tornado alvo de grandes estudos por serem eficientes. Eles podem se classificar como heterogêneos e homogêneos, e os seus radicais podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta. São uma alternativa para o tratamento de efluentes, devido sua facilidade de degradação de contaminantes não biodegradáveis e com alta carga orgânica, onde métodos convencionais não se mostrariam eficazes (RABELO,SOLER,et al , 2014) .

Os POAs utilizam um oxidante forte para a degradação da matéria orgânica recalcitrante. O processo consiste na degradação do radical hidroxila (OH), onde ele

possui um alto poder oxidante para promover a mineralização da matéria orgânica (TEIXEIRA;JARDIM,2004).

Nesses processos oxidativos, as reações tem a função de mudar a estrutura e as propriedades químicas das substancias orgânicas, quebrando as moléculas em pequenas partículas, (MARCO,et al., 1997), transformando composto de alta massa molar em composto de baixa massa molar. A oxidação de compostos orgânicos pelos radicais hidroxila, produz compostos mais oxidados, que geralmente são mais biodegradáveis que os iniciais. Assim os POAs pode transformar substancias tóxicas biodegradáveis em substancias menos tóxicas (PEREIRA, 2007).

Dentre os POA's, destacam-se os processos UV/H₂O₂, a reação foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea (especialmente com óxido de titânio) (BESSEGATO et al., 2012). A fotocatalise heterogênea se mostra bastante eficaz,e surge como uma boa alternativa para dos efluentes têxteis (CATANHO et al, 2006; AQUINO et al., 2010 BRITO et al., 2012).

Processos utilizando H₂O₂/UV, é um dos POAs mais antigos para remoção de contaminantes, ele utiliza peróxido de hidrogênio(fonte de radical hidroxila, e é um poderoso agente oxidante) com irradiação ultravioleta. O processo combinado é mais eficiente do que usá-los separadamente. A fotólise do peróxido de hidrogênio é a principal reação deste processo, mas não é única. Os radicais gerados reagem com matéria orgânica, oxidando-a (ANDREOZZI et al., 1999). Além da fotólise, acontece o ataque do radical hidroxil ($E^{\circ} = 2,8V$) sobre o peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxil ($E^{\circ} = 1,42 V$) (RATHI et al.,2003). O potencial de oxidação do radical hidroperoxil é menor do que o do radical hidroxil (NOGUEIRA et. al, 2007), reduzindo a velocidade de degradação da matéria orgânica, necessitando de altas concentrações do peróxido de hidrogênio.

Nas reações foto-fenton, são utilizados catalizadores como o Fe²⁺, que a partir dele inicia a decomposição do H₂O₂, resultando na geração de radicais HO[·], altamente oxidantes (LUCAS, PERES, 2006). Esses radicais atacam os substratos orgânicos, causando a decomposição química de H e adição em ligações insaturadas como C-C (MARTINS et. al., 2010). Este processo é eficiente, pois remove a toxicidade e facilita a degradação e remoção do cheiro e cor, sendo utilizado em tratamento de esgoto, águas residuais e solos contaminados. (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Sua desvantagem reside na baixa mineralização e a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária para alcançar a decomposição desejada. Além

disso, o custo do H_2O_2 comercial e custos operacionais com manuseio e manutenção são elevados, tornando-se um dos principais problemas para o uso do processo Fenton (PERALTA-HERNANDEZ et al., 2006).

A fotocatalise heterogênea, é a técnica que vem se mostrando bastante promissora, consiste na irradiação com luz ultravioleta sobre um semicondutor sólido (geralmente TiO_2) para gerar o radical hidroxila (PEREIRA,2007).

A utilização da fotocatalise heterogênea apresenta várias vantagens como, alcançar completa oxidação a CO_2 ; captar o O_2 necessário da própria atmosfera; ocorrer em temperatura ambiente; apresentar baixo custo, pois os catalisadores são relativamente mais baratos se comparados a outros reagentes, e dependendo do material do mesmo podem vir a ser reutilizados; poder ser moldados em matrizes (GALVEZ &RODRIGUEZ, 2004).

1.2 Fotocatalizadores

Um fotocatalisador é um material que muda a velocidade de uma reação química quando é exposto à luz. Geralmente é utilizado um óxido metal que seja semicondutor como catalisador e oxigênio como agente oxidante (ADREOZZI et al., 1999).

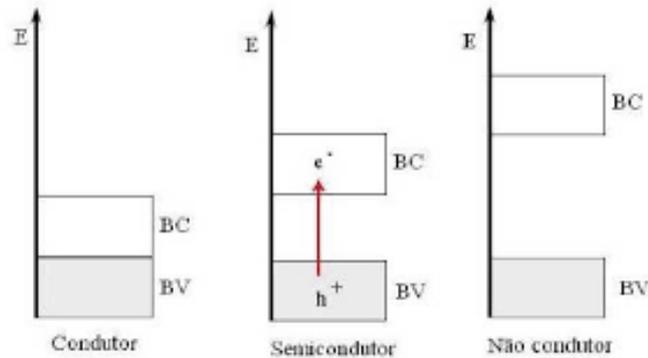
Os óxidos semicondutores mais citados pela literatura são, TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrO_3 e Fe_2O_3 e SnO_2 (AKYOL et al., 2004; YUAN, 2010). Os óxidos mistos com estrutura do tipo ABO_3 (perovskitas), também tem se destacado por apresentar bons rendimentos na degradação de poluentes orgânicos por processos fotocatalíticos (TEXEIRA E JARDIM, 1998). Os compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica são: compostos aromáticos, alcanos halogenados, alcenos halogenados, ácidos carboxílicos, álcoois, herbicidas, surfactantes, pesticidas e corantes. (TAFFAREL et al., 2006).

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, é bastante sensível a pequenas mudanças, como a presença de impurezas.

Em um material isolante o band gap é largo o suficiente para que os elétrons possam ser excitados da BV para a BC somente fornecendo bastante energia, tornando muito caro o processo. Em um sólido condutor não há barreira energética para o processo de condução, e em um semicondutor esse band gap é estreito,

geralmente com energias entre 1,0 e 4,0 eV,(figura 2) (CALLISTER, 2007, JUMPLOY et al., 2013, YANG et al., 2016).

Figura 2: Níveis energéticos dos materiais.

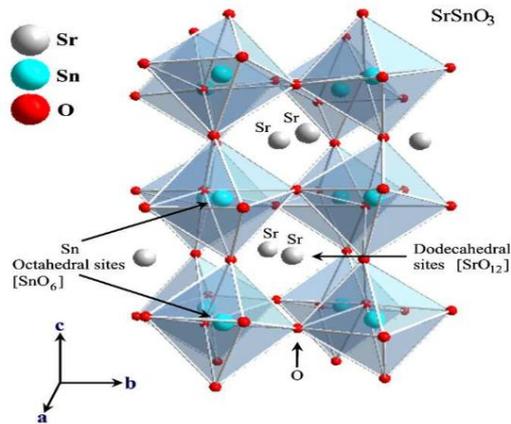


Fonte: Adaptado de TEIXEIRA E JARDIN, (2004).

1.2.1 Estrutura do óxido $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$

Os óxidos mistos ABO_3 do tipo perovskita são assim chamados por possuírem sua estrutura molecular do tipo perovskita, que é um tipo de óxido de cálcio e titânio, (CaTiO_3) sendo um mineral relativamente raro que se apresenta na forma de cristais ortorrômbicos_ como mostra figura 3_(pseudocúbicos), ocorrendo naturalmente em rochas metamórficas. Esses tipos de óxidos, tais como, SrSnO_3 e CaSnO_3 têm chamado atenção por apresentar distorções e inclinações de seus octaedros (MIZOGUCHI et al., 2004; ALVES et al., 2009 e TARRIDA et al., 2009). Estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico, tais como, fabricação de capacitores termicamente estáveis, baterias de íon lítio, sensores de gases e fotocatalisadores (ZHANG et al., 2007; JUMPLOY et al., 2013 e WANG et al., 2009).

Figura 3: Modelo esquemático do SrSnO₃ - Estrutura ortorrômbica.



Fonte: MENDES, (2013).

A caracterização estrutural do sistema SrZrxSn_{1-x}O₃, em função da concentração do cátion substituinte, avaliando a desordem a longo e curto alcance foi realizada por difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman.

1.3 Planejamentos Experimentais

Diversos parâmetros têm extrema importância no processo fotocatalítico, dentre estes pode-se citar: concentração inicial dos corantes, efeito do pH do meio contendo o corante, tempo de irradiação da lâmpada UVC, concentração e composição dos fotocatalisadores, temperatura de calcinação dos catalisadores. (DÉBORA NOBILE et al, 2007).

Grande parte dos estudos descritos na literatura fazem experimentos avaliando o efeito individual de cada uma dessas variáveis e mantendo-se constante as outras. No entanto, esta maneira de avaliar isoladamente as variáveis pode deixar o método menos eficiente, pois seus efeitos em conjunto não são levados em consideração (PERALTA-ZAMORA et al., 2005). Além de ser uma metodologia pouco científica e tornar a avaliação dos dados obtidos menos objetiva e eficaz.

Uma forma de avaliar a significância das diversas variáveis que atuam no sistema de forma conjunta é a utilização de técnicas de planejamento e otimização de experimentos (em inglês Design of Experiments, DOE) (SWAMINATHAN et al., 2003). Este tipo de técnica é baseada na abordagem estatística e permite avaliar o efeito individual e conjunto dos fatores envolvidos nos experimentos. Ademais os

usos destes métodos possibilitam o planejamento de experimentos de forma a definir as melhores condições em que o experimento tem que ocorrer antes de ser posto em prática, além de produzir resultados confiáveis.

As técnicas de planejamento e otimização de experimentos são parte de uma área da química chamada quimiometria. Qualquer área, seja ela, química, biologia, engenharia, necessita de embasamento estatístico para formulação de experimentos, mas esses métodos não anulam os conhecimentos prévios que o profissional de cada área deve possuir (NETO B.B, 2001). Na área de experimentação (seja em química ou outra área) é muito importante a relação custo/benefício. Além disso, na maioria das vezes mais de uma variável influencia a resposta de um experimento, e estas precisam ser monitoradas e estudadas. A análise de cada variável de forma isolada, envolve gasto de reagente, de tempo, e não exprime a realidade, já que de forma geral os fatores não atuam de forma independente (NETO B.B, 2001, p.1). Deste modo, para se extrair o máximo de informações e diminuir o número de experimentos, tem-se tornado comum o uso técnicas de planejamento experimentais baseadas em métodos estatísticos. Existem diversas técnicas de planejamento e otimização de experimentos, dentre elas o planejamento fatorial.

1.3.1 Planejamento fatorial

Para executar um planejamento fatorial é necessário, em primeiro lugar, definir os fatores e especificar os níveis em que estes serão estudados. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, define um ensaio experimental. De forma geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Isto não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo, para se ter um planejamento fatorial completo. O experimentador pode querer repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e nesse caso o número de experimentos será maior (DEMING, 1981). Para estudar o efeito de um dado fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas

as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (BOX et. al, 1951).

Muitas vezes o número de ensaios necessários para realizar um planejamento fatorial completo, dependendo do número de fatores que se deseja estudar, é grande. Ou se quer fazer apenas uma sondagem e a realização de um planejamento fatorial completo não se torna conveniente. Nestes casos, pode-se utilizar uma fração do planejamento fatorial completo, também chamada de planejamento fatorial 2^{k-1} ou fracionário. (BARROS NETO et al., 2003).

Diversas são as vantagens da utilização do planejamento fatorial, dentre elas (BUTTON, 2005; CUNICO et al., 2008):

- Redução do número de ensaios sem danos da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo interativo de acréscimo de novos ensaios;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese e caracterização do catalisador $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$

Os óxidos testados neste projeto foram produzidos e cedidos pelo grupo da Prof. Dr. Mary Cristina F. Chaves e são resultantes de duas modificações estruturais da peroviskita $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$, ($x = 0,25$ e $0,75$). A resposta analisada, variável dependente, foi a diminuição da absorbância da solução de corante no comprimento

de onda de absorção 411 nm relacionada a capacidade de degradação do corante pelo óxido (modificado).

2.2 O Corante

O corante utilizado foi o remazol amarelo ouro, cedido pela Dystes Ltda, Suzano – SP, numa concentração de 1 ppm.

2.3 Monitoramento da variável dependente

A variável dependente monitorada neste estudo foi a diminuição da intensidade da absorbância da solução de corante no comprimento de onda de absorção 411 nm, que foi relacionada a capacidade de degradação do corante pelo óxido (modificado). Isto foi feito a partir do registro de espectros de absorção na região do UV-Visível , utilizando um espectrômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. O a atenuação da absorbância foi monitorada no comprimento de 411nm.

2.4 Planejamentos fatorial completo

A escolha dos fatores experimentais a serem estudados foi feita tendo como base o conhecimento previo adquirido durante leitura de artigos científicos(YUAN& XU, 2010;SINGH &NAKATE, 2013; AJMAL et al.; 2016) e também com o auxilio dos experimentos exploratórios realizados previamente. Deste modo, os fatores estudados foram modificação estrutural do oxido, quantidade de óxido utilizado, tempo de exposição e número de lâmpadas UV.

Para a elaboração do planejamento para estudo dos 4 fatores em dois níveis, planejamento 2⁴. Foi utilizado o programa Statistica®.

Os fatores estudados e seus níveis de variação são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Fatores analisados e níveis mínimo e máximo

Fator	Nível mínimo	Nível máximo
	(-)	(+)
X1: Modificação do óxido	$\text{SrZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3$	$\text{SrZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$
X2: Massa do óxido (g)	0,0100	0,0500
X3: Número de lâmpadas UV	1	2
X4: Tempo de Exposição (horas)	3	6

Fonte: Própria autoria

Para a realização dos experimentos definidos pelo planejamento fatorial, preparou-se uma solução estoque 1 ppm do corante remazol amarelo ouro em água destilada e a partir desta, por diluição, preparou-se a solução com concentração de 1,0 ppm.

Cada ponto do planejamento experimental foi realizado em triplicata, para minimização de erros aleatórios. Para isto adicionou-se 100 mL da solução corante em bequeres de 50 mL e a estes adicionou-se a quantidade adequada do óxido (definida no planejamento experimental). Os bequeres, que representam os pontos do planejamento experimental, foram colocados no reator fotocatalítico e deixados expostos a 1 ou 2 lâmpadas UVC, por 3 ou 6 horas, de acordo com o planejamento experimental, como mostra a tabela 2. Foram colocados bequeres fora do reator, sobre a bancada, contendo a mesma solução preparada para cada ensaio, sem adição do óxido, representando o branco padrão do experimento.

Tabela 2: Planejamento fatorial 2^4 codificado.

Experimento	Modificação do óxido	Massa do óxido(g)	Número de lâmpadas(und)	Tempo exposição (h)
01	-	-	-	-
02	+	-	-	-
03	-	+	-	-
04	+	+	-	-
05	-	-	+	-
06	+	-	+	-

07	-	+	+	-
08	+	+	+	-
09	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Legenda: - : nível mínimo / +: nível máximo.

Fonte: Própria autoria

2.5 Sistema fotocatalítico

O sistema fotocatalítico é composto por uma câmara de radiação confeccionada em madeira, com dimensões 120cm x 21cm X 20cm com capacidade para 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência acopladas na parte superior do reator (figura 2). As lâmpadas tem circuito independente de modo que as mesmas pode ser utilizadas isoladamente.

Figura 4: Reator fotocatalítico utilizado para a realização dos experimentos.



Fonte: Própria autoria.

2.6 Avaliação estatística

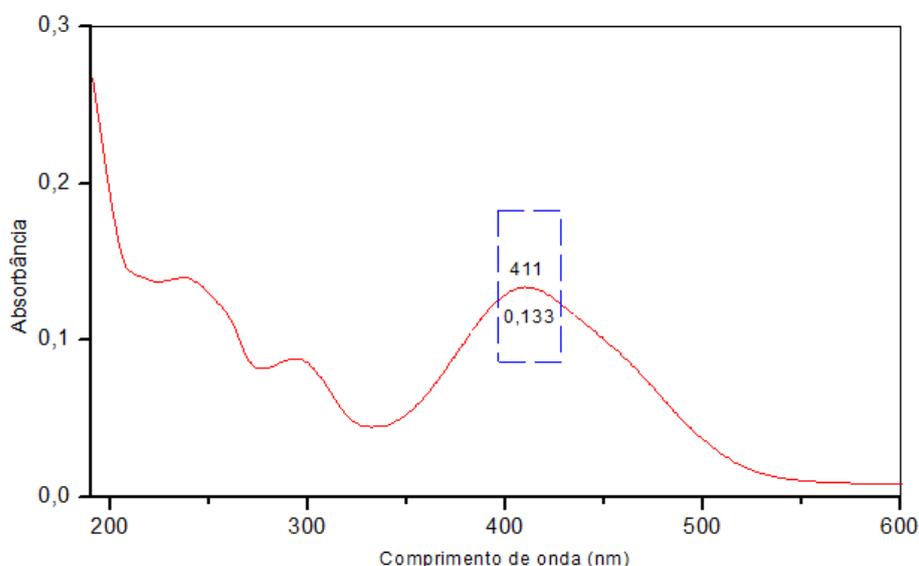
A partir da realização dos experimentos definidos nos planejamentos experimentais, foi feito um tratamento dos dados obtidos utilizando-se o software Statistica ®

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectros de absorção do corante remazol

A figura 3 representa o espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro. Nela pode-se observar a banda referente ao composto azo (411 nm) e as bandas referentes ao anel aromático (238 e 293 nm). A capacidade de degradação do óxido estudado foi relacionada a atenuação da absorbância no comprimento de onda 411 nm (descoloração).

Figura 5: Espectro de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro, em destaque sua banda e seu respectivo comprimento de onda (411 nm).



De acordo com os resultados de absorbância de cada experimento (tabela 3) pode se observar, que o experimento 01, em relação aos executados em 3h de

exposição a luz UV, foi o que apresentou maior taxa de descoloração, apresentando diminuição na absorção da banda 411 nm, com média de absorbância de 0,0123. E em relação ao experimento com 6h de exposição o que apresentou melhor taxa de descoloração foi o experimento 15, com média de absorbância de 0,0085.

3.2 Planejamento fatorial

A tabela 3, mostra o planejamento fatorial 2^4 decodificado. O planejamento em questão foi composto por 16 experimentos, realizados em triplicata.

Nele levou-se em consideração a modificação, relativa a quantidade de Zircônia e Estanho contida na peroviskita; a massa de óxido adicionada a solução do corante; o número de lâmpadas contidas no reator e o tempo de exposição das soluções de corante a radiação UV dentro do reator (variáveis independentes). A última coluna da tabela traz a média das absorbâncias no comprimento de onda 411 nm (variável dependente).

Tabela3: Decodificação da matriz de planejamento fatorial 2^4

Experimento.	Modificação do óxido	Massa do óxido (g)	N.delâmpadas (und)	Tempo de exposição (h)	Absorbância média (411 nm)
01	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	1	3	0,0123
02	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	1	3	0,0217
03	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0500	1	3	0,0133
04	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0500	1	3	0,0230
05	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	2	3	0,0130
06	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	2	3	0,0233
07	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0500	2	3	0,0133
08	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0500	2	3	0,0197
09	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	1	6	0,0100
10	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	1	6	0,0123
11	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0500	1	6	0,0133

12	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0500	1	6	0,0157
13	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	2	6	0,0207
14	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	2	6	0,0123
15	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0500	2	6	0,0085
16	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0500	2	6	0,0137

Fonte: Statistica versão 12.0

3.3 Análise dos dados estatísticos

De acordo com valores de absorvância obtidos para os experimentos realizados de acordo com planejamento fatorial 2⁴, podemos determinar quais dos 4 fatores principais estudados eram mais significativos, bem como suas interações de 2^a e 3^a ordem. A estimativa dos efeitos mostrou, em relação aos fatores principais, que apenas a modificação realizada no óxido, em termos de quantidade de Zr e Sn, e a sua interação com o tempo de exposição eram significativas, como mostra a tabela 4. Na tabela 4, os efeitos principais e interações de 2 e 3 fatores significativos são destacados em vermelho. A equação do modelo ajustado contendo apenas os efeitos significativos é: **$y=0,0154+0,0046(X1)-0,0043(X1*X4)$** . .

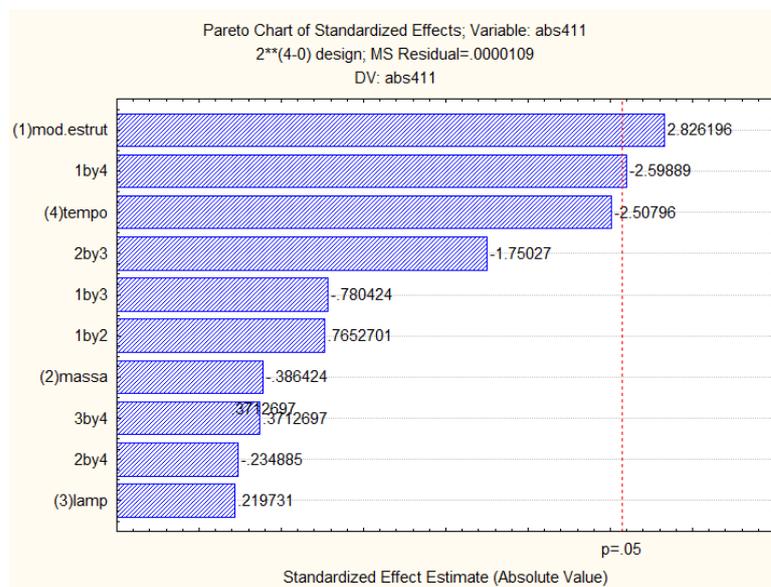
Tabela4: Calculo dos efeitos e erro padrão

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coef.	Std.Err. Coef.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/interc.	0,015381	0,000825	18,64683	0,000008	0,013261	0,017502	0,015381	0,000825	0,013261	0,017502
(1)mod.estrut	0,004663	0,001650	2,82620	0,036839	0,000422	0,008903	0,002331	0,000825	0,000211	0,004452
(2)massa	-0,000637	0,001650	-0,38642	0,715080	-0,004878	0,003603	-0,000319	0,000825	-0,002439	0,001802
(3)amp	0,000362	0,001650	0,21973	0,834770	-0,003878	0,004603	0,000181	0,000825	-0,001939	0,002302
(4)tempo	-0,004138	0,001650	-2,50796	0,053962	-0,008378	0,000103	-0,002069	0,000825	-0,004189	0,000052
1 by 2	0,001263	0,001650	0,76527	0,478656	-0,002978	0,005503	0,000631	0,000825	-0,001489	0,002752
1 by 3	-0,001288	0,001650	-0,78042	0,470456	-0,005528	0,002953	-0,000644	0,000825	-0,002764	0,001477
1 by 4	-0,004288	0,001650	-2,59889	0,048314	-0,008528	-0,000047	-0,002144	0,000825	-0,004264	-0,000023
2 by 3	-0,002888	0,001650	-1,75027	0,140473	-0,007128	0,001353	-0,001444	0,000825	-0,003564	0,000677
2 by 4	-0,000387	0,001650	-0,23488	0,823614	-0,004628	0,003853	-0,000194	0,000825	-0,002314	0,001927
3 by 4	0,000613	0,001650	0,37127	0,725649	-0,003628	0,004853	0,000306	0,000825	-0,001814	0,002427

Os efeitos com significância maior que 0,05 ($p>0,05$) não são considerados significativos, o que é reafirmado pelo gráfico de Pareto da figura 3. Deste modo, a quantidade de lâmpadas, o tempo e a massa de óxido adicionada a solução de corantes não são significativos para a eficiência de degradação dos óxidos modificados estudados.

A modificação estrutural se relaciona de forma inversa com a performance de degradação, já que o óxido menos modificado foi o que apresentou uma melhor performance de degradação.

Figura 6: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados.



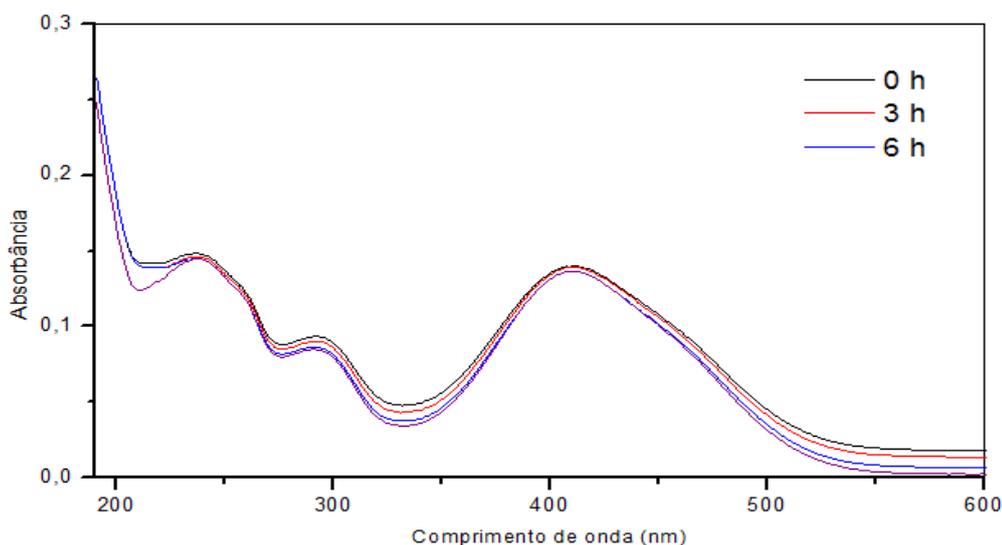
Pode-se notar que o menor valor de absorvância (melhor eficiência de degradação) é obtido quando adiciona aos 100mL de solução de corante 0,0500mg do óxido modificado $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3$, aqui chamado de OX1, deixando-o por 6 horas no reator na presença de duas lâmpadas.

No caso de utilizar-se o óxido $\text{SrZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$, aqui chamado de OX2, pode-se notar que não ocorre uma diminuição tão efetiva da absorvância no comprimento de onda 411 nm. No entanto, expondo-se a solução de corante contendo a mesma massa de OX2 por 6 horas a luz UV, a eficiência de degradação é melhorada. Decaindo a absorvância de 0,0217 (experimento 2, da tabela 3) para 0,0123 (experimento 10, da tabela 3) unidades de absorvância, para uma massa de 0,0100g de óxido. E de 0,0230 (experimento 4, da tabela 3) para 0,0157 (experimento 12, da tabela 3) unidades de absorvância, para uma massa de 0,0500g de óxido.

O óxido menos modificado apresentou melhor resultado, pois este tipo de óxido (ABO_3) apresentam distorções e inclinações em seus octaedros, favorecendo as propriedades dieltricas e semicondutoras.

Na figura 5, pode-se observar as médias dos espectros dos experimentos do branco padrão que ficaram sobre a bancada (fora do reator) nos tempos de 0h, 3h e 6h.

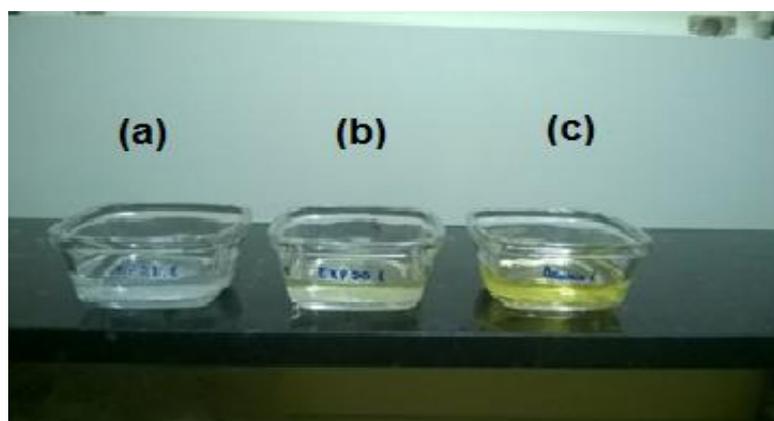
Figura 7: Média dos espectros de absorção UV-vis do corante remazol amarelo ouro na concentração de 5 ppm, para os experimentos que ficaram sobre a bancada (branco – padrão) em 0h (cinza), 3 horas (vermelho) e 6 horas (azul).



A cada coleta da solução com o óxido dentro do reator em seus tempos definidos pelo planejamento, foi retirado também uma alíquota do branco padrão. Onde pode-se visualizar que não houve descoloração da solução do corante fora do reator. No qual comprova-se que o sistema fotocatalítico junto com a presença do óxido na solução, foi responsável pela descoloração da solução analisada (AJMAL et al., 2016).

A figura 6, nos mostra a diferença de descoloração em 3 experimentos, com soluções contendo o corante, após testes fotocatalíticos com a concentração inicial representada pelo branco padrão, onde o (c) é o branco padrão, que não possui óxido e isso justifica sua coloração mais acentuada.

Figura 8: Soluções(a) e (b) do corante após serem utilizados nos testes fotocatalíticos. E solução (c) representando o branco padrão (concentração inicial) do experimento.



Fonte: Própria autoria

O percentual de descoloração é calculado pela seguinte fórmula:

$$\% = \frac{(Abs_{inicial} - Abs_{final})}{Abs_{inicial}} \times 100$$

O valor da absorbância do branco padrão para o nosso experimento foi de 0,1248u.a, e os valores de absorbância final foram retirados da Tabela 3.

Tabela 5: Matriz de planejamento fatorial 2^4 com porcentagens de descoloração

Exp.	Mod. do óxido	Massa (g)	N.delâmpadas (und)	Tempo de exp.(h)	% descoloração
01	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	1	3	90,14%
09	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0100	1	6	91,98%
10	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	1	6	90,14%
14	SrZr_{0,75}Sn_{0,25}O₃	0,0100	2	6	90,14%
15	SrZr_{0,25}Sn_{0,75}O₃	0,0500	2	6	93,19%

Para propósitos industriais, como a utilização do óxido em uma indústria têxtil com o propósito de descoloração para reutilização da água, qualquer uma das três

configurações da tabela 5 trariam o resultado esperado, ou seja uma descoloração igual ou superior a 90%. No entanto levando em consideração o custo/benefício a melhor configuração seria a do experimento 1 por utilizar um menor número de lâmpadas e por atingir a descoloração em um menor tempo.

4 CONCLUSÕES

- O uso dos planejamentos experimentais se mostrou eficiente e foi um suporte para esta pesquisa, permitindo a avaliação da melhor performance dos óxidos resultantes de modificações estruturais do sistema de perovskitas $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ em relação a descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro.
- De acordo com a análise dos resultados obtidos no planejamento experimental, o gráfico de Pareto mostra que a uma significância de 0,05 ($p > 0,05$) os fatores principais significativos são a modificação da peroviskita e a sua interação com o tempo de exposição a radiação UVC.
- No planejamento fatorial 2^4 o óxido $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3$, apresentou um melhor resultado no tempo de 6h de exposição com 1 lâmpada UVC.
- O modelo que descreve o planejamento fatorial 2^4 construído é dado por **$y = 0,0154 + 0,0046(X1) - 0,0042(X1 * X4)$** .
- Os processos oxidativos avançados mostraram-se uma alternativa viável, por ser econômica, rápida, conseguindo reaproveitar a água e diminuir a poluição dos corpos hídricos por indústrias têxteis.
- Caso esta metodologia viesse a ser adotada por uma indústria com o propósito de descoloração para reutilização da água, qualquer uma das três configurações da tabela 5 trariam o resultado esperado, ou seja, atingiriam uma descoloração igual ou superior a 90%. No entanto levando em consideração o custo/benefício a melhor configuração seria a do experimento 1 por utilizar um menor número de lâmpadas e por atingir a descoloração em um menor tempo.

ABSTRACT

In the context of industrial effluent treatment the advanced oxidative processes (POAs) stand out for presenting high efficiency in the degradation of organic compounds and having a low operational cost. In this work we evaluated the photodegradation capacity of modified $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ oxides for the removal of gold yellow dye in waters. For this it was used a factorial design 2⁴, where 4 factors were varied in 2 levels, composed of 16 experiments. The evaluated factors were oxide mass, UVC lamp exposure time, UVC lamp intensity and structural modification of $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites, ($x = 0.25$ and 0.75). The dependent variable studied was absorption at wavelength 411nm relative to absorption by chromophore. To perform the experiment a dye solution was used at a concentration of 1ppm and an adequate amount of photocatalyst was added, then the solution was exposed to the conditions determined in the experimental design. Five experiments reached a staining level greater than 90%, where experiment 15 discolored 93.19%, but because it used more lamps, relied on more oxide and longer time, it was not considered the most efficient. According to the experiments performed under the best conditions, experiment 1 had higher efficiency, where 90.14% discoloration was achieved, using 0.01000g of $\text{SrZr}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_3$ catalyst for 3 hours in the presence of 1 UVC lamp. The experiments carried out prove the efficiency of the POA and its low cost, since the best oxide performance was observed with the use of a smaller amount of oxide in the presence of a smaller number of lamps and for a shorter time.

Keywords: Performance evaluation, perovskite, textile effluent

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACÂNTARA, M. R. E DALTIM, D.; *Quím Nova* **1996**, 19, 320.

AKYOL A., YATMAZ H.C., BAYRAMOGL M.. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* v.54 , p.19–24, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today*, v.53, p. 51-69, 1999.

AIRTON KUNZ*, PERALTA-ZAMORA, SANDRA G.M. ;NELSON DURÁN. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*, **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

BARROS NETO, B., SCARMINIO I.S, BRUNS R.E, Ed. Unicamp, 2ª.edição, Campinas-SP (2003)

BARROS B. N., SCARMINIO I. S., BRUNS R. E., “*Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*”, 2001. Campinas – SP.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. *Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO*. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 2, p.332-336, 2012.

CATANHO, M.; MALPASS, G.,R., P.; MOTHEO, A., J. *Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Quim. Nova*, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and engineering: an introduction. 7° edition.* John Wiley & Sons, 2007.

CLAUSEN D. N. , TAKASHIMA. .*Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 1896-1899, 2007.

CUNICO, M. W. M. et al. *Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.. Visão Acadêmica*, [S.l.], v. 9, n. 1, jun. 2008. ISSN 1518-8361.

Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/academica/article/view/14635>>. Acesso em: 19 ago. 2017. doi:<http://dx.doi.org/10.5380/acd.v9i1.14635>.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. *Solar Detoxification*. UNESCO Publishing Renewable Energies Series, 2004.

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. *Corantes Têxteis*. Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – Araraquara – São Paulo. Rev. **Química Nova**, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Quim. Nova*, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. *Por que otimização multivariada?*

TANG, W.Z.; AN, H. *UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. Chemosphere*, v. 31, p. 4157-4170, 1995.

TEIXEIRA, C.P.A.B., Jardim, W.F *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Campinas. UNICAMP/lq/lqa. V.3, p.83, 2004*

RABELO, A. P. B.; SOLER, J. G. M.; SANTOS, A. L. dos; VIEIRA, e V. L.;
"Degradação de poluentes usando o processo fenton e energia solar em um reator tubular", p. 6986-6994 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015.

SOBREIRA, L. A. D.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C. ; SILVA, V. L. *Otimização da degradação do corante amarelo ouro remazol através do processo foto-fenton*. In: V Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo. **V Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**, 2009.

LUCAS, M.; PERES J.A. *Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006.

MARTINS, M.L.; SILVA, C.E.; NETO MOITA, J.M.; LIMA, S.A.; MOREIRA, R. F. P. M. *Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC*. **EngSanit Ambient**, v.16, n.3, p.261-270, 2011.

MARCO, A., ESPLUGAS, S., SAUM, G., *How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment*. **Water Science**, v.35, n.4, p. 321-327.

MATTAR, M.S.; COSTA, H B. ; BELISARIO, M. *Emprego de Bioadsorventes na Remoção de Corantes de Efluentes Provenientes de Indústrias Têxteis*. **Analytica**, v. 60, p. 2-7, 2012.