



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

LUAN GABRIEL XAVIER DE SOUZA

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO.**

CAMPINA GRANDE

2018

LUAN GABRIEL XAVIER DE SOUZA

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO.**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Neyliane Costa de Souza

CAMPINA GRANDE
2018

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.

S729d Souza, Luan Gabriel Xavier de.
Descoloração do azul de metileno por processos oxidativos avançados em um reator fotocatalítico [manuscrito] : / Luan Gabriel Xavier de Souza. - 2018.
38 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Impactos ambientais. 2. Azul de metileno. 3. Processos Oxidativos Avançados. 4. Processos fotoquímicos.

21. ed. CDD 628

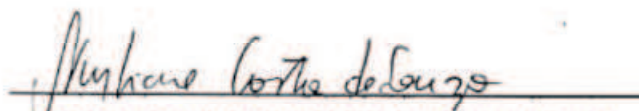
LUAN GABRIEL XAVIER DE SOUZA

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO.**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como exigência para obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.


Aprovada em: 19 / 06 / 2018

Nota: 10,0 (DEZ, ZERO)



Prof. Dra. Neyliane Costa de Souza /UEPB

Orientador(a)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira /UEPB

Examinador



Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima/UEPB

Examinador

AGRADECIMENTOS

Enfim o momento tão esperado, talvez não tenha sido tão fácil chegar até aqui, mas não estive sozinho todo esse tempo, devo reconhecer que muitas pessoas contribuíram para que meu caminho fosse mais tranquilo e a caminhada suave e prazerosa. Em algumas palavras eu gostaria de expressar minha gratidão a todas elas, elucidando sua importância ao longo destes cinco anos.

Agradeço à Divindade Suprema, o Deus dos Patriarcas da Bíblia, pela vida, por nascer no lar onde nasci, cercado das pessoas com quem cresci e fui educado; ao mestre e guia espiritual do planeta Terra, Jesus Cristo, por se mostrar presente, constantemente se fazendo ponte para me aproximar do Deus em quem tanto deposito minha confiança; à sua mãe, Maria Santíssima, por estar sempre ao meu lado, sendo exemplo de paciência e resignação em momentos turbulentos pelos quais passei sem abalar a minha fé; à minha mãe Edvanilde, pelo carinho, pelas orações, pelo incentivo direto que sempre recebi, e por ser esse anjo tão forte em minha vida. Ao meu pai José Aduino, pelo esforço em me ajudar todo esse tempo, por ser um pai presente, que realmente se importa comigo, que doou o seu melhor para me ver chegar onde cheguei. Aos meus irmãos, Lucas e Daniela, que foram presentes e incentivadores nesse processo de formação, obrigado por serem os melhores irmãos do mundo, sinto que tê-los ao meu lado me fez alcançar mais rápido o sonho tão almejado. A vovó Santa e vovó Iraci, por quem tenho tamanho carinho e admiração. Aos meus amigos da classe eterna da Fundação Bradesco, de onde trago as melhores lembranças. Aos meus amigos de sala da Universidade Estadual da Paraíba, que contribuíram para que meus dias fossem mais felizes. A todos os professores, em especial Fernando, Gilvânia e Neyliane, que me ajudaram e que se fizeram presentes e dedicados para transmitir sabedorias que vão além da vida acadêmica. A Diogo, Jones e Jarbas pelas boas energias emitidas que fizeram toda a diferença. Ao meu protetor, meu anjo da guarda. Por fim, mas em primeiro lugar, ao meu doce e fiel amigo, Espírito Santo.

“Valeu a pena? Tudo vale a pena se a alma não é pequena”

Fernando Pessoa

RESUMO

Os impactos causados pelos efluentes das indústrias que utilizam corantes em seus processos, são classificados como de grande magnitude e requerem bastante atenção. Pois, os mesmos podem causar problemas como desequilíbrio das cadeias tróficas aquáticas nos corpos hídricos que recebem esse tipo de aporte. Dentro do amplo espectro de corantes utilizados, o azul de metileno, amplamente empregado nas indústrias de papel, têxtil e de cosméticos pode ser destacado. Assim, levando em consideração o avanço das leis de proteção ambiental e sua restrição cada vez mais acentuada, torna-se necessário que tecnologias de tratamento de águas residuárias sejam constantemente modernizados. Dentre as mais diversas técnicas está o uso de processos oxidativos avançados, que se baseia no princípio de geração da radical hidroxila, composto altamente reativo, e que vem apresentando bons resultados na degradação de corantes. Portanto, o objetivo da pesquisa foi a análise dos processos oxidativos avançados heterogêneo (TiO_2/UV), homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e combinado ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso, avaliando a influência de parâmetros como concentração do catalisador, pH, intensidade de radiação e tempo de radiação. Dentre os processos estudados o sistema combinado apresentou melhores resultados de remoção do corante, obtendo uma eficiência máxima de cerca de 98,28% em pH 9, tornando o efluente praticamente incolor. Já o processo heterogêneo, apresentou o menor percentual de remoção do corante com 55,09% de eficiência, também em pH 9. Os objetivos dessa pesquisa foram alcançados com êxito, porém para os próximos estudos faz-se necessário a elucidação dos subprodutos de oxidação, além de avaliar outros parâmetros como a demanda química de oxigênio (DQO) e biotoxicidade.

Palavras-chave: Azul de metileno, Processos oxidativos avançados, Impactos ambientais, Processos fotoquímicos.

ABSTRACT

Effluents impacts caused by industries that use dyes in their processes are classified as of great magnitude and require considerable attention. Because they can cause problems such as aquatic food chains imbalance in the water bodies that receive this contribution type. Within the broad dyes spectrum, the methylene blue, widely used in the paper, textile and cosmetics industries can be highlighted. Thus, taking into account the environmental protection laws advancement and its increasingly accentuated restriction, it is necessary that wastewater treatment technologies are constantly modernized and improved. Among the most diverse techniques the advanced oxidative processes is in use, it is based on the hydroxyl radical generation principle, a highly reactive compound, and that has been showing excellent results in the dyes degradation. Therefore, the research objective was to evaluate the advanced oxidative processes heterogeneous (TiO_2 / UV), homogeneous (H_2O_2 / UV) and combined (TiO_2 / H_2O_2 / UV), for methylene blue dye removal in aqueous medium, assessing the influence parameters such as catalyst concentration, pH, radiation intensity and radiation time. In all the processes studied the combined system showed the best dye removal results, obtaining a maximum efficiency of about 98.28% at pH 9, making practically colorless effluent. On the other hand, the heterogeneous process presented the lowest dye removal percentage with 55.09% efficiency, also at pH 9. The research objectives were successfully achieved, some next studies recommendations are the elucidation of oxidation by-products, as well as evaluation of other parameters such as chemical oxygen demand (COD) and biotoxicity.

Key words: Methylene blue, Advanced oxidative processes, Environmental impacts, Photochemical processes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Percentual do residual do azul de metileno, após tratamento, com dióxido de titânio em suspensão (1,0 g/L).	24
Tabela 2– Percentual do residual do azul de metileno, após tratamento, com dióxido de titânio em suspensão (1,5 g/L).	24
Tabela 3 - Percentual do residual do azul de metileno, após processo combinado, com de 1,0 g/L (TiO ₂) e 0,5% w/w (H ₂ O ₂)	27
Tabela 4 - Percentual do residual do azul de metileno, após processo combinado com de 1,5 g/L (TiO ₂) e 0,5% w/w (H ₂ O ₂).	27
Tabela 5 - Melhores condições de pH para remoção do corante em todos os processos estudados com duração mínima de 240 minutos.	31

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	17
Quadro 2 - Etapas experimentais para degradação do corante azul de metileno	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno	15
Figura 2 - Fotoativação de um semicondutor	18
Figura 3 – Curva da concentração de azul de metileno versus Absorbância.....	21
Figura 4 - Aparato experimental para ensaios fotocatalíticos.	22
Figura 5- Perfil temporal de degradação do corante azul de metilo: 2,0 g/L TiO ₂	25
Figura 6 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metilo:14,40 mW/m ² / 240 min	26
Figura 7 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 2,0g /L – TiO ₂ /0,5% w/w - H ₂ O ₂	28
Figura 8 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 240 min / 2,0g /L TiO ₂ / 0,5% w/w H ₂ O ₂ / 14,40 mW/m ²	29

Figura 9 – Resultado do processo de descoloração em sistema combinado (TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV).	30
Figura 10 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno em sistema homogêneo: 0,5% w/w H ₂ O ₂	30

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
POA's	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
C ₀	Concentração Inicial
C	Concentração final
A.M.	Azul de metileno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 CORANTE – AZUL DE METILENO	15
3.2 LEGISLAÇÃO PERTINENTE	16
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
3.4 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO	20
4.1.1 <i>Curva de calibração</i>	20
4.2 DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS	21
4.3 VARIÁVEIS ESTUDADAS	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO ₂ / UV)	24
5.2 PROCESSO COMBINADO (TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV)	26
5.3 PROCESSO HOMOGÊNEO (H ₂ O ₂ / UV)	30
5.4 EFEITO DO PH	31
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

A alta demanda de água para os mais diversos tipos de processos, tem provocado grande tensão entre os usuários a respeito das características adquiridas dos efluentes gerados pelas indústrias, tal preocupação está diretamente ligada aos impactos causados desses efluentes quando liberados no meio ambiente. Só a partir da década de 70, com o ápice das discussões acerca das questões ambientais, é que surge preocupações a respeito dos efluentes gerados pelas indústrias que utilizam corantes em seus processos, sendo as indústrias de tintas, de cosméticos e têxteis, as grandes responsáveis pela liberação significativa de efluentes com elevadas concentrações dos mais diversos tipos de corantes para o meio ambiente (KASIRI *et al.*, 2008), sendo considerado um dos despejos com maior complexidade de tratar por oxidação devido à estabilidade de seus compostos (JORGE *et al.*, 2015).

A presença de corantes em efluentes industriais tem como principais impactos a alteração da pigmentação dos corpos hídricos e a dificuldade de penetração de luz, reduzindo a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases no meio, afetando assim todos os níveis tróficos dos ecossistemas aquáticos (KUNZET *et al.*, 2002; SILVA e OLIVEIRA, 2012).

Os métodos tradicionais de tratamento, possuem uma grande desvantagem no que diz respeito ao tratamento de efluentes com altas cargas de corantes, o que pode ser justificado para os métodos de transferências de fases (adsorção) que requerem o tratamento e o descarte adequado dos sólidos produzidos e para os processos biológicos (destrutíveis) que exigem um longo espaço de tempo para atingir os padrões de emissão de efluentes, além de produzirem uma grande quantidade de lodo biológico, que normalmente não pode ser reutilizado (ARAUJO *et al.*, 2005)

Diante dessa realidade, um dos métodos que tem atraído a atenção para o tratamento desse tipo de efluente são os processos oxidativos avançados (POA's), por serem mais eficazes e a longo prazo mais sustentáveis. São tecnologias que geralmente usam um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisador (Fe, TiO_2) na presença ou ausência de irradiação, promovendo a geração de radicais hidroxilas ($OH\cdot$) que possui uma alta capacidade de oxidar/mineralizar uma ampla faixa de compostos refratários (HERRMANN, 1999).

Entre esses processos, a fotocatalise heterogênea utilizando como catalisador o dióxido de titânio (TiO_2), vem sendo amplamente utilizada, devido a sua natureza

heterogênea que oferece a possibilidade de reutilização do catalisador, além de operar em uma ampla faixa de pH, ser ambientalmente benigno, biocompatível, abundantemente disponível, altamente estável e de baixo custo, sendo esse óxido metálico largamente conhecido pela sua eficiência na degradação de um enorme espectro de contaminantes (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017).

O corante azul de metileno é considerado um composto modelo, para estudos de viabilidade de tratamento de efluentes com contaminante em soluções aquosas, (OLIVEIRA, 2012) é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil, classificado como corante do tipo básico, possuindo uma estrutura molecular aromática heterocíclica (SANTOS, 2010).

Dessa forma, esse trabalho tem por finalidade avaliar a remoção do corante azul de metileno por processos oxidativos avançados, avaliando dosagem de catalisador/oxidante, pH, tempo de reação e intensidade de radiação de forma a otimizar o processo de remoção do corante dentro de um reator de leito infinito.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação do corante azul de metileno através de processos oxidativos avançados (POA's).

2.2 Objetivos Específicos

Visando atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a descoloração do azul de metileno por processos oxidativos avançados (Heterogêneo (TiO_2/UV); Sistema Combinado ($\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) e Homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)) em escala de bancada;
- Verificar o perfil temporal de decaimento da concentração de azul de metileno sobre as formas de oxidação avançada propostas;
- Avaliar o efeito do pH da solução de azul de metileno na eficiência de cada processo;
- Compreender o efeito da mudança de intensidade luminosa nos processos oxidativos avançados heterogêneos (TiO_2/UV), ($\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

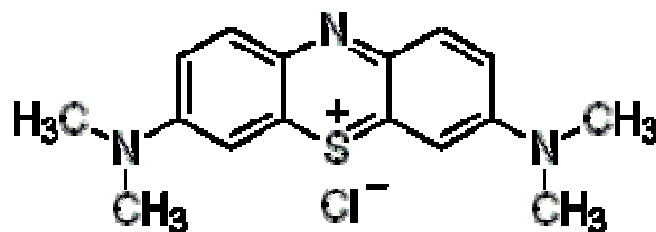
3.1 Corante – Azul De Metileno

Os corantes têm inúmeras aplicações no âmbito industrial, sendo os ramos têxteis, de cosméticos e alimentícios os principais consumidores deste tipo de produto. Devido às perdas nos processos, os efluentes gerados por esses tipos de indústrias possuem uma alta carga de compostos refratários de difícil mineralização, acarretando na redução da qualidade da água dos corpos hídricos receptores. (SALLEH *et al.*,2011).

Entre os corantes, encontra-se o azul de metileno, poluente foco deste trabalho, que possui uma grande variabilidade de aplicações, desde do tingimento do algodão, lãs, papéis, até tinturas para cabelos. Por apresentar uma forte adsorção em suportes sólidos, este corante é usado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

O Azul de metileno (Figura 1) pertence à classe das fenotiazinas, sendo um composto orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool e por ser classificado como um corante catiônico, liga-se ionicamente a grupos de cargas opostas, o que lhe confere uma enorme estabilidade (CARDOSO, 2010). É um corante pouco tóxico que absorve intensamente na região do UV- visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664\text{nm}$ em água) com fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^-$ e massa molar de 319,8 g/mol (SANTOS, 2010).

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: DUTRA, 2013.

3.2 Legislação pertinente

A resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determina que não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Já na resolução nº 430/2011 que complementa e altera a resolução nº 357/2005, estabelecendo os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos brasileiros, não possui valores máximos para o parâmetro de cor, porém em seu artigo oitavo, deixa claro que nos efluentes é desautorizada a presença de poluentes orgânicos persistentes (POP's).

3.3 Processos oxidativos avançados

As tecnologias de tratamento de águas residuárias envolvendo os processos oxidativos avançados (POA's) estão ganhando cada vez mais a atenção como uma metodologia eficaz na remoção de um grande espectro de contaminantes e microrganismos recalcitrantes (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017). Esses processos se baseiam no princípio de geração de radicais hidroxilas que possuem um alto poder de oxidação, não possuindo seletividade, o que a faz uma das técnicas mais almejadas e mais estudadas nas últimas décadas, principalmente pela grande variabilidade de compostos presentes nas águas residuárias e nos impactos e perigos que os mesmos podem ocasionar para o meio ambiente e para a saúde pública (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

A produção do radical hidroxila, pode ocorrer por aplicação de UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como o ozônio (O_3) ou Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes. O radical possui um potencial padrão de redução (E°) superior ao das demais espécies de oxidantes, desta forma, dependendo das condições operacionais pode-se levar a mineralização de uma ampla faixa de compostos orgânicos (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Os POA's são subdivididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo que nos homogêneos o princípio da reação de promoção da geração de radicais hidroxilas está na ausência de catalisadores sólidos, geralmente nessa fase utilizam-

se compostos com alto poder de oxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV), já o contrário se aplica para os sistemas heterogêneos que utilizam condutores ou semicondutores que aumentam a velocidade das reações (TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), são utilizados para se atingir o equilíbrio químico sem sofrer alterações químicas, quando os mesmos estão sobre o efeito de reações catalíticas (BRITO e SILVA, 2012). Sendo possível observar ambos os tipos de sistemas na Quadro 1.

Quadro 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
	Feixe de Elétrons
	US
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{US}$
	US / UV
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$
	SEM IRRADIAÇÃO
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	$\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$
	$\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
	$\text{TiO}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$
	TiO_2 / UV
	SEM IRRADIAÇÃO
Elétron-Fenton	

Fonte: Adaptado de Guimarães (2012).

3.4 Processos fotoquímicos

Das técnicas envolvendo processos oxidativos avançados, as que tem chamado mais atenção são as dos sistemas fotoquímicos, por constituírem-se de uma tecnologia simples e mais eficiente que os processos puramente químicos (ARAÚJO *et al.*, 2016). A associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e a catálise com dióxido de titânio (TiO_2), origina diversos tipos de POA's fotoquímicos capazes de degradar ou mineralizar poluentes através de três reações: Foto-decomposição (baseada na irradiação UV,

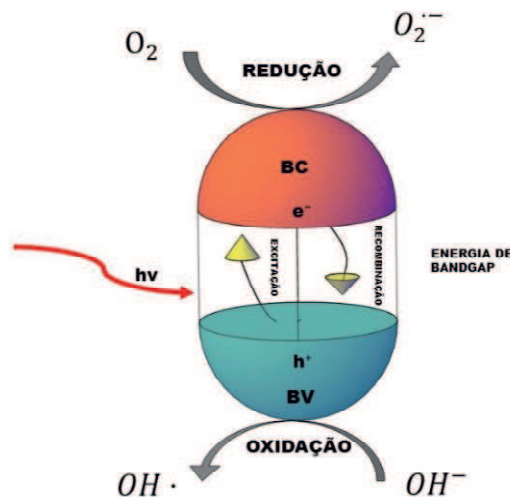
excitação e degradação de moléculas de contaminantes), oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 , e oxidação por fotocatalise com TiO_2 levando a formação de radicais hidroxilas (FERREIRA, 2005; PASCOAL, 2006).

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm (representado como $h\nu$) ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Equação 1) (HERNANDEZ *et al.*, 2002).



Outro tipo de POA Fotoquímico é a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Fotoativação de um semicondutor



Fonte: Autoria própria

No catalisador semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV – região de baixa energia) e a banda de condução (BC – região

de alta energia). Quando a energia de irradiação ($h\nu$) é igual ou ultrapassa a energia de *band-gap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC) os elétrons são promovidos da BV para a BC e deixam lacunas (h_{bv}^+) originando um par elétron/lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+) conforme a Equação 2, podendo recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução (BRITO e SILVA, 2012; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila ou água formando radicais hidroxila, ver Equação 3 e 4. Enquanto isso, as reações de redução podem ocorrer entre o e_{bc}^- e o oxigênio, produzindo radicais superóxidos (O_2^-) que posteriormente ocasionaram a geração de radicais hidroxila explicitado na equação 5 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ANGELO *et al.*, 2013).



A utilização do dióxido de titânio nos processos de fotocatalise heterogênea está ligada ao fato de lhe ser atribuído diversas características positivas quanto ao seu uso, o mesmo pode apresentar-se em duas fases, anatase ou rutilo, de acordo com as faces cristalinas (TERAN, 2014), sendo mais utilizado em sua fase anatase por apresentar melhores resultados em remoção e pelo seu caráter não tóxico, que confere ao tratamento de efluentes uma confiabilidade ecológica (MURUGAN *et al.*, 2009; BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017)

A capacidade dos sistemas de TiO_2/UV de degradar compostos orgânicos está fortemente relacionada à geração de produtos reativos ou intermediários das reações redox, ou seja, a geração dos radicais hidroxila (OH), a adição de H_2O_2 mostra acelerar a fotodegradação assistida por TiO_2 pelo seu poder intrínseco de oxidação, promovendo a recombinação da elétron/lacuna possibilitando a redução fotocatalítica para assim promover a formação dos radicais hidroxilas (WIEDMER *et al.*, 2016).

4 METODOLOGIA

Os experimentos e as análises de caracterização foram realizados no Laboratório de Pesquisa em ciências ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

4.1 Preparação do efluente sintético

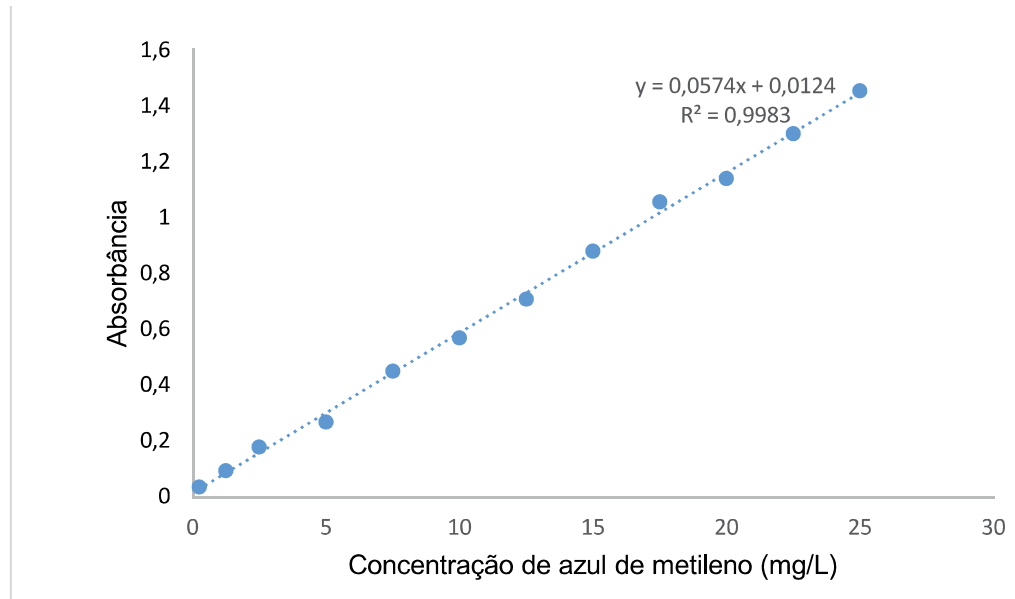
O efluente foi sintetizado em água destilada, com uma concentração fixa de 150 mg/L, a partir de uma solução estoque de azul de metileno com concentração de 1000mg/L. A metodologia C/C0 (sendo C0 a concentração inicial e C a concentração instantânea do corante) foi utilizada, para a avaliação da descoloração do azul de metileno ao longo do processo de oxidação (SOUTSAS *et al.*, 2010; SILVA, 2016).

4.1.1 Curva de calibração

Foi utilizado uma solução de 250 mg/L de azul de metileno como concentração inicial seguida das diluições para estabelecimento da curva de calibração. Com a variação de concentração de 0,25 mg/L à 25 mg/L, analisadas em um espectrofotômetro (SP 2000 UV) no comprimento de onda de 664nm.

Para determinação da curva de calibração do azul de metileno foi realizada a interpolação dos dados de concentração e absorvância de forma linear com um coeficiente de determinação ao quadrado (R^2) encontrado de 0,998 (Figura 4).

Figura 3 – Curva da concentração de azul de metileno versus Absorbância.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Desenvolvimento dos processos fotocatalíticos

Para a degradação do corante selecionado, foram realizados ensaios com dióxido de titânio em suspensão na presença e na ausência do peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram subdivididos em 3 etapas como mostra o Quadro 2.

Quadro 2 - Etapas experimentais para degradação do corante azul de metileno.

Etapas	Constituintes*	Exposição UV
Primeira Etapa	TiO ₂ + UV	90min e 240 min
Segunda Etapa	H ₂ O ₂ + UV	240 min
Terceira etapa	TiO ₂ + H ₂ O ₂ + UV	90min e 240 min

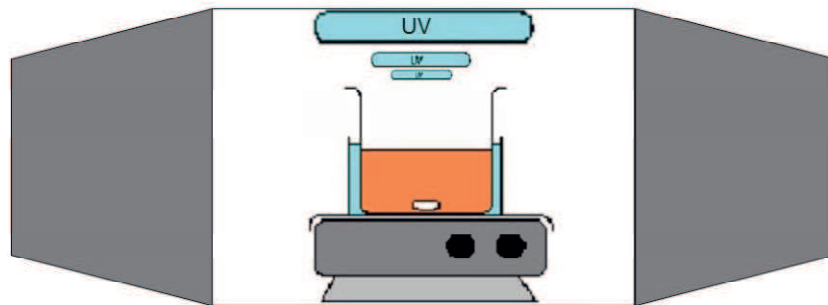
Legenda: *30min de equilíbrio para o sistema; TiO₂-dióxido de titânio; H₂O₂-peróxido de hidrogênio.

Fonte: Autoria própria

Os ensaios foram realizados em bateladas com o efluente contido em um recipiente de vidro sob agitação constante e incidência de radiação. A incidência da radiação UV sob a superfície da solução, foi realizada através do vapor de mercúrio

(Germetec) de 30 cm, com uma potência nominal de 15 W e com comprimento de onda de 254 nm cada. O aparato está representado na Figura 4.

Figura 4 - Aparato experimental para ensaios fotocatalíticos.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2005)

O procedimento iniciou-se com a adição do catalisador e/ou oxidante ao efluente sintético e colocado sobre agitação máxima durante 30 minutos na câmara reativa com as luzes não acionadas, garantindo, desta forma, o equilíbrio entre as partículas de corante as do dióxido de titânio, bem como com as do peróxido de hidrogênio. Após o período mantido no escuro, foram então acionadas as lâmpadas para início do processo fotocatalítico.

O efluente, em sua primeira etapa, utilizando apenas o dióxido de titânio como principal catalisador fora submetido à radiação UV durante o período de 90 a 240 minutos, já na segunda etapa utilizando apenas peróxido de hidrogênio, como principal gerador dos radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), fora exposta a radiação UV durante 240 minutos e por fim na terceira etapa foi repetido todo procedimento da primeira se modificando apenas pela adição do catalisador juntamente com o oxidante (Processo combinado).

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo de 30 minutos, para a exposição por 90 minutos, de 60 minutos, para exposição a 240 minutos. Para os experimentos envolvendo o dióxido de titânio as amostras foram então encaminhadas para a centrifugação a uma rotação de 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos (SILVA, 2016), para a separação do catalisador da amostra e subsequente avaliação da concentração do corante através da leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Para realização da leitura das absorvâncias, foi realizado uma diluição nas amostras com concentrações maiores que 25 mg/L para que os valores das absorvâncias estivessem dentro da curva, localizadas especificamente na região central da mesma, com o intuito de minimizar erros nos resultados.

4.3 Variáveis Estudadas

- **pH**

Para verificar o efeito do pH, os experimentos foram realizados em diferentes valores, 3, 7 e 9, dessa forma podendo compreender o funcionamento e a eficiência de remoção nos três tipos de meios. Antes do início dos testes de fotocatalise, o pH das amostras foi aferido aos valores pré-estabelecidos com soluções de ácido clorídrico a 10% ou hidróxido de Sódio 0,1 mol/L.

- **Concentração do Dióxido De Titânio**

Para a concentração do catalisador foi utilizado nas duas etapas o dióxido de titânio (TiO₂) P25, Degussa (Anatase). Sendo que as concentrações do catalisador nos experimentos foram de 1; 1,5; e 2 g/L no ensaio de duração de 90 minutos. Já nos ensaios com duração de 240 minutos foi selecionado a concentração que proporcionou melhor desempenho na remoção do corante na etapa de menor duração.

- **Tempo de irradiação**

Para os experimentos realizados, fora estabelecido um tempo de reação de 90 minutos e de 240 minutos.

- **Intensidade de radiação**

Para os experimentos com tempo de reação de 90 minutos, foram realizados ensaios com dois diferentes níveis de intensidade de radiação 14,40 mW/cm² (três lâmpadas) e 9,28 mW/cm² (duas lâmpadas), medidos através de um radiômetro RADALERT-100.

- **Adição de Peróxido De Hidrogênio**

Para a realização do processo combinado foi utilizado uma concentração padrão de 0,5% w/w de peróxido de hidrogênio (PA) a 20%. Para o término da reação

do H₂O₂, utilizou-se uma solução de 2g/L de sulfito de sódio (Na₂SO₃) conforme estudos realizados por (LIU *et al.*, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fotocatálise Heterogênea (TiO₂ / UV)

Foram variadas as dosagens de dióxido de titânio, de acordo com a metodologia, com os valores de 1,0; 1,5 e 2,0 g/L, nas duas situações de radiação 14,40 mW/m² e 9,28mW/m², sendo possível observar a dinâmica da relação de degradação por tempo nas Tabelas 1, 2 e na Figura 5.

Tabela 1 – Percentual do residual do azul de metileno, após tratamento, com dióxido de titânio em suspensão (1,0 g/L).

Tempo(min)	Duas Lâmpadas*(%)			Três Lâmpadas**(%)		
	pH			pH		
	3	7	9	3	7	9
0	100	100	100	100	100	100
30	96,55	96,38	94,74	96,09	83,31	84,77
60	95,05	83,16	88,70	90,19	74,73	77,00
90	93,60	82,02	86,09	87,41	67,04	73,20

Legenda: * Intensidade luminosa de 9,8 mW/m²; ** Intensidade luminosa de 14,40 mW/m²;

Fonte: Autoria própria

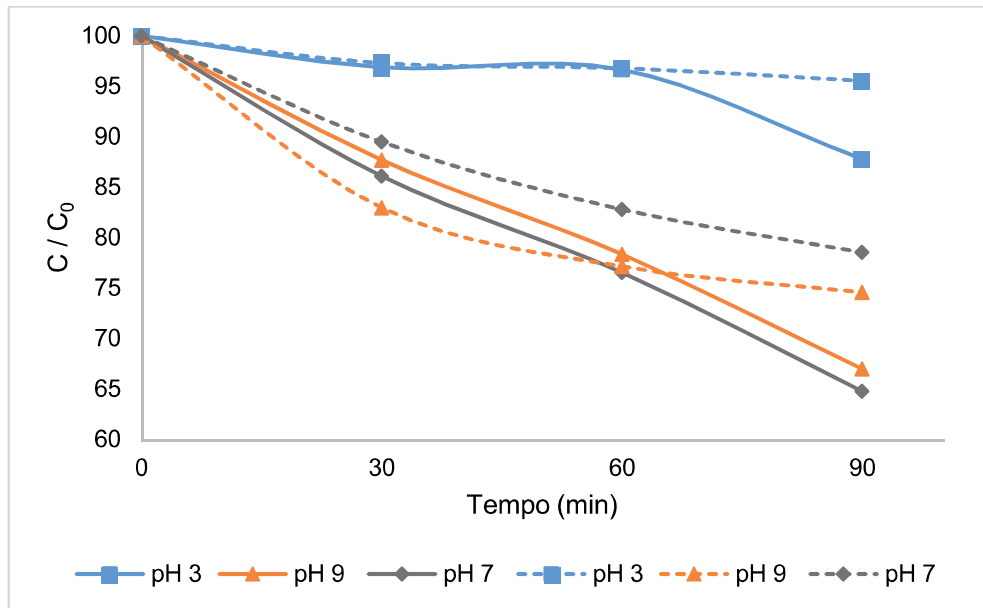
Tabela 2– Percentual do residual do azul de metileno, após tratamento, com dióxido de titânio em suspensão (1,5 g/L).

Tempo(min)	Duas Lâmpadas*(%)			Três Lâmpadas**(%)		
	pH			pH		
	3	7	9	3	7	9
0	100	100	100	100	100	100
30	94,74	92,30	94,38	99,65	83,48	91,24
60	88,70	84,52	88,60	94,14	74,42	81,17
90	86,09	79,05	82,20	87,16	70,05	75,92

Legenda: * Intensidade luminosa: 9,8 mW/m²; ** Intensidade luminosa: 14,40 mW/m²;

Fonte: Autoria própria

Figura 5- Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 2,0 g/L TiO₂



Legenda: __ Intensidade luminosa de 9,8 mW/m²; ___ Intensidade luminosa de 14,40 mW/m²;

Fonte: Autoria própria

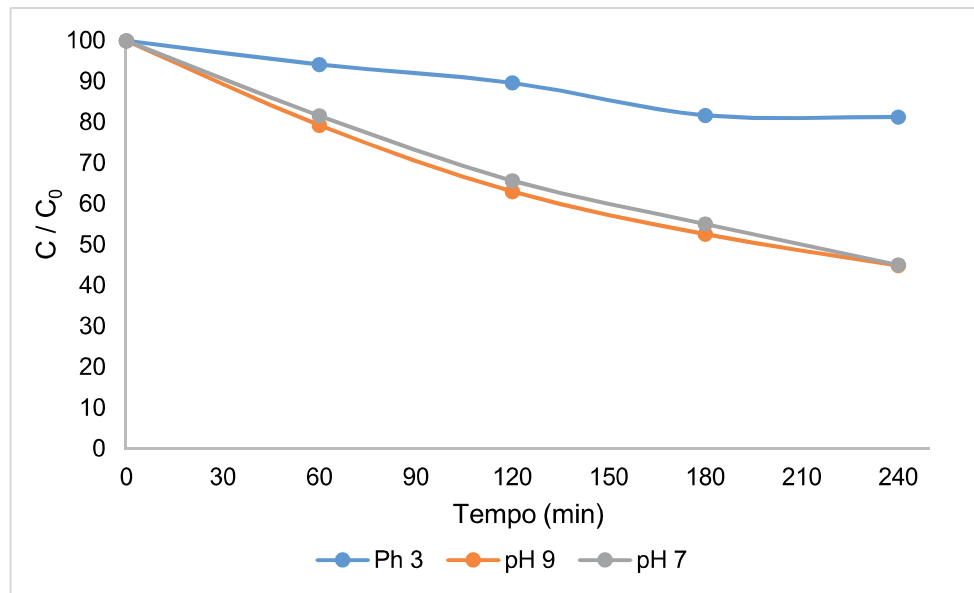
Com base nos dados obtidos, é possível destacar que com a mudança da concentração de dióxido de titânio no efluente, não apresentou grandes variações na degradação do corante azul de metileno. De acordo com (VOHRA e DAVIS, 1993) a dosagem de catalisador não necessariamente aumentará a eficiência da degradação de contaminantes, como pode ser notado nas curvas de pH 3, comparando a dosagem de 1,0 g/L com as de concentração superior, havendo menor remoção nas condições de tempo analisadas.

Espera-se que a formação do radical hidroxila se dê na superfície do catalisador no processo fotocatalítico, ou seja, que com o aumento das áreas superficiais específicas ocasione maior produção dos radicais, além de aumentar a quantidade de locais de adsorção do corante resultando em taxas de degradação maiores, isso realmente acontece, contudo há um limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que resulta em uma remoção de orgânicos máxima. Fatores incluindo o aumento da dispersão de luz e efeitos de triagem e até mesmo possível aglomeração de partículas fotocatalíticas, podem ser responsáveis por esse comportamento (SOUTSAS et al., 2010; BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017).

Considerando a dosagem de 2,0g/L de catalisador, dosagem mais eficiente na degradação do corante, foi estendido o tempo de reação de 90 min para 240 min, com

a intenção de chegar no máximo de degradação do contaminante, sendo possível observar o perfil temporal da degradação na Figura 6.

Figura 6 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 14,40 mW/m² / 240 min



Fonte: Autoria própria

Nas condições especificadas na figura 6, no período de 240 min, o máximo de remoção obtida do corante ficou em torno de 60%, o que demonstra a difícil mineralização desse corante na concentração de 150 mg/L, isso pode ser explicado pelo fato de que em altas concentrações de corantes aumenta a porcentagem de luz UV absorvidos pelas moléculas de corante e não pelas partículas do catalisador, resultando em uma menor eficiência na promoção da geração de radicais hidroxilas. Além disso, os intermediários formados durante o processo fotocatalítico provavelmente competem com as moléculas de corantes nos sítios ativos disponíveis nas partículas de TiO₂ (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004). É importante ressaltar que em todas as concentrações de catalisador analisadas as condições de pH que favoreceram maior efetividade na degradação do corante azul de metileno estiveram na faixa neutra (pH 7) e alcalina (pH 9).

5.2 Processo Combinado (TiO₂ / H₂O₂ / UV)

Na tentativa de aumentar a eficiência da degradação do corante, utilizou-se a metodologia de processos combinados (TiO_2 / H_2O_2 / UV), utilizando como catalisador o dióxido de titânio juntamente com o peróxido de hidrogênio (agente oxidante forte). Avaliou-se então a variação da concentração do catalisador mantendo a dosagem de oxidante constante nas duas situações de radiação $14,40 \text{ mW/m}^2$ e $9,28 \text{ mW/m}^2$. Podendo ser observado o percentual de degradação do corante nas situações de $1,0 \text{ g/L}$ e $1,5\text{g/L}$ de TiO_2 nas Tabelas 3 e 4 respectivamente. Na Figura 7, observa-se o perfil de degradação do contaminante a uma concentração de $2,0 \text{ g/L}$.

Tabela 3 - Percentual do residual do azul de metileno, após processo combinado, com de $1,0 \text{ g/L}$ (TiO_2) e $0,5\%$ w/w (H_2O_2)

Tempo(min)	Duas Lâmpadas*(%)			Três Lâmpadas**(%)		
	pH			pH		
	3	7	9	3	7	9
0	100	100	100	100	100	100
30	80,38	56,08	59,10	80,38	51,39	52,70
60	66,99	41,51	46,32	66,99	29,26	39,32
90	47,30	31,31	34,99	47,30	23,69	28,66

Legenda: * Intensidade luminosa de $9,8 \text{ mW/m}^2$; ** Intensidade luminosa de $14,40 \text{ mW/m}^2$;

Fonte: Autoria própria

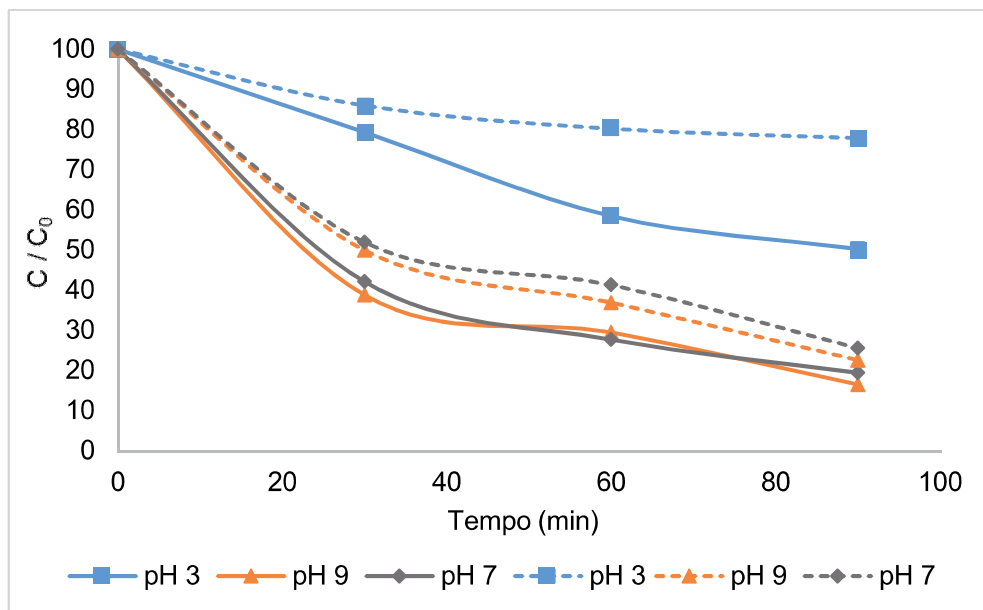
Tabela 4 - Percentual do residual do azul de metileno, após processo combinado com de $1,5 \text{ g/L}$ (TiO_2) e $0,5\%$ w/w (H_2O_2).

Tempo(min)	Duas Lâmpadas*(%)			Três Lâmpadas**(%)		
	pH			pH		
	3	7	9	3	7	9
0	100	100	100	100	100	100
30	77,36	45,25	44,90	78,97	37,26	50,99
60	74,68	39,49	37,33	63,62	25,36	33,21
90	68,61	31,92	32,50	53,87	19,42	26,99

Legenda: * Intensidade luminosa de $9,8 \text{ mW/m}^2$; ** Intensidade luminosa de $14,40 \text{ mW/m}^2$;

Fonte: Autoria própria

Figura 7 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 2,0g /L – TiO₂/0,5% w/w - H₂O₂



Legenda: __ Intensidade luminosa de 9,8 mW/m²; ___ Intensidade luminosa de 14,40 mW/m²;

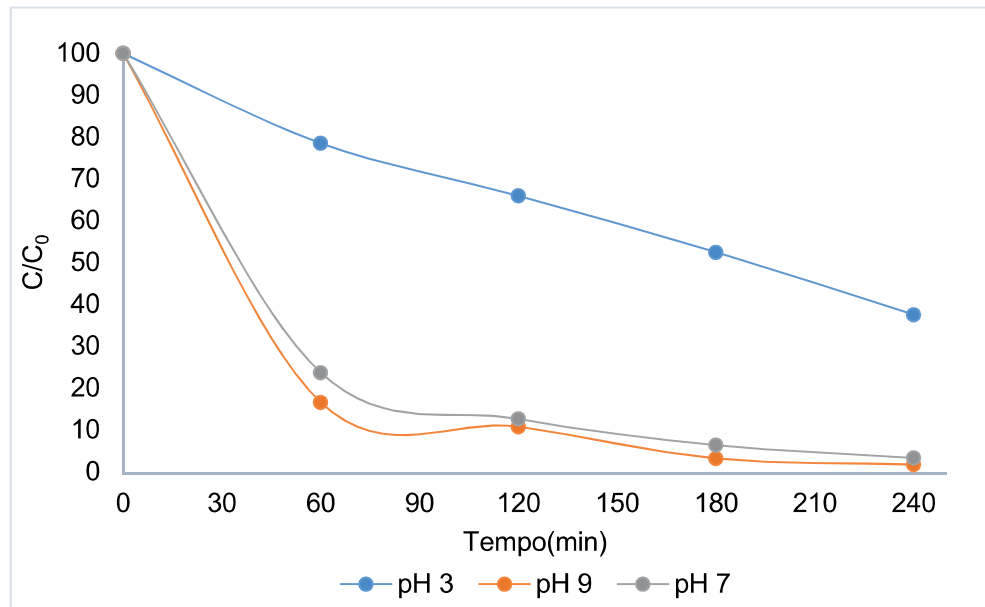
Fonte: Autoria própria

Como é possível observar, a adição do peróxido de hidrogênio proporcionou a degradação do corante de forma rápida e significativa, atingindo valores de degradação superiores ao percentual de degradação quando comparado com o processo comum, utilizando apenas o dióxido de titânio (TiO₂). Isso pode ser explicado pelo fato de que com a presença de um oxidante no sistema, aumentar-se-á a geração de radicais hidroxilas, alavancando assim a capacidade de degradação do corante, ou seja ocorrerá simultaneamente duas rotas de formação de radicais hidroxilas, a de formação indireta com o dióxido de titânio e de forma direta com a irradiação das partículas de peróxido de hidrogênio (WANG e HONG, 1999; WIEDMER *et al.*, 2016; OSCAR *et al.*, 2017). Sendo importante ressaltar que para determinação de dosagem de peróxido de hidrogênio foi levado em consideração que a utilização de uma dosagem excessiva do oxidante em questão, pode tornar-se um inconveniente no processo fotocatalítico, pois o mesmo poderá agir como um sequestrador de radicais hidroxilas, formando produtos com menor poder de oxidação (TSENG; JUANG; HUANG, 2012).

Considerando a dosagem de TiO₂ que proporcionou maior degradação do corante, foi estendido o tempo de reação de 90 min para 240 min, visando atingir

melhores valores de remoção do contaminante, sendo possível observar o perfil temporal da degradação na figura 8.

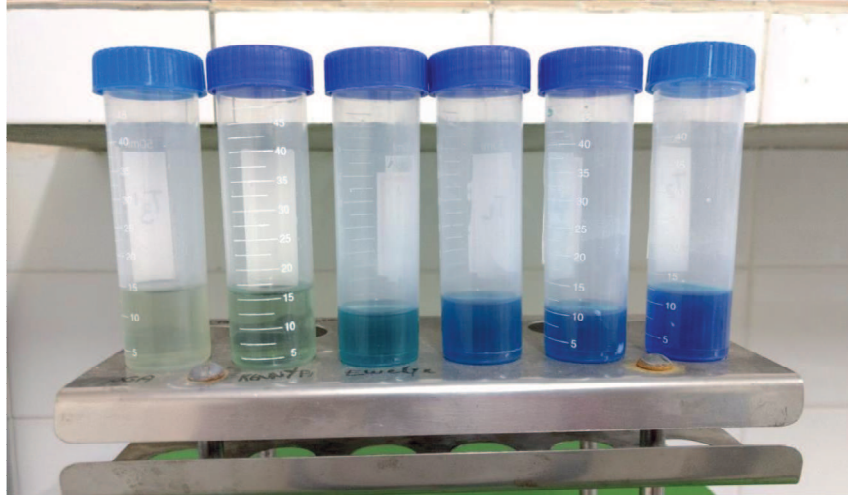
Figura 8 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno: 240 min / 2,0g /L TiO₂ / 0,5% w/w H₂O₂/ 14,40 mW/m²



Fonte: Aatoria própria

É possível perceber na Figura 8, a alta eficiência do processo combinado, tornando possível a degradação do azul de metilo em torno de 99%, visualmente tornando o efluente praticamente incolor como pode ser observado na Figura 9, o uso desses processos em efluentes têxteis, já vem mostrando sua eficiência desde de 1999, em estudos realizados por Ledakowicz e Gonera, e vem se estendendo até os dias atuais, pois à medida que a inovação das tecnologias de tingimentos e durabilidade de cor nos processos têxteis e de cosméticos avançam, a necessidade por tecnologias de tratamento que possuam a capacidade de mineralizar os rejeitos dessas indústrias se torna cada vez mais imprescindível.

Figura 9 – Resultado do processo de descoloração em sistema combinado (TiO₂ / H₂O₂/UV).

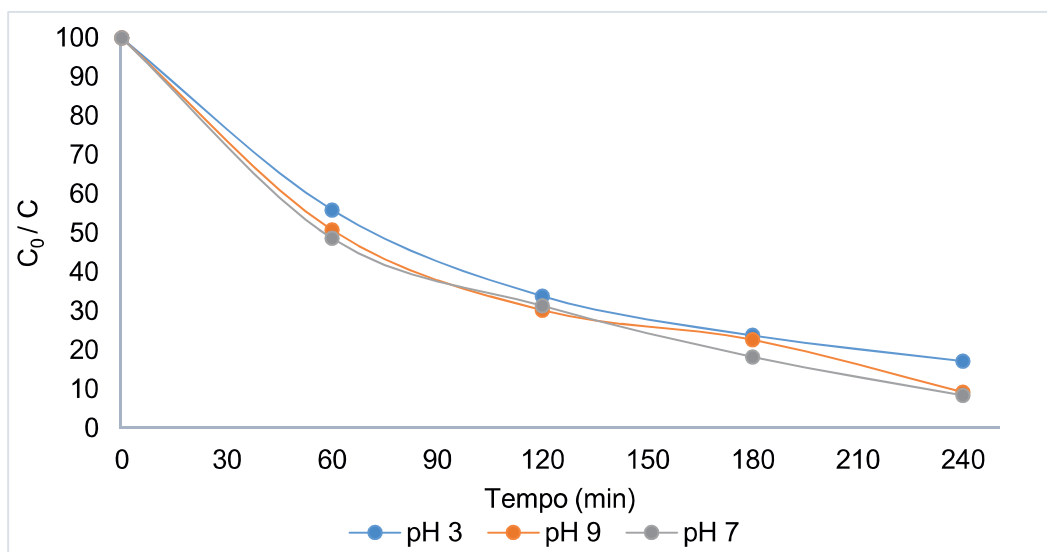


Fonte: Autoria própria

5.3 Processo homogêneo (H₂O₂ / UV)

Para compreender o comportamento temporal do processo homogêneo, utilizando o peróxido de hidrogênio, fora realizado um ensaio com duração de 240 min sobre radiação de 14,40 mW/m².

Figura 10 – Perfil temporal de degradação do corante azul de metileno em sistema homogêneo: 0,5% w/w H₂O₂.



Fonte: Autoria própria

É possível destacar, que no processo representado pela Figura 10, deixa claro que a dosagem de peróxido na concentração de 0,5% w/w exerce maior influência na degradação do corante azul de metileno no sistema combinado, porém, a sua utilização no processo homogêneo não apresenta a descoloração vista no processo anterior (Figura 9), isso se deve provavelmente pela formação de subprodutos do corante que ainda possuem a capacidade de tingimento do efluente, tornando o processo não tão efetivo no que diz respeito a remoção de cor.

5.4 Efeito do pH

Nas Figuras 6, 8 e 10 observa-se que as melhores eficiências de remoção do corante azul de metileno (para a concentração do corante sintético de 150 mg/L em todas as dosagens de catalisador e de oxidante) foram obtidas em pH 7,0 com remoção de 96,66%, no sistema combinado (TiO₂ / H₂O₂ / UV) e em pH 9,0 com remoção de 98,24%, no mesmo sistema combinado. As amostras com o pH 3,0 apresentaram as menores eficiências de remoção em todos os processos, sendo o percentual de remoção mais significativo no processo homogêneo (H₂O₂ / UV) 82,78%.

Tabela 5 - Melhores condições de pH para remoção do corante em todos os processos estudados com duração mínima de 240 minutos.

PROCESSOS	pH	EFICIÊNCIA (%)
TiO₂ / UV*	9	55,09
TiO₂ / H₂O₂ / UV*	9	98,24
H₂O₂ / UV*	7	91,52

Legenda:*Intensidade luminosa de 14,40 mW/m².

Fonte: Autoria própria

A maioria dos trabalhos envolvendo a remoção do corante azul de metileno, trazem diferentes valores de pH com as melhores eficiências, mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança na quantidade e nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. (VOHRA e DAVIS, 1993; COSTA et al. 2013).

5.5 Efeito da radiação

Dentro dos processos fotocatalíticos a intensidade de radiação está diretamente ligada a eficiência do processo, visto que com maior intensidade, maiores as taxas de decomposição e recombinação para a formação dos radicais hidroxilas, sendo possível observar nas tabelas e nos gráficos de degradação do corante, no período de 90 minutos, que quando se reduziu a intensidade da radiação, a eficiência do processo de degradação diminui, variando de acordo com os pH, de valores mínimos de diferenças como 6,05% em pH 7 no processo combinado, até valores mais significativos como de 27,32% em pH 3 também no processo combinado.

Verifica-se que na maioria dos estudos sobre processos fotocatalíticos a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade luminosa numa relação não linear (WEI e WAN, 1991; BRITO e SILVA, 2012) se assemelhando ao comportamento nos perfis temporais de degradação visto nos experimentos deste estudo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi apresentado a possibilidade de tratamento via processos oxidativos avançados do azul de metileno em meio líquido, tentado alcançar os melhores resultados variando parâmetros como concentração de catalisador, pH, adição do Peróxido de Hidrogênio e intensidade de radiação.

Os resultados de degradação do corante azul de metileno foram satisfatórios no sistema combinado, apresentando remoção de cerca de 98,28%, tornando o efluente praticamente incolor. Para a fotocatalise heterogênea utilizando apenas o titânio como catalisador, o percentual de melhor remoção fora de apenas 55,9% no período de radiação de 240 minutos. Já a eficiência do processo homogêneo foi boa (89,05%), porém a descoloração do efluente ficou comprometida devido a formação de subprodutos do corante que apresentava ainda capacidade de tingimento.

Para os processos heterogêneos percebeu-se que a partir da dosagem de 1,0 g/L de dióxido de titânio a variação na eficiência de remoção do corante não apresentou grandes variações e que em todos os experimentos desenvolvidos o pH que proporcionaram maior remoção foram de 7 e 9, quanto a intensidade de radiação, constatou-se que com a maior intensidade de radiação, houve melhor desempenho nos processos.

Por fim para a melhoria das propostas apresentadas nesse estudo, pode-se sugerir a determinação dos subprodutos de oxidação, além de analisar o comportamento da oxidação em outras concentrações e avaliar outros parâmetros como a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e ensaios de Biotoxicidade.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. **Processos oxidativos avançados**: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e água**, Taubaté, IPABH, v. 11, n. 2, abr./ jun. 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v11n2/1980-993X-ambiagua-11-02-00387.pdf>>. Acesso em: 13 de mar. 2018.
- ARAUJO, Fabiana; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, Luiz. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ /UV**. **Revista Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 29, n.1, dez. 2005. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422006000100003>. Acesso em: 13 de mar. 2018.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 357** de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 430** de 13 de maio de 2011. Brasília, DF, 2011.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental**. REEC - **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [S.l.], v. 3, n. 1, abr. 2012. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/reec/article/view/17000>>. Acesso em: 25 de abr. 2018.
- BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. **Recent advances in photocatalysis for environmental applications**. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, jul.2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717303846?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 de mar. 2018.
- COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. **Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂)**. **Ambiente & Água**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 290-306, 2013. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1063>)
- DUTRA, D. A. M. **Avaliação do Fotossensibilizador Azul de Metileno em Diferentes Formulações Para Uso em Terapia Fotodinâmica**. Santa Maria, 2013, 62 f. Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/6112/DUTRA%2c%20DANILO%20ANTONIO%20MILBRADT.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 03 de mar. 2018.
- FIOREZE, M.; SANTOS, E.; SCHMACHTENBERG, N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM**, Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, Santa Maria, v. 18, n. 1, Abr. 2014. Disponível em: <

<https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/10662/pdf>>. Acesso em: 30 de fev. 2018

FERREIRA, I. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgotos sanitário secundário**. 187. Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 2005. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/.../TESE.SHS.FERREIRA.16.12.2005.pdf>. Acesso em: 23 de abril 2018.

GUIMARÃES, B. de S. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para degradação de agrotóxicos em meio aquoso**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 2012. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/6224>>. Acesso em: 22 de abril 2018.

HERRMANN, J. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Journal Catalysis Today*, v. 53, p.115–129, 1999. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/Cat%20Tod53,%20115.pdf>>. Acesso em: 28 de fev. 2018.

HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLLUCI, F.; JONES, R. **Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water**. *Journal Hazardous Materials*, v. 92, p. 33-50, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00371-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00371-5)>. Acesso em: 04 de fev. 2018

HIRAKAWA, T.; NOSAKA, Y. **Properties of O₂-and OH formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions**. *Journal American Chemical Society, Langmuir*, v. 18, p. 3247-3254, abr. 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la015685a>>. Acesso em 03 de fev. 2018.

JANSON, O.; UNOSSON, S.; MARIA, E.; ENGQVIST, H.; WELCH, K. **Organic degradation potential of a TiO₂/H₂O₂/UV–vis system for dental applications**. *Journal of Dentistry*, v.67, p. 53-5, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.09.001>>. Acesso em: 18 de abr. 2018.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. **Remoção do Corante Azul de Metileno no Tratamento de Efluentes por Adsorção em Bagaço de Cana de Açúcar**. In: XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, - 37, São Carlos, 2015. Anais, São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, P. 1-10. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/remoo-do-corante-azul-de-metileno-no-tratamento-de-efluentes-por-adsoro-em-bagao-de-cana-de-acar20637>>. Acesso em: 24 de mar. 2018.

KASIRI, M.B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. **Degradation of acid blue 74 using fe-zsm5 zeolite as a heterogeneous photo-fenton catalyst**. *Journal Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 9–15, out. 2008.

KONSTANTINOU, I.; ALBANIS, T. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A**

review. Journal Catalysis B: Environmental, v. 49, abr. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>>. Acesso em: 25 de fev. 2018.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Revista Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1_78_13.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2018.

LEDAKOWICZ, Stanislaw; SOLECKA, Monika. **Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. Journal Water Research**, v. 33, p. 2511-2516, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498004941>>. Acesso em 23 de abr. 2018.

LIU, Wenjun; ANDREWS; S.A.; STEFAN M.I.; BOLTON J.R. **Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. Journal Water Research**, v. 37, p. 3697-3703, set. 2003. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12867337>>. Acesso em: 16 de mar. 2018.

MURUGAN, Karuppiah; RAO, Tata N.; GANDHI, Ashutosh S.; MURTY, B.S. **Effect of aggregation of methylene blue dye on TiO₂ surface in self-cleaning studies. Journal Catalysis Communications**, v.11, p. 518–521, fev. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736709004543KW>>. Acesso em: 27 de mar. 2018.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. **Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension. Journal Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 81, p. 439–457, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024803002642>>. Acesso em 18 de abr. 2018.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás– GO**. Tese (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012. Disponível em: <<http://www.ufmt.br/fageo/arquivos/22057371c056a9292aa75cbdf2a14b2a.pdf>>. Acesso em: 23 de mar. 2018.

OSCAR, et al. **Organic degradation potential of a TiO₂/H₂O₂/UV–vis system for dental applications. Journal of Dentistry**, v. 67, p. 53–57, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300571217302154KW>>. Acesso em: 23 de mar. 2018.

PASCOAL, S. de A. **Fotocatálise heterogênea no polimento de efluentes sintéticos de curtume: alternativa para minimizar impactos ambientais**. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/4559>>. Acesso em: 25 de abr. 2018.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry.** *Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, jan. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>>. Acesso em: 19 de mar. 2018.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; AZNI, I. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review.** *Journal Desalination*, v. 280, p. 1-13, 2011. Disponível em: <<http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201500090371>>. Acesso em: 12 de abr. de 2018.

SANTOS, A. **Argilas Montmorilonitas Naturais e Modificadas com Surfactante Aplicadas na Adsorção do Azul de Metileno e Pnitrofenol em solução aquosa.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010. Disponível em: <http://tede.unicentro.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=50>. Acesso em: 10 de abr. 2018.

SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. **Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas.** *Revista Scientia Plena*, v.8, p.1-9, 2012. Disponível em: <<https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/831/570>>. Acesso em: 16 de abr. 2018.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais.** Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br:8080/handle/tede/8790>>. Acesso em: 05 de mar. De 2018.

SOUZA, D.; MAI, D.T. **Caracterização físico-química do rejeito do tratamento de efluentes líquidos de indústrias têxteis.** *Dynamis*, Blumenau: Editora da Universidade Regional de Blumenau, v. 2(9), p. 7-14, 1994. Disponível em: <<http://proxy.furb.br/ojs/index.php/dynamis/index>>. Acesso em: 13 de mar. 2018.

SO, C.M.; CHENG, M.Y.; YU, J.C.; WONG, P.K. **Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation,** *Journal Chemosphere* v.46 (6), p. 905–912, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501001539>>. Acesso em 23 de mar. 2018.

SOUTSAS, Konstantinos et al. **Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes.** *Journal Desalination*, v. 250, p. 345-350, jan. 2010. Disponível em: < 10.1016/j.desal.2009.09.054 >. Acesso em 23 de mar. 2018.

TSENG, Dyi-Hwa; JUANG, Lain-Chuen; HUANG, Hsin-Hsu. **Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene**

in Aqueous Suspension. International Journal of Photoenergy, vol.9, 2012. Disponível em <<https://doi.org/10.1155/2012/328526>>. Acesso em 18 de abr. 2018.

VOHRA, M.S., DAVIS, A.P. Photocatalytic oxidation : the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.

WANG, Yongbing; HONG, Chia-swee. **Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions.** *Journal Water Research*, v.33, p. 2031-2036, 1999. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498004369>>. Acesso em 18 de abr. 2018.

WIEDMER, David et al. **Oxidative power of aqueous non-irradiated TiO₂-H₂O₂ suspensions: Methylene blue degradation and the role of reactive oxygen species.** *Journal Catalysis B: Environmental*, v. 198, out. 2016. Disponível em: <[0.1016/j.apcatb.2016.05.036](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.036)> acesso em: 17 de abr. 2018.