

Encontro anual de
INICIAÇÃO 
CIENTÍFICA DA UNESPAR

TRATAMENTO DE EFLUENTES COM UTILIZAÇÃO DE RADIAÇÃO SOLAR

Rita de Cassia Baiak (PIC, Fundação Araucária)
Unespar/Campus de União da Vitória, rita.baiak@yahoo.com
Elias da Costa (Orientador)
Unespar/Campus de União da Vitória, ecosta@unespar.edu.br

RESUMO: Na última década, várias técnicas catalíticas têm sido estudadas para resolver problemas de poluição ambiental utilizando radiação solar. Técnicas inovadoras, que impactem cada vez menos no meio ambiente são associadas aos Processos Oxidativos Avançados (POA's). Com os POA's busca-se a substituição de um catalisador mais agressivo por outro com menor agressividade propondo a utilização máxima dos recursos naturais para obtenção de energia. Como exemplo temos a fotocatalise heterogênea mediada sob radiação solar. A fotocatalise heterogênea é um método atrativo e eficiente para degradação de vários poluentes tóxicos ou não biodegradáveis comumente presentes em águas residuais domésticas ou industriais, devido a sua simplicidade e baixo custo. O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos vários tipos de semicondutores fotocatalíticos que estão sendo muito estudados. É amplamente aplicado em processos oxidativos, devido a sua grande habilidade como oxidante para a decomposição de poluentes orgânicos, a sua estabilidade química, alta durabilidade, não-toxicidade e baixo custo. Três diferentes tipos de nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas pelo próprio grupo de pesquisa, e foram denominadas: TiO_2/HCl , $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. Essas nanopartículas foram utilizadas em tratamentos fotocatalíticos sob radiação solar, visando a degradação do corante reativo azo Remazol Azul (QR-19), devido a sua alta solubilidade e difícil degradação. Após tratamento fotocatalítico, observou-se resultados muito significativos e promissores. Com a utilização das nanopartículas de TiO_2/HCl , em apenas 5 minutos de tratamento assistido por radiação solar, 90,9% do corante modelo havia sido degradado, resultado formidável para a degradação de um corante reativo azo. Já as nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$, testadas no mesmo intervalo de tratamento, degradaram 72,9% do corante, enquanto as nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ degradaram 33,6%. Observou-se que todas as nanopartículas sintetizadas demonstraram uma eficácia muito alta em relação às nanopartículas comerciais P-25 (TiO_2 – Evonik), que degradaram apenas 0,9% do efluente no mesmo período de estudo em condições similares de reação, justificando a continuidade dos estudos do emprego de energias limpas, como a radiação solar, para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes. Nanopartículas. Radiação Solar.

INTRODUÇÃO

Hoje em dia, um dos grandes desafios mundiais é o crescimento desmedido da população, o que força as grandes indústrias a aumentarem a produção para que a demanda seja atendida. Esse aumento de produção somado com o mal uso de recursos naturais, a falta de consciência ambiental e de uma legislação eficiente resultaram nos diversos problemas ambientais que vemos hoje em dia.

Nesse contexto a poluição de águas naturais é, sem dúvida, um dos grandes problemas da sociedade sendo que o uso extensivo de corantes em diferentes áreas industriais como: têxtil, couro, farmacêutica, pintura, plásticos, cosméticos e alimentos favorece esse processo. (HE, 2008, p. 204)

Felizmente, nos últimos anos a fiscalização tem se tornado mais rígida e a conscientização

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

ambiental tem crescido, resultando em empresas cada vez mais preocupadas em buscar tratamentos para os resíduos gerados. Os tratamentos de poluentes orgânicos geram um grande desafio, já que alguns métodos se mostram ineficientes para essa finalidade e o custo destes geralmente é elevado. (TERAN, 2014, p. 3317) Dentre as indústrias que contribuem para a poluição do meio ambiente, destacam-se as indústrias têxteis que, devido ao seu elevado consumo de água e baixo aproveitamento de insumos, geram grande volume de efluentes com elevada carga orgânica e forte coloração. Um dos maiores problemas dos efluentes dessa natureza é a presença de corantes que não são degradados nos convencionais sistemas de tratamento. (RIBEIRO, 2011, p. 2-4)

No aspecto ambiental, além da remoção de coloração, deve-se garantir que os subprodutos gerados na degradação destes corantes não sejam mais tóxicos que os compostos de partida. Muitos corantes usados podem conter grupamentos químicos que são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, ou teratogênicos para várias espécies da biota aquática (SONG, 2008, p. 204), além é claro dos prejuízos causados nos seres humanos devido à contaminação das águas utilizada para abastecimento das cidades e recreação. (CARNEIRO, 2010, p. 694)

Corantes:

Os corantes são moléculas orgânicas complexas, utilizadas no tingimento de fibras de tecidos. São moléculas que possuem, em geral, dois componentes principais: o cromóforo, que é o grupo funcional que promove a cor, e o grupo que proporciona a ligação do corante à fibra do tecido. Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura molecular ou de acordo com a maneira com a qual se fixa no tecido. (TORRES, 2013, p. 12)

Cerca de 50.000 toneladas de corantes têxteis são descarregados no ambiente anualmente após processos de tingimento. Eles constituem o indicador mais visível da poluição da água, como alguns corantes são visíveis a concentrações tão baixas quanto $0,005 \text{ mg L}^{-1}$. (SINGH et al. 2015, p. 21)

Corantes sintéticos exibem considerável diversidade estrutural (COSTA, 2011, p. 24). Os azo corantes utilizados em operações de tingimento têxtil são, de uma maneira geral, contaminantes de alto impacto ambiental. Em geral, essas moléculas não podem ser biodegradadas por meio de processos biológicos convencionais de tratamento sendo necessários métodos mais efetivos para o tratamento de efluentes têxteis (LIMA, 2014, p. 22). Segundo Bezzera (2014, p. 2), são insolúveis em água e tem um método de tingimento celulósico com alta resistência contra a luz e a umidade, tendo um alto padrão e fixação.

POA's:

Técnicas inovadoras, que impactem cada vez menos o meio ambiente são associadas aos Processos Oxidativos Avançados (POA's), como a substituição de um catalisador mais agressivo por

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

outro com menor agressividade, além de propor a utilização ao máximo dos recursos naturais para obtenção de energia, como por exemplo, fotocatalise heterogênea utilizando a luz solar. (OLIVEIRA, 2014, p. 2)

Entre os recentes processos de tratamento de poluentes, os POA's vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante. Devido à hidroxila ser tão reativa, eles reagem com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização. Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. (NOGUEIRA, 1998, p. 69)

A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo onde o contaminante é degradado através de reações químicas, (SHON, 2005, p. 2449; CHIARELLO, 2008, p. 332) onde têm-se as formações de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água, também são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações. (HE, 2008, p. 337)

Podemos subdividir os POA's em duas categorias, os processos homogêneos e os heterogêneos. Nos processos homogêneos podemos citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton), entre outros, e nos processos heterogêneos, temos o exemplo de processos utilizando semi-condutores como dióxido de titânio. (NOGUEIRA, 1998, p. 69)

Nos últimos anos, o processo fotocatalítico, tem sido bastante utilizado no tratamento de efluentes domésticos e industriais. A degradação fotocatalítica é conseguida com auxílio de um fotocatalisador (um semicondutor). (LIMA, 2014, p. 22)

Fotocatálise Heterogênea:

Na última década, várias técnicas catalíticas têm sido estudados para resolver o problema ambiental de poluição usando iluminação de luz solar ou a artificial. Fotocatálise heterogênea é um método atraente e altamente eficiente para a degradação de materiais tóxicos e não-biodegradáveis, poluentes ambientais comumente presentes em águas residuais domésticas ou industriais. (SEYGHALI, 2015, p. 1,2)

Recentemente, a fotocatalise tem sido amplamente estudada como um eficiente método para a obtenção de um alto grau de degradação de corantes. O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais estudado. Isso se deve principalmente, à sua alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxidez. (COLPINI, 2006, p. 2)

Consiste num processo onde uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são capazes de catalisar reações químicas (equação 1 e Figura 2). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semiconductor (equação 2), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. (FIOREZE, 2014, p. 85)

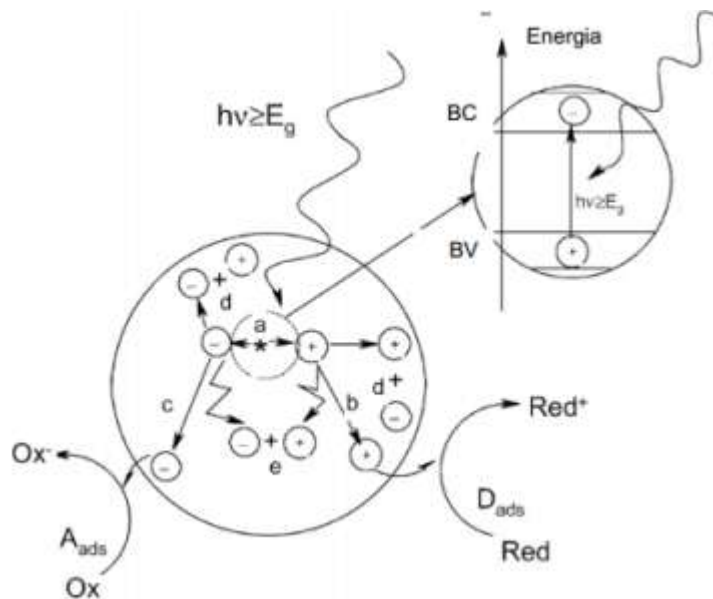
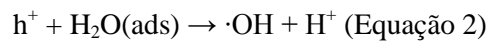


Figura 1 – Principais processos ocorridos na partícula do semiconductor quando fotoexcitado: a) geração do par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$; b) oxidação do doador (D); c) redução do receptor (A); d) recombinação do par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ fotogerados na superfície e no cerne da partícula, respectivamente. (FIOREZE, 2014, p. 85)

A oxidação de compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar. A predominância de uma ou de outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como de sua recalcitrância. (SCHNEIDER, 2014, p. 2)

Para um acréscimo na reação de degradação, pode-se adicionar O_2 dissolvido ao reator, que atua como receptor de elétrons gerando H_2O_2 e impede a renovação do par elétron-lacuna, fator limitante nas reações de fotocatalise heterogênea. Os catalisadores mais comuns utilizados são: TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS e o SiO_2 . (CUNHA, 2013, p. 9; DAVIS, 2013, p. 151)

O fenômeno da adsorção também é um fator determinante na fotocatalise heterogênea, pois é necessário que as substâncias a serem tratadas estejam adsorvidas à superfície do fotocatalisador. Por isso a degradação do corante é também influenciada pela quantidade do fotocatalisador e agregação

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

das partículas do mesmo em quantidades elevadas. De modo geral a degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do fotocatalisador. O aumento da quantidade de fotocatalisador aumenta o número de sítios ativos na superfície do mesmo, causando assim, um aumento do número de radicais $\cdot\text{OH}$ que podem participar em tempo real da descoloração da solução corante. Porém acima de certo limite da concentração do fotocatalisador, a solução torna-se turva bloqueando a radiação UV necessária para que a reação possa acontecer e conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação diminui. (LIMA, 2014, p. 23)

A fotocatalise heterogênea apresenta uma série de vantagens: mineraliza o poluente e não somente o transferem de fase; muito utilizada para compostos refratários transformando-os em biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final. Os POA's, em associação com processos biológicos convencionais podem resultar em economia e eficiência no tratamento de efluentes com vistas a sua reutilização. (TERAN, 2014, p. 3318)

Portanto, os objetivos desse trabalho foram os estudos da utilização dos POA's na realização de testes de adsorção, fotólise e degradação de poluentes com aplicação de nanomateriais para o tratamento das águas, visando finalmente o entendimento de que os recursos hídricos são recursos naturais não renováveis e devem ser preservados com o uso racional da água, tanto na vida diária quanto na industrial, como forma de desenvolvimento sustentável.

METODOLOGIA

Nanopartículas de TiO_2

Três amostras obtidas conforme descrito por Schnitzler e col.(2003) foram produzidas pelo próprio grupo de pesquisa e denominadas: TiO_2/HCl , $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, reservadas em pequenos porta amostras, inclusos em pote de vidro hermético sobre sílica gel, para não adquirirem umidade do meio. Para efeito comparativo, utilizou-se também a partícula de TiO_2 comercial (P25 – Evonik), amplamente utilizada em trabalhos fotocatalíticos descritos na literatura(BOUHENT et al. 2014; ZHU et al. 2015; ZHANG et al. 2015), apresentando resultados bastante significativos quanto a degradação de substratos.

Tratamento fotocatalítico via radiação artificial

Primeiramente foi realizada a escolha do corante menos fotossensível para emprego nos estudos de adsorção e degradação fotocatalítica, através de ensaios realizados sem a presença do catalisador (apenas com o corante em água sob agitação). em um reator fotoquímico convencional de bancada com 200 mL de capacidade, sob luz artificial (fotólise). As radiações UV-A e UV-B foram proporcionadas por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 Watts, inserida na solução com auxílio

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

de um bulbo de quartzo.

Neste reator, amostras de 125 mL de substrato (solução aquosa de azul QR-19 com concentração de 25 mg L^{-1}), foram adicionadas a 25 mg de catalisador (TiO_2/HCl , $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e TiO_2 comercial - Evonik) e submetidas a 30 min de adsorção (na ausência de radiação), com amostragem em intervalos de 10 min. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento fotocatalítico por mais 60 min, com adições nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 min. As amostras com TiO_2/HCl , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e TiO_2 comercial - Evonik foram coletadas, filtradas em membrana de acetato de celulose de 45 micrômetros. A amostra com $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ foi coletada e filtrada em membrana de acetato de celulose de 22 micrômetros.

Tratamento fotocatalítico via radiação solar

Para os estudos assistidos por radiação solar os procedimentos foram bem parecidos. Foi utilizado um reator de bancada com capacidade para 200 mL equipado com agitação magnética e com abertura superior. A radiação solar foi concentrada por um coletor solar parabólico revestido por alumínio.

Neste reator, foram adicionadas amostras de 125 mL de azul QR-19 na concentração de 25 ppm, em seguida 25 mg de catalisador. O sistema foi deixado sob agitação constante. Os estudos foram realizados entre os meses de março a junho, preferencialmente em dias claros. As amostras foram submetidas a 30 min de adsorção (na ausência de radiação), com amostragem em intervalos de 10 min. Posteriormente, os ensaios foram realizados todos entre 11 e 15 horas. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 min. As amostras com TiO_2/HCl , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e TiO_2 comercial - Evonik foram coletadas, filtradas em membrana de acetato de celulose de 45 micrometros. A amostra com $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ foi coletada e filtrada em membrana de acetato de celulose de 22 micrometros. A intensidade da radiação UV-A foi medida com auxílio de um radiômetro (medidor de luz ultravioleta com sonda foto sensora MRU-201).

Espectroscopia UV-VIS

Todas as amostras foram submetidas á análise em um espectrofotômetro GEHAKA UV-360G em modo absorbância, na região de 190-720 nm, para obtenção dos espectros UV-VIS. Utilizou-se para as análises cubetas de quartzo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos foram feitos com o corante azul QR-19, um corante antraquinona bastante resistente à fotólise, feita antes dos trabalhos começarem para afirmar sua mínima fotossensibilidade. Trabalhou-se com concentração bem alta do corante (25 mg L^{-1}), em relação aos efluentes reais, visando melhor avaliação da eficiência dos catalisadores.

Adsorção

A adsorção é um processo fundamental, pois aproxima o substrato a ser degradado com a superfície do catalisador, otimizando o processo de degradação. Os resultados de adsorção (190-720 nm) do corante QR-19 para todos os fotocatalisadores estão ilustradas na Figura 2. Para uma melhor visualização das reduções de área, demonstra-se no gráfico a relação A/A_0 , ou seja, a área no tempo determinado em relação à área inicial obtida no tempo zero.

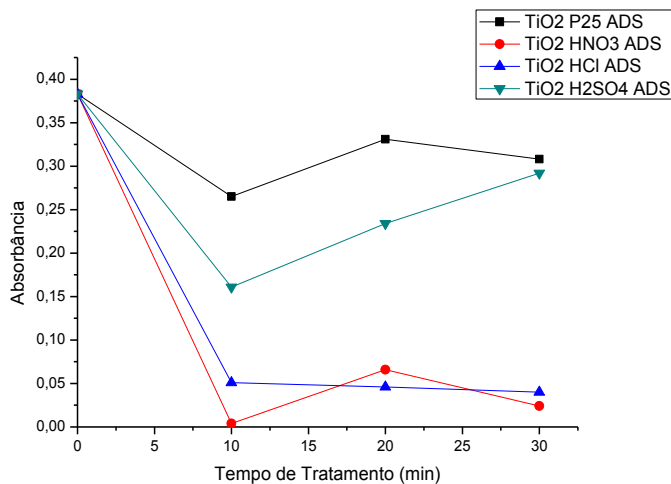


Figura 2 – Controle espectrofotométrico das adsorções do corante modelo com todas as nanopartículas.

Um resultado notável que pode ser observado nesse gráfico é a alta adsorção (tratamento sem a assistência de radiação) que todas as partículas sintetizadas apresentam, já que adsorveram em menos de 30 minutos uma grande porcentagem, provavelmente devido à alta área superficial causada pelo tamanho pequeno das nanopartículas.

Tratamento fotocatalítico via radiação artificial:

Após os 30 minutos de adsorção, cada amostra foi tratada com assistência de radiação artificial, no reator de bancada em uma caixa, e o resultado para a degradação do corante na parte do cromóforo (480-720 nm) pode ser observada na Figura 3.

Pela figura 3, se observa novamente a alta eficiência das partículas TiO₂/HCl e a de TiO₂/HNO₃, sendo a taxa de degradação, respectivamente 90% e 72,9% em somente cinco minutos de tratamento, enquanto que o TiO₂ comercial, nesse mesmo tempo de tratamento degradou somente 23% do cromóforo. A partir dos dados da Tabela 1, é possível observar que após os 60 minutos de tratamento, as amostras que se mostraram mais eficientes foram as de HNO₃ e HCl que apresentaram uma degradação da cor muito alta.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

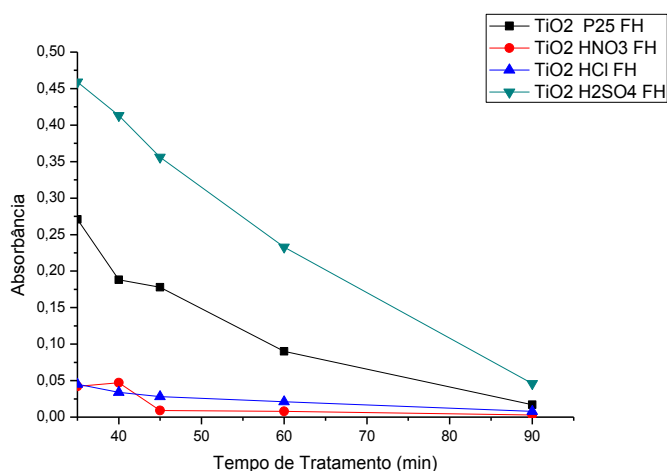


Figura 3 – Degradação sob radiação artificial do corante Remazol azul QR-19 com diferentes amostras de TiO₂ comparadas ao P-25.

Tabela 1 – Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do corante remazol azul QR-19 sob luz artificial a partir dos fotocatalisadores sintetizados comparados ao P-25 na região do cromóforo, e valores da constante de velocidade (K_a) para a reação assumida como sendo de primeira ordem.

Amostra	Adsorção	Degradação 30 minutos	Degradação 60 minutos	K_a (min^{-1})
TiO ₂ – P25	23,4%	23,4%	44,3%	0,0494
TiO ₂ /HCl	97,6%	94,5%	97,9%	0,0297
TiO ₂ /HNO ₃	94,0%	98,7%	98,9%	0,0470
TiO ₂ /H ₂ SO ₄	00,6%	52,9%	90,7%	0,0421

Tratamento fotocatalítico via radiação solar:

Por último, foi feito o tratamento com radiação solar após os 30 minutos de adsorção, em um reator solar de bancada, e o resultado para a degradação do corante na parte do cromóforo (480-720 nm) pode ser observada na Figura 4.

Por esse gráfico se observa novamente a alta eficiência das partículas TiO₂/HNO₃ e a de TiO₂/HCl, sendo a taxa de degradação, respectivamente 94% e 95% em somente cinco minutos de tratamento, enquanto que o TiO₂ comercial, nesse mesmo tempo de tratamento degradou somente 14% do cromóforo. A partir dos dados da Tabela 2, é possível observar que após os 60 minutos de tratamento, as amostras que se mostraram mais eficientes foram as de HNO₃ e HCl que novamente demonstraram uma alta taxa de degradação ao termino do tratamento.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

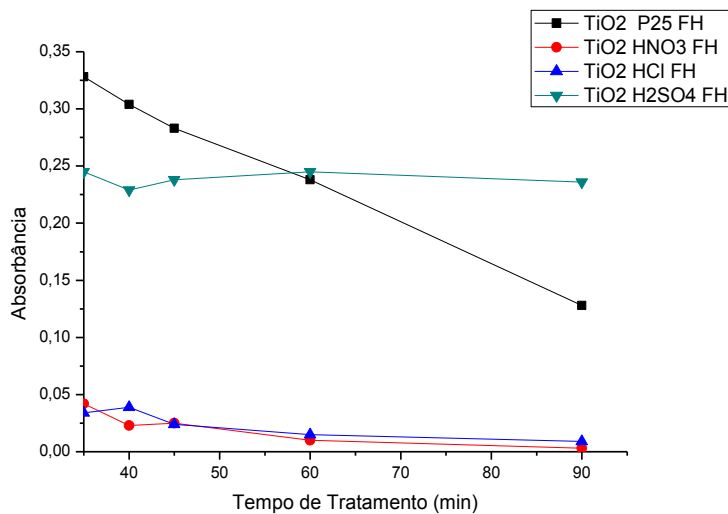


Figura 4 - Degradação sob radiação solar do corante Remazol azul QR-19 com diferentes amostras de TiO₂ comparadas ao P-25.

Na tabela abaixo estão os dados médios dos valores de adsorção e degradação para cada partícula sintetizada, além do valor da cinética de reação, para melhor observação da partícula com cinética mais alta.

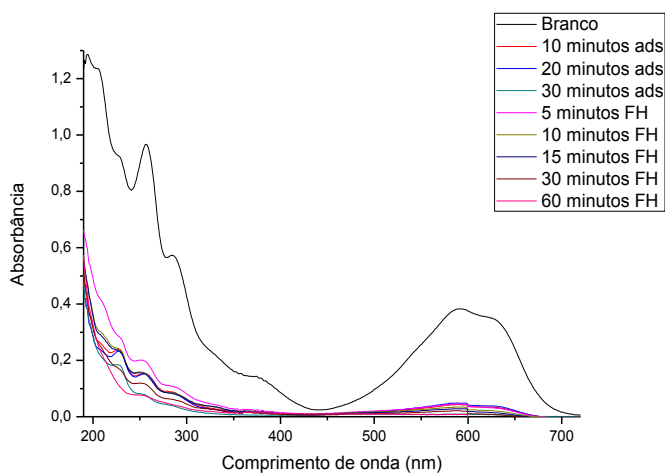
Tabela 2 – Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do corante remazol azul QR-19 sob luz solar a partir dos fotocatalisadores sintetizados comparados ao P-25 na região do cromóforo, e valores da constante de velocidade (K_a) para a reação assumida como sendo de primeira ordem.

Amostra	Adsorção	Degradação 30 minutos	Degradação 60 minutos	K_a (min^{-1})
TiO ₂ – P25	23,4%	37,8%	66,5%	0,0169
TiO ₂ /HCl	97,6%	97,9%	98,7%	0,0261
TiO ₂ /HNO ₃	94,0%	98,6%	99,5%	0,0459
TiO ₂ /H ₂ SO ₄	00,6%	36,0%	38,3%	0,00007

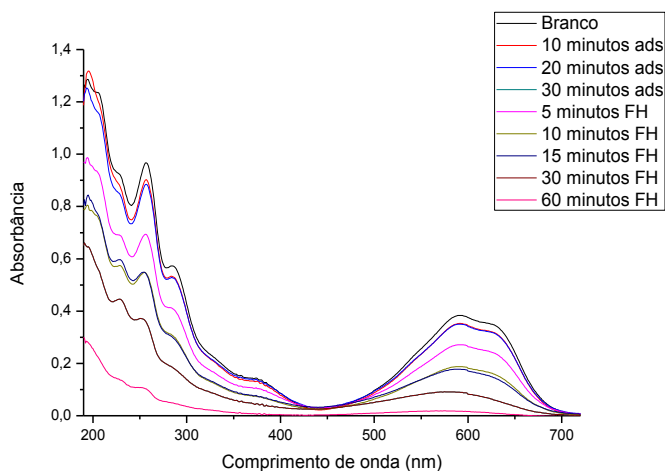
Degradação total do corante:

Apesar das hidroxilas formadas pela fotocatalise heterogênea atacarem primeiramente as ligações N=N e C-N, alterando significativamente a estrutura do corante e quebrando o grupo azo, o que resulta na descoloração da solução. Existem grupos aromáticos agregados ao corante, que demoram um pouco mais para serem quebrados, devido à formação de vários ácidos carboxílicos no processo, a mineralização desses compostos ocorre (TREVISANI 2013, p. 32), como pode ser observado na Figura 5, tratamento feito com radiação artificial.

Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar



A



B

Figura 5 – Controle espectrofotométrico de adsorção e degradação sob radiação artificial do corante QR-19 utilizando o TiO_2/HCl como catalisador (A) e utilizando P-25 comercial como catalisador (B).

Esses gráficos apenas confirmam a alta eficiência dos catalisadores sintetizados em relação ao catalisador comercial.

Com a radiação solar, os resultados foram ainda melhores, como mostrado na Figura 6 abaixo. Esses gráficos só confirmam os resultados superiores da partícula de TiO_2/HCl em relação ao P-25, sendo que novamente, a cinética de reação do TiO_2/HCl foi maior que o P-25.

Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar

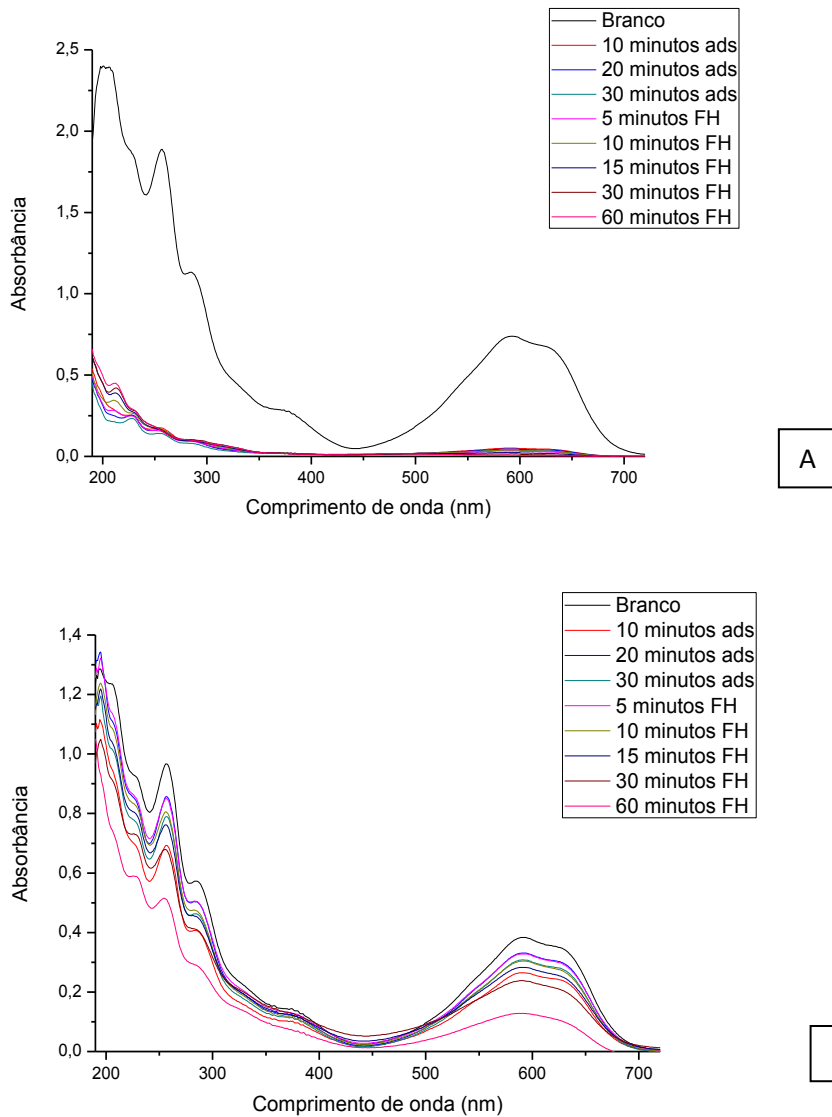


Figura 6 - Controle espectrofotométrico de adsorção e degradação sob radiação artificial do corante QR-19 utilizando o TiO_2/HCl como catalisador (A) e utilizando P-25 comercial como catalisador (B).

Medidas da radiação:

A medida de radiação foi feita com um aparelho radiômetro, que mostrou que na lâmpada da caixa a radiação oscilava entre 500 e 540 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para todos os tratamentos realizados. As demais medidas de radiação estão descritas na tabela 3, para melhor visualização. Os tratamentos com cada partícula ocorreram sempre em horários parecidos e, portanto, os valores listados abaixo são as médias.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

Tabela 3 – medidas médias de radiação nos dias de tratamento para todas as partículas sintetizadas em comparação com o P-25.

Amostra	Horário de tratamento	Radiação (microWatts/cm ²)
TiO ₂ – P25	14h08 – 15h08	158
TiO ₂ /HCl	14h12 – 15h12	120
TiO ₂ /HNO ₃	15h15 – 16h15	530
TiO ₂ /H ₂ SO ₄	14h29 – 15h29	840

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos desenvolvidos durante a execução desse trabalho permitem concluir que as nanopartículas de TiO₂/HCl desenvolvidas pelo grupo de pesquisa são mais eficientes em relação a todas as outras amostras estudadas inclusive em relação ao dióxido de titânio comercial (TiO₂-P25), utilizado comumente em tratamentos fotocatalíticos mundo afora.

Comparando-se as nanopartículas de TiO₂ sintetizadas com as nanopartículas de TiO₂-P25 comercial, observa-se que as amostras produzidas são bem diferentes. O tamanho reduzido das nanopartículas sintetizadas em relação à amostra comercial acabou acarretando resultados de adsorção e degradação fotocatalítica muito superiores em relação à amostra comercial, tanto nos ensaios de adsorção no escuro quanto sob radiação artificial quanto sob radiação solar.

Após o término das reações, notou-se que todas as amostras coletadas decantavam facilmente nas soluções, fato que facilita o reaproveitamento do catalisador para reuso posterior, possibilitando estudos para usos deste processo em escala industrial. O uso das nanopartículas de TiO₂ se mostrou muito eficiente para a degradação do corante modelo Remazol azul QR-19, com rápida adsorção e degradação principalmente na região do cromóforo, bem como dos demais compostos aromáticos presentes no corante, tanto em radiação artificial quando em radiação solar.

A degradação de corante reativo na região do cromóforo é um resultado bastante satisfatório, pois efluentes coloridos acabam acarretando o crescimento de algas e subsequente morte de qualquer outra forma de vida existente nos rios ou lagos onde esses resíduos são depositados.

O fato dos resultados obtidos através das degradações solares serem superiores aos resultados das conseguidos através das degradações com radiação artificial também demonstra a viabilidade de otimização do processo de degradação fotocatalítica de poluentes utilizando energia limpa (solar), preservando os recursos naturais de maneira sustentável e diminuindo os custos envolvidos no processo.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

REFERÊNCIAS

- BEZZERRA, R. N., et al. Influência da Vaporização em Estampas Efetuadas com o Corante C.I. Reactive Blue 160. 2º Congresso Científico Têxtil e de Moda. São Paulo, 2014.
- CARNEIRO, P. A., et al. "Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes." **Journal of Hazardous Materials**. São Paulo v. 174: p.694-699, 2010.
- CHIARELLO, G. L., et al. "Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂." Milão. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 84: p.332-339, 2008.
- COLPINI, L. M. S., et al. "Titânia comercial na descoloração fotocatalítica de corante proveniente da indústria têxtil." **Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá**, Maringá. v. 28(1): p. 1-4., 2006.
- COSTA, E. D. Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C. Setor de Ciências Exatas. Curitiba, Universidade Estadual do Paraná. **Tese de Doutorado**: p. 135, 2011.
- CUNHA, B. M., et al. Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores à Base de Titânia para Degradação de Antibióticos. Porto Alegre, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. **Dissertação de Mestrado**: p. 118, 2013.
- DAVIS, et al. "Aplicação da Fotocatálise Heterogênea com ZnO na Degradação do Antibiótico Tetraciclina" **Anais III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência**. Paraná: p.150-155, 2013.
- FIOREZE, M. S., et al. "Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental." **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**. Rio Grande do Sul. v. 18(1): p. 79-91, 2014.
- HE, Z., et al. "Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism." **Separation and Purification Technology**. Hangzhou. v. 62: p.376-381, 2008.
- LIMA, G. G. C., et al. "Estudo Comparativo da Aplicação de Nanopartículas de TiO₂ e ZnO na Descoloração Fotocatalítica de uma Solução de Corante Empregando Radiação UV Artificial" **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Paraíba. v. 9: p. 22-27, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, Wilson F. "A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental." **Química Nova**. São Paulo. v. 21(8): p. 69-72, 1998.
- OLIVEIRA, A. P. M. d. S., Alexandre. "Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno." **Revista de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística** São Paulo. v. 4(2), 2014.
- RIBEIRO, K. Imobilização e Íons Férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos. Guarapuava, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro. **Tese de Mestrado**: p.116, 2011.
- SAHEL, K., et al. "Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays." **Applied Clay Science**. Villeurbanne Cedex. v. 95: p. 205-210, 2014.
- SCHNEIDER, M. F. R., et al. "Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂." **Química Nova**. Rio de Janeiro. v. 19(1), 2014.
- SCHNITZLER, D. C., et al. "Preparation and Characterization of Novel Hybrid Materials Formed from (Ti,Sn)O₂ Nanoparticles and Polyaniline." **Chemistry of Materials**. Curitiba. v. 15(24): p.4658-4665., 2015.
- SEYGHALI, B., et al. "Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles synthesized in presence of ammonium hexafluorosilicate." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Rasht. v.a ser publicado, 2015
- SHON, H. K., et al. "Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter." **Water Research**. Broadway. v. 39: p.2549-2558, 2005.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

- SINGH, et al. "Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes " A review." **International Biodeterioration & Biodegradation**. Faizabad. v.104(0): p. 21-31, 2015.
- SONG, S., et al. "Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation." **Journal of Hazardous Materials** Hangzhou. v. 152: p.204-210, 2008.
- TERAN, F. "Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro." **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM**. Goiás. v.14(3): p.3316-3325, 2014.
- TORRES, M. A. et al. "Avaliação da Degradação de Corante Têxtil Por Processos Fenton e Foto-Fenton" Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Curitiba, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. **Trabalho de Conclusão de Curso**: p. 64, 2013.
- TREVISANI, L. F. Estudo da Síntese, Caracterização e Desempenho de Fotocatalisadores de Nb₂O₅. Departamento de Química e Biologia. **Trabalho de Conclusão de Curso**, 2013.
- WANG, et al. "Degradation of organic dyes by P25-reduced graphene oxide: Influence of inorganic salts and surfactants." **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. a ser publicado, 2015
- ZHANG, et al. "Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry." **Chemical Engineering Journal**. Beijing. v. a ser publicado, 2015.