

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA POR FOTOCATÁLISE

SANDRO PAIVA SOUSA

GOIÂNIA
2016

Sandro Paiva Sousa

DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA POR FOTOCATÁLISE

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade
Federal de Goiás para aprovação na disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso 2.
Orientador: Francisco Javier Cuba Teran

GOIÂNIA
2016

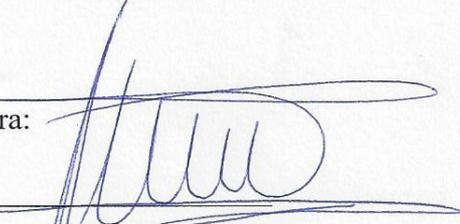
SANDRO PAIVA SOUSA

DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA POR FOTOCATÁLISE

Monografia apresentada no Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Graduação
em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás.

Aprovado em: 29 / 02 / 2016 .

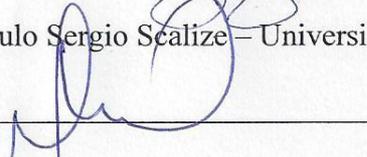
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran – Universidade Federal de Goiás (Orientador)

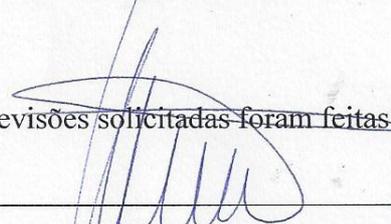


Prof. Dr. Paulo Sergio Scalize – Universidade Federal de Goiás



Prof. Dr. Renata Medici Frayne Cuba – Universidade Federal de Goiás

Atesto que as revisões solicitadas foram feitas:



Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran (orientador)

Em: 03 / 03 / 16

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e principalmente à minha família, meus pais, Silvério e Marileda por me apoiarem em toda minha graduação e me ajudarem de todos os modos possíveis, por me ajudarem até mesmo na confecção dos reatores utilizados neste trabalho, e à minha avó, Lêda, por sempre estar preocupada e prestativa a ajudar.

Ao meu orientador Francisco Teran (Paco) por sua orientação e paciência mediante todo o tempo estimado durante este trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento, Guilherme e Nayara, por sempre me auxiliarem com toda paciência do mundo.

Ao mestrando Ricardo, por ajudar com dicas e conselhos a respeito do procedimento experimental.

À minha namorada, Ana Carolina, por toda sua paciência e conversas nos momentos em que algumas coisas não obtinham os resultados esperados.

“Anything that can go wrong, will go wrong”

Murphy's Law

RESUMO

Um dos problemas ambientais mais recorrentes nos últimos anos trata-se da contaminação de recursos hídricos por efluentes indústrias, os quais apresentam diversos poluentes com estruturas variadas que os tratamentos convencionais não apresentam eficiência para sua remoção. Neste contexto insere-se uma variedade de corantes, utilizados por indústrias de diferentes segmentos, como por exemplo o corante tartrazina, o qual apesar de bastante utilizado apresenta relatos de, em altas concentrações ingeridas diariamente, causar reações alérgicas, danos ao sistema respiratório e órgãos como o estômago. Um dos tratamentos mais estudados para a remoção desses corantes vem a ser os processos oxidativos avançados, os quais se baseiam na liberação do radical hidroxila, o qual vem a ser um forte oxidante. Dentre os processos mais estudados se encontram a fotocatalise com peróxido de hidrogênio ou com dióxido de titânio, os quais atuam como catalisadores da reação. O objetivo deste trabalho foi investigar o processo de degradação do corante tartrazina por fotocatalise, utilizando-se peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio como catalisador, bem como averiguar o efeito da concentração do peróxido, da presença de oxigênio para o dióxido de titânio, da adsorção do corante sobre o dióxido, e suas determinadas ordens e cinéticas de reação. Para a realização de experimento foi utilizado um reator fotocatalítico com duas lâmpadas germicidas de 15 W de potência, como fonte de radiação UV, inseridas em tubo PVC por onde a solução era bombeada. O reator foi operado em bateladas e as amostras foram analisadas por espectrofotometria em comprimento de onda determinado por varredura da solução. O procedimento, operando por duas horas, obteve resultados eficientes para a remoção de cor da solução, tendo a fotocatalise apresentado remoção de 72%, a fotocatalise com peróxido de hidrogênio, 100%, e a fotocatalise com dióxido de titânio, 82%. O aumento da concentração de peróxido mostrou-se favorável ao aumento da eficiência de degradação. Do mesmo modo mostrou-se a presença de oxigênio, como um aceptor de elétrons para o dióxido de titânio. O processo demonstrou não sofrer forte interferência por adsorção do corante sobre o semicondutor. As ordens de reações encontradas para os experimentos foram de 0 e 1. A fotocatalise demonstrou-se eficiente para a degradação do corante.

PALAVRAS CHAVE: Tartrazina. Fotocatalise. Peróxido de hidrogênio. Dióxido de titânio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do tartrazina (OANCEA; MELTZER, 2013).	17
Figura 2 – Associação do POA para tratamento de esgoto (PERA-TITUS et al., 2003). Modificado pelo autor.	20
Figura 3 – Representação esquemática do fluxo do reator.	26
Figura 4 – Foto de reator	27
Figura 5 – Acondicionamento das amostras.....	28
Figura 6 – Varredura no UV/Vis da solução de tartrazina 30 mg.L ⁻¹ . Gráfico: absorvância x comprimento de onda (nm).....	29
Figura 7 – Curva de calibração das soluções com corante tartrazina. Gráfico: absorvância x concentração (mg.L ⁻¹).....	29
Figura 8 – Degradação da tartrazina por fotólise, onde A ₀ é a absorvância da tartrazina em t = 0 minutos; A é a absorvância da tartrazina em diferentes tempos de irradiação (t = 15-120 minutos). Gráfico: A/A ₀ x Tempo (min).	33
Figura 9 – Efeito de diferentes concentrações de H ₂ O ₂ na degradação da tartrazina por fotocatalise homogênea.	34
Figura 10 – Degradação da tartrazina por fotocatalise heterogênea utilizando TiO ₂ , sem injeção de O ₂ (▲) e com injeção de O ₂ (●). Gráfico: A/A ₀ x Tempo (min).	35
Figura 11 – Cinética de adsorção	36
Figura 12 – Isoterma de adsorção tartrazina sobre o TiO ₂	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns oxidantes (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). Modificado pelo autor.	18
Tabela 2 – Fases de operação do reator.	27
Tabela 3 – Constante cinética e ordem de reação para cada fase de operação do reator.	37

LISTA DE SÍMBOLOS

ABQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POA	Processo Oxidativo Avançado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
UV	Ultravioleta
Ppm	Partes por milhão
Ppb	Partes por bilhão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. JUSTIFICATIVA	15
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1. CORANTES	16
4.1.1. Tartrazina	17
4.1.2. Contaminação por corantes.....	17
4.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	18
4.3. FOTÓLISE.....	20
4.4. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA COM H₂O₂	21
4.5. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂.....	22
4.5.1. Adsorção em TiO₂.....	24
5. MATERIAL E MÉTODOS	26
5.1. DEGRADAÇÃO DO CORANTE	26
5.2. ESTUDO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES.....	30
5.3. TESTE DE ADSORÇÃO DA TARTRAZINA SOBRE O TiO₂	30
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1. FOTÓLISE.....	32
6.2. FOTOCATALÍSE COM H₂O₂/UV	33
6.3. FOTOCATÁLISE COM TiO₂/UV E TiO₂/UV/O₂	34
6.4. EFEITO DA ADSORÇÃO DO TARTRAZINA SOBRE O TiO₂.....	35
6.5. CINÉTICA DAS REAÇÕES.....	37

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	39
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

A própria natureza, ao longo do ciclo da água se responsabiliza, de certo modo, pelo tratamento da água, entretanto o crescimento da atividade industrial aliado a outras atividades nos últimos anos fez com que em vários casos este sistema natural se tornasse supersaturado. A incorporação de novas tecnologias a processos industriais vêm elevando e diversificando cada vez mais a introdução de matéria e energia ao meio ambiente. Os corpos hídricos utilizados como fonte de captação de água acabam sendo também submetidos à disposição de efluentes industriais, caracterizada como uma das principais fontes de poluição desse recurso natural.

As indústrias alimentícia, têxtil e farmacêutica contam com uma grande taxa no uso de corantes, dos quais grande parte são lançados ao meio ambiente, seja na sua produção ou aplicação. Efluentes com alta taxa de corantes já demonstraram interferir nos processos de fotossíntese de sistemas aquáticos, podendo ainda serem tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (KUNZ et al., 2002; MECHICHI et al., 2006).

A fim de eliminar uma série de riscos à saúde humana, por meio de contaminação dos recursos hídricos com efluentes industriais, foram criadas legislações como a Resolução CONAMA Nº 357/2005 a qual dispõe sobre a classificação de corpos de água, diretrizes gerais para o enquadramento e condições e padrões de qualidade das águas e a Resolução CONAMA Nº 430/2011 a qual complementa a CONAMA 357/2015 dispondo sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e sobre as diretrizes para gestão de efluentes.

A imposição de padrões de lançamento levou as indústrias a implementarem tecnologias nos tratamentos de seus efluentes para se adequarem aos padrões de lançamento. Segundo Giordano (2004), o primeiro passo deve ser a revisão do processo produtivo buscando-se diminuir as perdas, sejam elas de produtos, matérias primas, vazamentos e/ou desperdício de energia, de modo que para tal, seja analisada a atualidade do processo, bem como sua manutenção.

A partir do momento em que o processo já foi otimizado, resta buscar formas de tratamento dos efluentes. Estes se dividem em biológicos, físicos e químicos, tal que a escolha do método a ser usado ficará prioritariamente em função do tipo de efluente a ser tratado e a eficiência que se busca. De modo geral, busca-se por uma tecnologia que além de reduzir as formas

contaminantes não gere mais resíduos a serem retirados em processos posteriores (FREIRE, et al., 2000).

Dentre os tratamentos estudados para efluentes industriais, alguns dos mais promissores atualmente são os denominados de Processos Oxidativos Avançados (POAs). A ideia é fundamentada com base na liberação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual além de ser altamente reativo, é um forte oxidante, não seletivo, e tem como o objetivo reduzir o composto contaminante a uma molécula simples, ou até mesmo mineralizá-lo (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

Vários são os estudos nos processos de liberação do radical hidroxila, sendo os mais comuns: fotólise, fotocatalise, e as oxidações, sejam com peróxido de hidrogênio ou ozônio, sendo que é ainda também estudada a combinação desses processos (BRITTO; RANGEL, 2008).

A oxidação por meio da associação entre ultravioleta com peróxido ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) vem a ser uma das mais usadas, até mesmo por algumas de suas vantagens quando comparada com outras formas de tratamento: fácil e barata aquisição comercial do agente oxidante, estabilidade térmica, armazenamento prático, e simples produção (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

Já a associação entre ultravioleta com dióxido de titânio (UV/TiO_2) vem a ser uma das mais eficientes e apresenta também uma série de vantagens tais quais: ser um catalizador não tóxico, estabilidade química em um amplo intervalo de pH, afeta um largo número de contaminantes, apresenta alta velocidade de reação, custo relativamente baixo, e as lâmpadas UV com espectro necessário são amplamente conhecidas e produzidas em diversos tamanhos (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento da fotocatalise homogênea e heterogênea, utilizando para tal peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio com ação de luz ultra violeta, para remoção de cor em efluente sintético.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Construir um reator fotocatalítico em escala de laboratório;
- b) Verificar a eficiência da fotocatalise homogênea com H_2O_2 , variando a concentração do catalisador, e a interferência da presença de oxigênio na fotocatalise heterogênea com TiO_2 ;
- c) Determinar a cinética de reação dos processos fotocatalíticos utilizados para degradação do corante tartrazina.

3. JUSTIFICATIVA

Embora a cor não seja tida como um parâmetro para o padrão de lançamento, o padrão de qualidade de águas doces de classe 2 impõe que a cor verdadeira deve estar até 75 mg Pt.L⁻¹, não fazendo-se menção a valores para as outras classes. Altos valores de cor introduzidos em corpos hídricos além de interferir na penetração de radiação solar pode vir a fazer com que a população questione a qualidade da água, mesmo que não haja risco à saúde, não aceitando assim o uso do corpo receptor, seja para captação, tratamento e distribuição de água ou até mesmo para fins recreativos e turísticos.

De acordo com Dallago et al. (2005) devido à grande estabilidade biológica de corantes utilizados pelas indústrias têxteis, a remoção de cor de seus efluentes é um dos principais entraves ambientais, devido sua baixa degradação em seus tratamentos convencionais.

O corante tartrazina, segundo Campos (2014) é fabricado a partir do alcatrão de carvão, de modo que é utilizado para produção de diversos produtos alimentícios, como sucos em pó, laticínios e licores. O corante é também usado por indústrias farmacêuticas, tendo sido encontrado em medicamentos como dipirona 500 mg e paracetamol (SILVA et al., 2008). O estudo realizado por Balbani et al, (2006) destaca ainda que de 73 medicamentos analisados pelo estudo, 7 continham o corante. Já o estudo de Pollock et al, (1989) analisou 2.204 fórmulas de medicamentos, de modo que o tartrazina foi o quarto corante mais encontrado, estando presente em 124 medicamentos.

Segundo Parolin (2011), apesar de bastante utilizado em indústrias de vários segmentos industriais, o corante pode vir a causar reações alérgicas. De acordo com Prado; Godoy (2003), o corante é também ligado a diferentes reações adversas desde urticária até asma. Outro estudo realizado com ratos de laboratório revelou que doses elevadas de tartrazina podem ainda causar danos ao estômago, cólon ou bexiga (SASAKI et al., 2002).

Ressalta-se a importância desta pesquisa de degradação de corante em efluente sintético, não apenas por seus efeitos em corpos hídricos e seres humanos mas por se buscar uma melhor eficiência em tecnologias para remoção de poluentes, uma vez que cor está presente em diversos tipos de efluentes industriais e que nem todos os métodos mais tradicionais são capazes de removê-la.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CORANTES

A presença de cor na água pode ser resultado de processos naturais ou antrópicos, seja pela presença de ferro e magnésio ou até mesmo por contaminação de efluentes industriais ou domésticos. Em geral a cor de corpos hídricos é dividida em duas classes, cor verdadeira ou aparente. A cor verdadeira, mencionada como parâmetro, trata-se da análise de um líquido sem turbidez, ou seja, em que o sólidos suspensos já foram removidos, seja por processos de centrifugação, filtração ou sedimentação. Já a cor aparente, analisa-se não apenas sólidos dissolvidos como também os que estão em suspensão, com a amostra ainda apresentando turbidez (APHA; AWWA; WEF, 1999).

Segundo Sottoriva (2002¹ *apud* KAMMRADT, 2004), a cor presente em efluentes industriais deriva usualmente de corantes, naturais ou artificiais, de modo que além de solúveis os corantes podem ser tóxicos para algumas espécies e grande parte dos tratamentos apresentam eficiência relativamente baixa para sua remoção.

O uso de corantes artificiais se deu em 1856 quando o químico inglês William Henry Perkin produziu a Malveína, o que foi considerado como o primeiro corante sintético produzido, tal que a partir de então a fabricação de corantes se deu em larga escala (BESSLER, 2004).

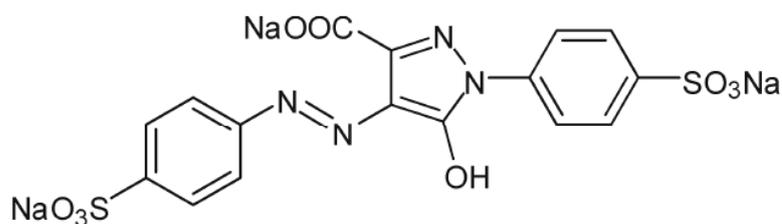
Segundo Allam; Kumar (2011), corantes artificiais são geralmente utilizados para impor uma aparência distinta a um alimento, produto farmacêutico ou cosmético e são usados de modo aumentar a aceitação de um medicamento e para facilitar sua identificação. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABQUIM) (2015), os corantes podem ser classificados segundo sua estrutura química ou de acordo com o modo como é fixado.

¹ SOTTORIVA, P. R. S. *Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados*. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

4.1.1. Tartrazina

O corante tartrazina é também conhecido como EC102, C.I. 19140, ou FD&C Yellow 5, e trata-se de um corante do tipo azo com tonalidade amarelo limão bastante usado em segmentos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e têxteis (OANCEA; MELTZER, 2013). Na figura a seguir é apresentada a fórmula estrutural do corante.

Figura 1 – Estrutura molecular do tartrazina (OANCEA; MELTZER, 2013).



Segundo Freitas (2012), a tartrazina apresenta Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 7,5 mg.kg⁻¹. O corante possui fórmula química C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂, massa molar 534,35781 g.mol⁻¹, solubilidade em água a 25°C de 20 g/100mL, 18 g/100mL em glicerina, 7 g/100mL em propileno, e 0,1 g/100ml em etanol. Devido a sua alta solubilidade, a solução pode ser analisada por espectrofotometria de tal modo que em solução aquosa, apresenta absorvância máxima próxima ao comprimento de onda de 426 nm (DIRETIVA 95/45/CE, 1995).

4.1.2. Contaminação por corantes

Segundo Dallago et al., (2005) por volta de 10.000 tipos de corantes são produzidos e utilizados pelo setor industrial mundialmente. O somatório desse processo gera mais de 7x10⁵ toneladas (PEARCE et al., 2003).

A consequência dessa extensiva utilização de corantes tanto em indústrias têxteis quanto alimentícias e farmacêuticas se dá quando esses efluentes são lançados aos corpos d'água receptores os quais podem vir a alterar a coloração da água comprometendo o sistema aquático. De acordo com Spadaro et al., (1994) processos de tingimento quando inaptos, podem fazer com de 10 a 15% dos corantes utilizados sejam perdidos e encaminhados juntamente com os efluentes. Os corantes reativos, sendo solúveis podem vir facilmente a entrar em contato com os tecidos de organismos vivos e causar danos a pele ou ao sistema respiratório em forma de dermatites, irritações, asma ou rinites alérgicas (ROYER, 2008).

Apesar dos corantes se encontrarem em baixas concentrações em corpos d'água, não expõem assim um risco definitivo à saúde humana, não se sabe ainda ao certo quais os efeitos quando expostos a longos prazos de contaminação, sendo assim necessário métodos de remoção de corantes em efluentes industriais. Dentre vários métodos para remoção de corantes, os processos oxidativos avançados estão entre as tecnologias mais promissoras, devido a sua alta eficiência (CHEN et al., 2008).

4.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Segundo Glaze et al., (1987), o termo processo oxidativo avançado refere-se ao processo no qual há a liberação de radicais hidroxila em quantidade suficiente para tratar o efluente em questão. Embora refira-se especificamente à liberação de radicais $\bullet\text{OH}$, o processo é dividido em duas etapas: a primeira diz respeito à formação dos radicais oxidantes, em sua maior parte a hidroxila; e a segunda parte, por sua vez, diz respeito às reações desses oxidantes com o contaminante em questão (KOMMINENI et al., 2006).

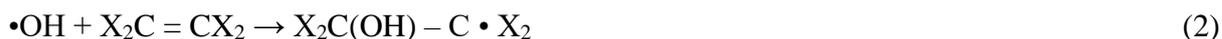
O radical hidroxila é tido como um poderoso oxidante, e conta ainda com o fato de ser altamente reativo e não seletivo, tal que acaba por atuar de forma rápida sobre a uma grande diversidade de poluentes orgânicos (MUNTER, 2001). Seu uso é considerado promissor principalmente pelo fato de, devido ao seu alto poder de redução de 2,8 V, oxidar vários compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e sais minerais, podendo assim não gerar subprodutos a serem tratados posteriormente, ou ao menos gerar produtos mais biodegradáveis (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). A fim de se compreender melhor o poder de oxidação da hidroxila, na Tabela 1 são listados os potenciais de redução dos oxidantes mais comumente usados.

Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns oxidantes (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). Modificado pelo autor.

Oxidante	Potencial de Redução (V vs. ENH)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,8
Oxigênio Atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical Perhidroxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$)	1,7
Permanganato de Potássio (KMnO_4)	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59

Oxidante	Potencial de Redução (V vs. ENH)
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Ácido Hipoiódoso (HIO)	1,45
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

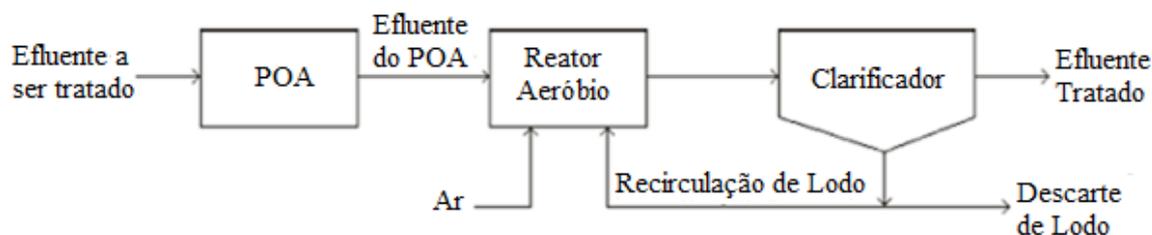
A forma de ataque da hidroxila irá depender da estrutura química do contaminante podendo o mecanismo de ação se apresentar prioritariamente de três modos: abstração do átomo de hidrogênio (eq. 1), adição eletrofílica (eq. 2) e transferência de elétrons (eq. 3) (NOGUEIRA et al., 2010). De acordo com Barun; Oliveiros (1997), estas três reações podem ser descritas das seguintes formas:



Segundo Munter (2001), quando aplicado de forma correta o processo de oxidação avançado pode reduzir a concentração de contaminantes de centenas de ppm para menos que 5 ppb. Sobretudo conforme Teixeira; Jardim (2004) os processos oxidativos avançados apresentam ainda uma série a mais de vantagens: transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis, melhoram a qualidade organoléptica da água quando usada em seu tratamento, podem ser realizados *in situ*, e podem vir a consumir menos energia, gerando assim menor gasto.

O POA pode ser ainda usado em associação com processos físico-químicos e biológicos para o tratamento de efluentes, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Associação do POA para tratamento de esgoto (PERA-TITUS et al., 2003). Modificado pelo autor.



A associação entre POA e processos biológicos torna-se interessante uma vez que processos oxidativos avançados não são considerados eficientes para efluentes com altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), de tal modo que passa a requerer grandes quantidades de oxidantes elevando o custo do processo (PERA-TITUS et al., 2003).

As tecnologias de oxidação avançada podem ser separadas em fotoquímicas ou não, dependendo da ausência ou presença de radiação ultravioleta. Os sistemas usados podem ainda ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. E há autores que os dividem ainda por processos já estabelecidos e processos emergentes. Dentre os POA's mais utilizados destacam-se: fotólise, ozonização, fotocátalise com peróxido de hidrogênio, fotocátalise heterogênea, utilizando principalmente TiO_2 e ZnO como catalisadores, e processos Fenton e foto-Fenton (MELO, 2008).

4.3. FOTÓLISE

A interação de fótons com o contaminante resultando em sua fragmentação é denominada fotólise. A mesma pode ser realizada com luz natural ou artificial, sendo assim comumente utilizadas as lâmpadas ultravioletas. Segundo Porto (2008), a radiação ultravioleta constitui o intervalo do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm, sendo a partir de então dividida em UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm), e UV-C (100-280 nm). No entanto, para que haja a liberação de radicais hidroxilas da molécula de água, assim resultando na oxidação do contaminante, é necessário um comprimento de onda menor que 190 nm (MOTA, 2010).

Também chamadas de lâmpadas germicidas, constituídas de vapor de mercúrio, as lâmpadas UV são usadas para desinfecção de água uma vez que inativam microrganismos como oocistos de *Cryptosporidium parvum* e *Giardia lamblia*, impedindo-os assim de se replicarem (IJPELAAR et al., 2007). Apesar de serem também eficiente para desinfecção, o processo de oxidação se apresenta de modo lento, tal que para uma melhor eficiência são adicionados

produtos químicos, os quais funcionam como catalisadores do processo, como o peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio, dos quais suas interações com o UV geram radicais ($\bullet\text{OH}$) (IJPELAAR et al., 2007).

4.4. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA COM H_2O_2

O sistema UV/ H_2O_2 apresenta duas formas principais de ação: a primeira diz respeito à quebra de ligações geradas em função da excitação causada nas moléculas pelos fótons emitidos; a segunda refere-se à reação dos contaminantes com as hidroxilas provenientes da interação entre UV e H_2O_2 (IJPELAAR et al., 2007). Conforme Munter (2001), a geração do radical ($\bullet\text{OH}$) pode ocorrer, a primeira instância, de dois modos: para cada molécula de peróxido de hidrogênio que sofrer fotólise, gerando assim duas moléculas de hidroxila (eq. 4); e para cada radical perhidroxila, característico do equilíbrio ácido-base com peróxido de hidrogênio (eq. 5), que por sua vez também sofrer fotólise, nesse caso a um comprimento de onda de 253,7 nm (eq. 6).



Em função da geração do radical hidroxila se dar em apenas uma fase, o processo é considerado homogêneo. A quebra do H_2O_2 apresenta-se dependente do pH da solução, tal que sua taxa aumenta conforme condições mais alcalinas são usadas (LEGRINI et al., 1993). Ainda segundo Legrini et al. (1993), o peróxido de hidrogênio pode ser ainda formado por reações radical-radical entre os radicais ($\bullet\text{OH}$) presentes (eq. 7).



Lâmpadas ultravioletas de baixa pressão apresentam pico de emissão de 254 nm, tal que sobre esse comprimento de onda o coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio é apenas

19,6 L/mol.cm (USEPA, 1998²; GLAZE et al., 1987³ *apud* SUBTIL et al., 2009). Trata-se de um baixo coeficiente quando comparado a outros oxidantes como o ozônio, com coeficiente de 3300 L/mol.cm (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). A partir de então faz-se necessário grandes quantidades de peróxido de hidrogênio para que haja a oxidação, entretanto altas concentrações de H₂O₂ podem diminuir a eficiência do sistema, uma vez que o peróxido de hidrogênio poderá, de certa forma, competir com o contaminante por radicais hidroxila conforme as equações 8, 9 e 10 (TUHKANEN, 2004).



Essa combinação entre luz UV e peróxido de hidrogênio apresenta, entretanto, certas limitações quando na presença de sólidos suspensos, turbidez elevada ou partículas que absorvam radiação UV, tal que a eficiência do sistema pode ser afetada quando a solução apresentar substâncias como carbonato, bicarbonato, substâncias húmicas ou íons fosfato, uma vez que essas substâncias acabam por reagir com os radicais hidroxila. (GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. –W, 1995; LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

Em suma, quando se trata deste sistema, os principais aspectos de projeto a serem considerados são: a dosagem de H₂O₂, o tipo e intensidade da lâmpada, o tempo de detenção do efluente, e os aspectos da solução: pH e temperatura (USEPA, 2007).

4.5. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂

O sistema UV/TiO₂ é considerado uma fotocatálise heterogênea, uma vez que o processo tem a geração de radicais hidroxila em mais de uma fase e se utiliza de catalisadores semicondutores sensíveis à luz solar ou artificial. O dióxido de titânio, uma vez que exposto à luz ultravioleta, tem seus elétrons promovidos da camada de valência para a camada de condução (eq. 11),

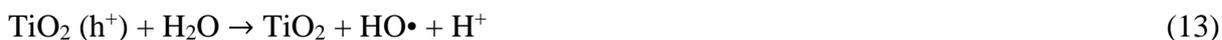
² UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Epa/625/R-98/004. Washington, DC: Government Printing Office, 1998.

³ GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. *Ozone Science & Engineering*, vol. 9, p. 335-352, 1987.

gerando pares elétrons–vacância ($e^- - h^+$), os quais são nada menos que sítios oxidantes e redutores do semicondutor (MOTA, 2010).



A partir de então, segundo Legrini et al. (1993), o processo segue dois caminhos diferentes: transferência de elétrons do substrato adsorvido (eq. 12) e/ou transferência de elétrons do solvente adsorvido, seja este água ou hidroxila (eq. 13 e 14, respectivamente), o que em termos de oxidação do contaminante é o caminho preferencial a ser tomado, uma vez que gera radicais hidroxila.



Já com relação ao sítio oxidante do semicondutor, o mesmo tende a reagir com oxigênio dissolvido, presente nos processos oxidativos ou adicionado à solução, o qual irá atuar como acceptor de elétrons formando íon superóxido (eq. 15) e este por sua vez irá desencadear uma série de reações gerando peróxido de hidrogênio ou ânion peróxido. Outra via de ação do sítio oxidante é a reação com o peróxido de hidrogênio (eq.16), seja este presente ou adicionado à reação, na qual já foi demonstrado o aumento do nível de degradação do substrato por gerar mais radicais hidroxila (LEGRINI et al., 1993).



Alguns fatores podem influenciar no processo como por exemplo intensidade da luz, concentração do contaminante, presença de oxigênio, temperatura, pH e presença de substâncias que provoquem reação com o catalizador (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). Portanto o sistema apresenta limitações quando na presença de ânions como cloreto, fosfato e bicarbonato, cátions e moléculas neutras que possam vir a reagir com os sítios do semicondutor (KOMMINENI et al., 2006). De acordo com Liang et al. (2013), experimentos mostram que altas concentrações de TiO_2 , altas temperaturas e condições alcalinas favorecem

a velocidade da reação. Segundo Kommineni et al. (2006), o processo é mais recomendado para efluentes que apresentem um pré-tratamento ou para efluentes com baixas concentrações.

4.5.1. Adsorção em TiO₂

Devido à insolubilidade do dióxido de titânio em água e sua relativa grande área superficial, ressalta-se a importância de se estudar a adsorção do poluente em questão sobre o catalisador. Segundo Paz (2012), grandes quantidades de substratos adsorvidos podem vir a prejudicar o processo, pois o substrato pode vir competir com o radical OH⁻ adsorvido pelo sítio do catalisador, prejudicando a geração de radicais hidroxila.

Adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, onde uma substância presente em um fluido passa a ser transferida e acumulada na interface de outra substância. A substância adsorvida passa de soluto a adsorbato e a substância que recebe esse acúmulo é então chamada de adsorvente. A adsorção pode ser dividida em física ou química. A física é causada principalmente pelas forças de van der Waals, trata-se de um processo reversível e pode formar várias camadas de adsorbato. Já a ligação química é causada por ligações covalentes, é irreversível e forma apenas uma camada (SCHNEIDER, 2008).

A uma temperatura constante o fenômeno pode ser descrito por equações, as quais são graficamente representadas pelo que chama-se de isotermas de adsorção, sendo caracterizados por relações entre a quantidade de substrato adsorvido e a concentração da solução em equilíbrio. Dentre as isotermas mais usadas para estudos de adsorção, encontra-se a isoterma de Langmuir, a qual segundo Linhares et al., (2008) se torna interessante por fornecer a capacidade máxima de adsorção e expressar a energia de ligação entre adsorbato e adsorvente. A isoterma de Langmuir assume que as forças de ligação seguem parâmetros químicos, formando assim uma única camada de ligação. Segundo Kundu e Gupta (2006) equação que descreve a isoterma (eq. 17) é detalhada a seguir junto com a linearização (eq. 18) de sua equação, utilizada para análise de dados.

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L q_0 C_e} \quad (18)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido; q_0 é a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de adsorção; C_0 é a concentração inicial; C_e é a concentração em equilíbrio.

O estudo realizado por Gupta et al., (2011), utilizando a isoterma de Langmuir, demonstrou não haver uma forte competição entre o solvente e o corante tartrazina pelo sítio oxidante do dióxido de titânio. Do mesmo modo Tanaka et al., (2000) demonstrou também que apenas extremamente pequenas quantidades de tartrazina, menos de 3 mg.g^{-1} , eram adsorvidas em TiO_2 com solução de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de corante. Outro estudo realizado por Santos et al., (2015) relatou haver um rápido equilíbrio de adsorção/dessorção obtendo valores de adsorção do corante sobre dióxido de titânio inferiores a 3%, quando a amostra em equilíbrio, sendo que para tal estudo foi utilizada a concentração de 50 mg.L^{-1} do corante.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Goiás – UFG, na Escola de Engenharia Civil e Ambiental durante o segundo semestre de 2015. Para tal, foram utilizados equipamentos do Laboratório de Efluentes e do Laboratório de Saneamento.

5.1. DEGRADAÇÃO DO CORANTE

Para a realização dos experimentos foi montado um reator constituído por um tubo PVC 100 mm, e fechado em suas extremidades. Contava com duas lâmpadas tubulares (Luxor) de 15W de potência, de baixa pressão com pico de emissão de 253,7 nm, como fonte de radiação ultravioleta, próximas ao eixo central, tendo cada uma 48 cm de comprimento. As lâmpadas foram conectadas a um reator eletrônico bivolt tubular 2x20W. O reator contava com um volume útil de 3,3 L. Nas laterais do reator foram utilizados conectores para ligar mangueiras a fim de introduzir a vazão afluente e retirar o efluente. De forma a manter o escoamento foi utilizada uma bomba submersível modelo RS-Elétrical RS-701, com vazão de 230 L.h⁻¹. A bomba foi mantida no recipiente de recirculação usado também para retirada de amostras para análise. Para a injeção de oxigênio foi utilizado um compressor de ar SF-312 BOYU, com pressão de 0,009 MPa e fluxo de 2 L.min⁻¹. A representação esquemática do fluxo e o sistema montado podem ser observados, respectivamente, nas Figuras 3 e 4. O modelo do reator foi baseado no estudo realizado por Isecke (2015).

Figura 3 – Representação esquemática do fluxo do reator.

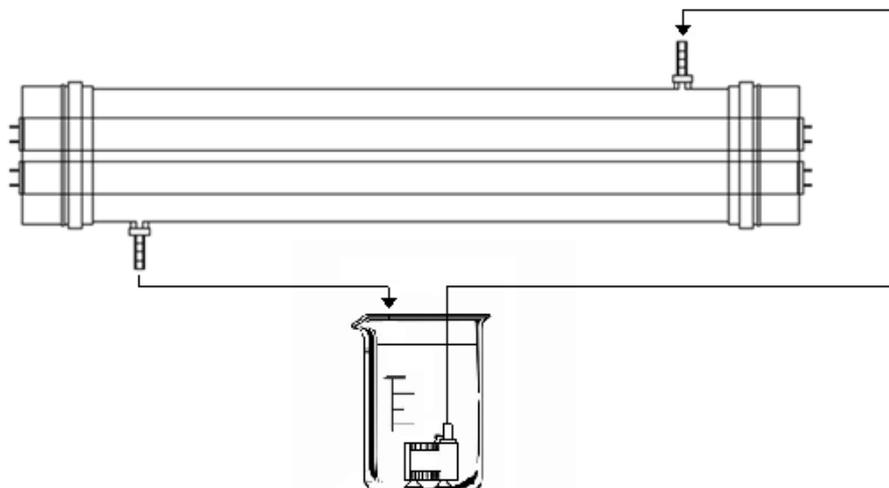
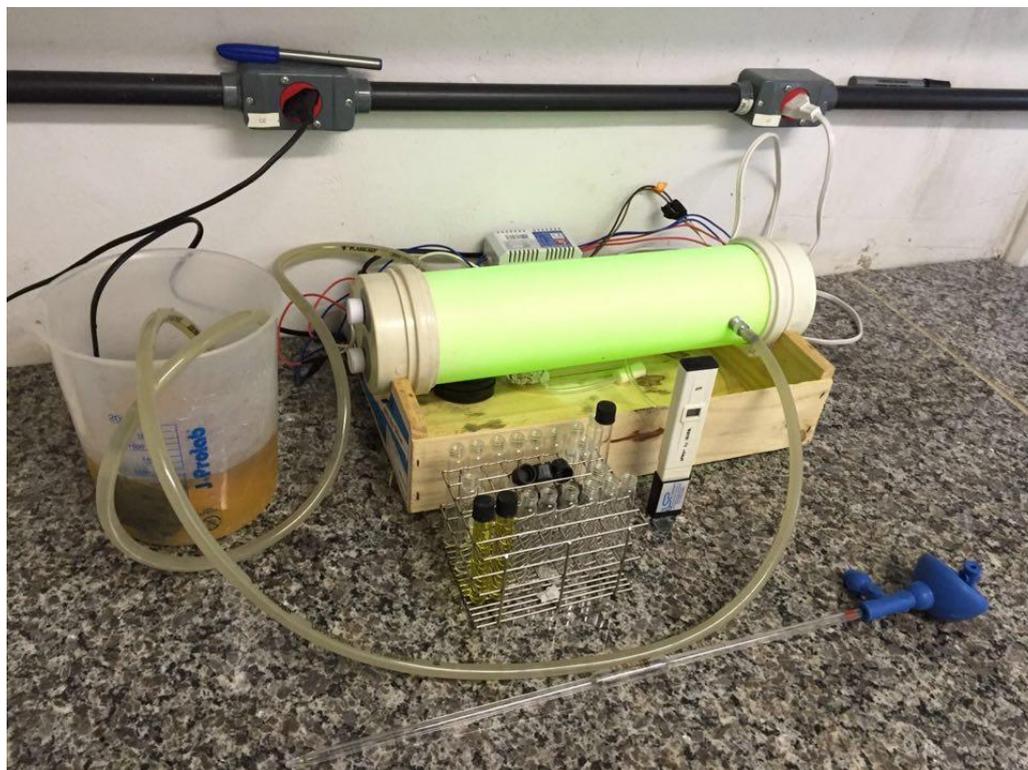


Figura 4 – Foto de reator



O reator foi operado em bateladas, de tal modo que antes de cada corrida foi realizada a limpeza do sistema com água destilada a fim de remover qualquer substância remanescente que pudesse interferir nos resultados. O processo de fotocatálise foi dividido em quatro fases (Tabela 2) de acordo com o objetivo de se analisar a eficiência do sistema por parte de cada catalisador e avaliando-se ainda a presença ou não de oxigênio no sistema com dióxido de titânio.

Tabela 2 – Fases de operação do reator.

Fase 1	UV	Fase 3	UV/TiO ₂
Fase 2	UV/H ₂ O ₂	Fase 4	UV/TiO ₂ /O ₂

Para a realização das análises, com o intuito de se analisar diferentes condições de operação, foram predeterminadas soluções com faixas de concentração do corante tartrazina e concentração dos catalisadores TiO₂ e H₂O₂. O procedimento adotado foi determinado com base em estudos previamente realizados por Gupta et al., (2011); Oancea e Meltzer (2013); Urzedo (2008).

Para todas as análises a concentração do corante a ser degradado foi estabelecida em 30 mg.L⁻¹, baseado no estudo realizado por Urzedo (2008). O tempo de detenção para posterior análise

foi estabelecido em duas horas. As soluções, com 4 L de volume, foram sempre preparadas no dia de utilização do reator e da realização da análise. Medições de pH foram realizadas utilizando um Medidor de bancada pHep+ Hanna. Uma vez que efluente sintético se encontrava preparado, no recipiente externo ligado ao reator, eram introduzidos os catalisadores dióxido de titânio com concentração de 180 mg.L^{-1} e/ou peróxido de hidrogênio com concentração de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi aguardado um período de 10 minutos antes de se iniciar cada experimento a fim de que os catalisadores se encontrassem dispersos no reator e a fim de evitar interferência de um possível efeito de adsorção do corante sobre o dióxido de titânio. Os experimentos foram conduzidos mantendo-se a temperatura ambiente em $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostras de 10 mL foram retiradas durante as corridas e acondicionadas em tubos de ensaio de 10 mL (Figura 5). Para tal procedimento foi respeitado um intervalo de 15 minutos entre cada amostra. A cada retirada de amostra o pH foi medido. Uma vez que passado o período de 2 horas, as soluções, as quais continham dióxido de titânio, foram filtradas em microfibras de vidro com grau de retenção de $0,80 \text{ }\mu\text{m}$ a $8 \text{ }\mu\text{m}$ de poro para a remoção do catalisador remanescente.

Com o intuito de se averiguar a retenção do dióxido de titânio pela microfibras de vidro, foi realizada a leitura de amostras antes da adição do catalisador e depois da adição do catalisador, no tempo inicial da corrida do reator. Foram obtidos valores iguais de absorvância, comprovando a eficiência da membrana para remoção do catalisador e não interferência da membrana em uma possível retenção do corante dissolvido.

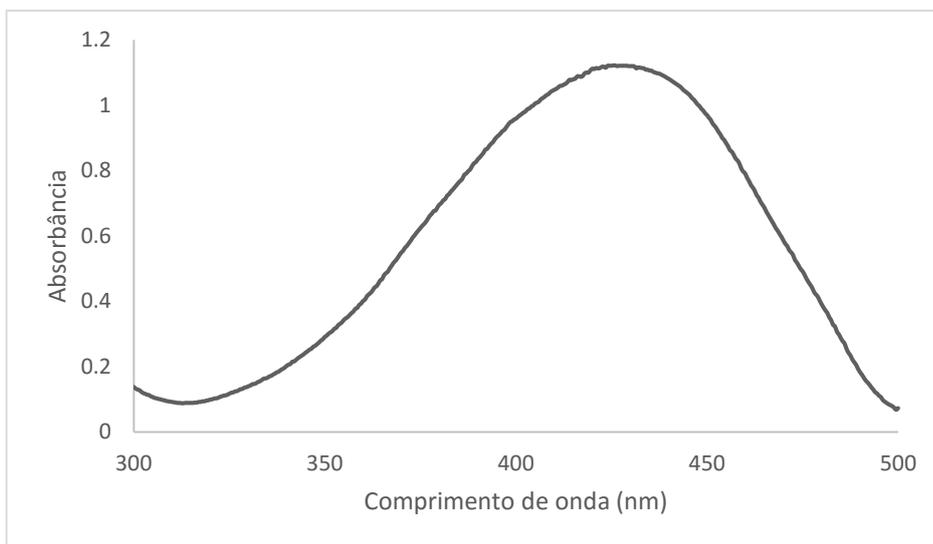
Figura 5 – Acondicionamento das amostras



Para leitura das amostras, inicialmente foi preparada uma solução de 30 mg.L^{-1} do corante tartrazina na qual foi realizada uma varredura em um espectrofotômetro Hach DR 5000 em

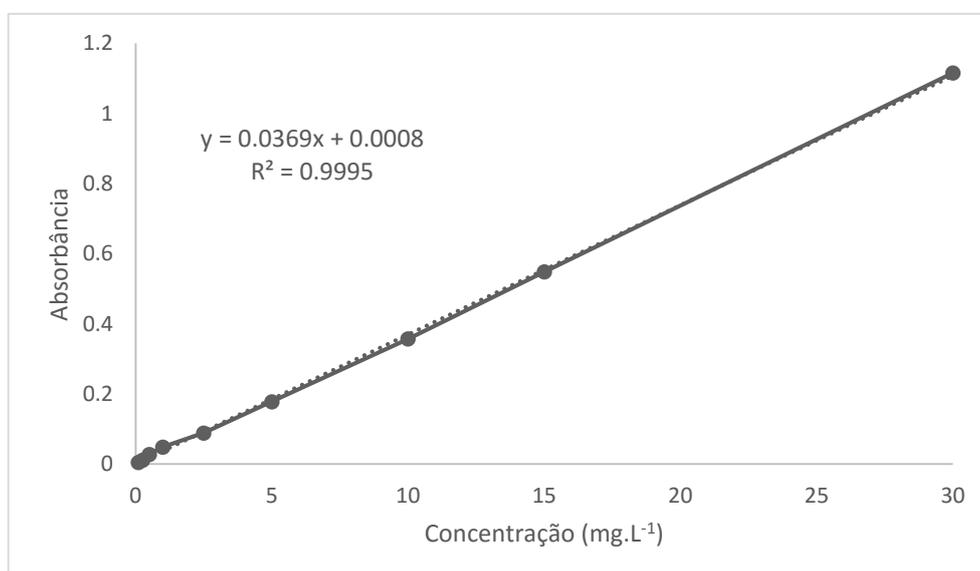
parte região do espectro do UV-visível (300 a 500 nm), tal que o comprimento de onda máximo de absorção (428 nm) atingido pode ser observado no Figura 6. Para todas as leituras deste trabalho, foi utilizado esse comprimento de onda.

Figura 6 – Varredura no UV/Vis da solução de tartrazina 30 mg.L⁻¹. Gráfico: absorbância x comprimento de onda (nm).



Para o estudo da cinética das reações e da adsorção, foi necessário a construção de uma curva de calibração. Com base neste comprimento de onda de máxima absorção e em nove soluções preparadas em diferentes concentrações, foi construída uma curva de calibração com valores de concentração dentro da faixa de valores esperados no estudo (0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 15; 30 mg.L⁻¹).

Figura 7 – Curva de calibração das soluções com corante tartrazina. Gráfico: absorbância x concentração (mg.L⁻¹).



5.2. ESTUDO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES

O estudo da cinética das reações foi realizado pelo método diferencial, o qual se baseia na análise gráfica da seguinte equação de velocidade geral (eq. 19):

$$\frac{-dC}{dt} = -k[C]^n \quad (19)$$

onde, C é concentração, t é tempo, k é a constante cinética, e n é a ordem a reação. A partir de então, introduz-se logaritmos naturais em cada lado (eq. 20) da equação de modo com que a equação final (eq. 21) se apresente graficamente como a equação de uma reta (eq. 22)

$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln(-k[C]^n) = \ln k + n \ln[C] \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln[C] \quad (21)$$

$$y = y_0 + mx \quad (22)$$

Deste modo é possível construir o gráfico de uma reta onde: $y = \ln\left(\frac{-dC}{dt}\right)$; $y_0 = \ln k$; $m = n$; $x = \ln [C]$. A partir de então foi aplicada a função inversa de logaritmo normal sobre y_0 para a obtenção da constante cinética da reação.

5.3. TESTE DE ADSORÇÃO DA TARTRAZINA SOBRE O TiO₂

O teste de adsorção aqui descrito foi baseado no estudo realizado com outros corantes por Paz (2012). Para o teste foram utilizadas soluções de 1 L com concentrações de 10; 15; 22,5; 30 e 40 mg.L⁻¹ do corante tartrazina. Respectivamente, as massas de dióxido de titânio utilizadas foram 0,1803; 0,1805; 0,1796; 0,1800; 0,1792 g.L⁻¹. As soluções foram preparadas cada qual em um balão volumétrico e transferida para um erlenmeyer, o qual teve sua superfície envolvida por papel alumínio para impedir a interferência de luz no processo. O recipiente foi então colocado sobre agitação de 100 rpm até atingir o ponto de equilíbrio. Foi utilizado o agitador magnético TE-089 Tecnal. Para garantir a não recombinação do dióxido de titânio, oxigênio foi injetado de modo contínuo durante o processo. O equilíbrio das soluções foi considerado estabelecido a partir do momento em que quantidade de adsorbato adsorvida se igualou a quantidade dessorvida, de modo que a partir de então a concentração da amostra se encontrava constante.

Durante o processo, alíquotas foram retiradas, filtradas em microfibras de vidro com grau de retenção de 0,80 µm a 8 µm e então examinadas em espectrofotômetro Hach DR 5000, com o comprimento de onda da tartrazina de 428 nm. Para conversão dos valores de absorção em concentração foi utilizada a curva de calibração ilustrada na Figura 7.

A determinação da quantidade de corante adsorvido q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foi realizada pela seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (23)$$

onde, C_0 é concentração inicial ($t = 0$), C é a concentração em diferentes tempos ($t = 5-120$ min), V é o volume da solução e M é a massa de agente adsorvente utilizada. Os valores encontrados foram testados para a isoterma de Langmuir, com a qual pôde ser observado o comportamento do processo de adsorção do corante sobre o dióxido de titânio.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

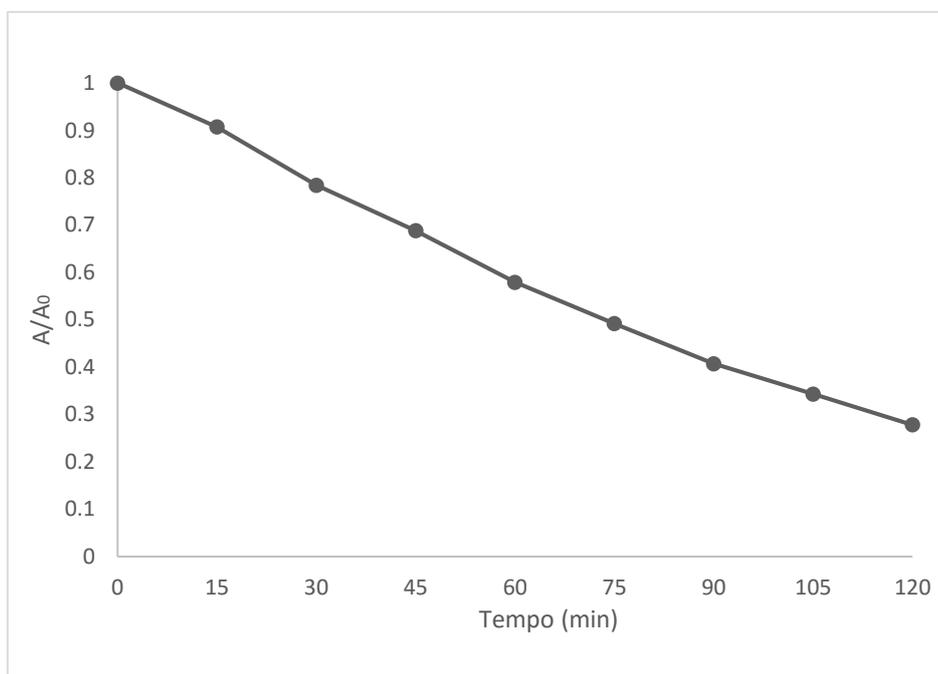
Para efeito de conhecimento, o pH de todas as amostras analisadas foi mantido conforme o preparo da solução, estando assim entre o intervalo de 6,9 a 7,6. Apesar de terem sido coletados, os dados de pH não foram utilizados em função de não ter sido realizado um estudo sobre o efeito do mesmo sobre a degradação do corante.

6.1. FOTÓLISE

A primeira fase do processo foi testar a degradação do corante apenas por fotólise, sem contato algum com nenhum dos dois catalisadores, o que pode ser observado na Figura 8. Observa-se que houve um descoramento de 72% da solução dentro do período de duas horas. O valor apresentado foi de certo modo acima do esperado de acordo com as revisões bibliográficas estudadas (OANCEA; MELTZER, 2013; GUPTA et al., 2011). Tal fato, primeiramente, deve-se ao diferente modelo de reator utilizado, no qual o efluente fica em maior contato possível com a fonte de radiação UV, enquanto outros reatores estudados utilizam as lâmpadas em até 10 cm de distância do efluente. Do mesmo modo, alguns reatores analisados eram ainda operados em fluxo contínuo.

Outro possível fator deve-se a possibilidade da aderência de partículas dióxido de titânio a lâmpada, de modo com que não seja possível limpar o reator por meio bombeamento de água destilada. Tal possibilidade é levantada pelo fato de outros reatores testados anteriores a este trabalhos, com mesmo modelo, porém com lâmpadas diferentes, uma vez que desmontados, apresentarem a superfície da lâmpada levemente esbranquiçada por partículas de dióxido de titânio.

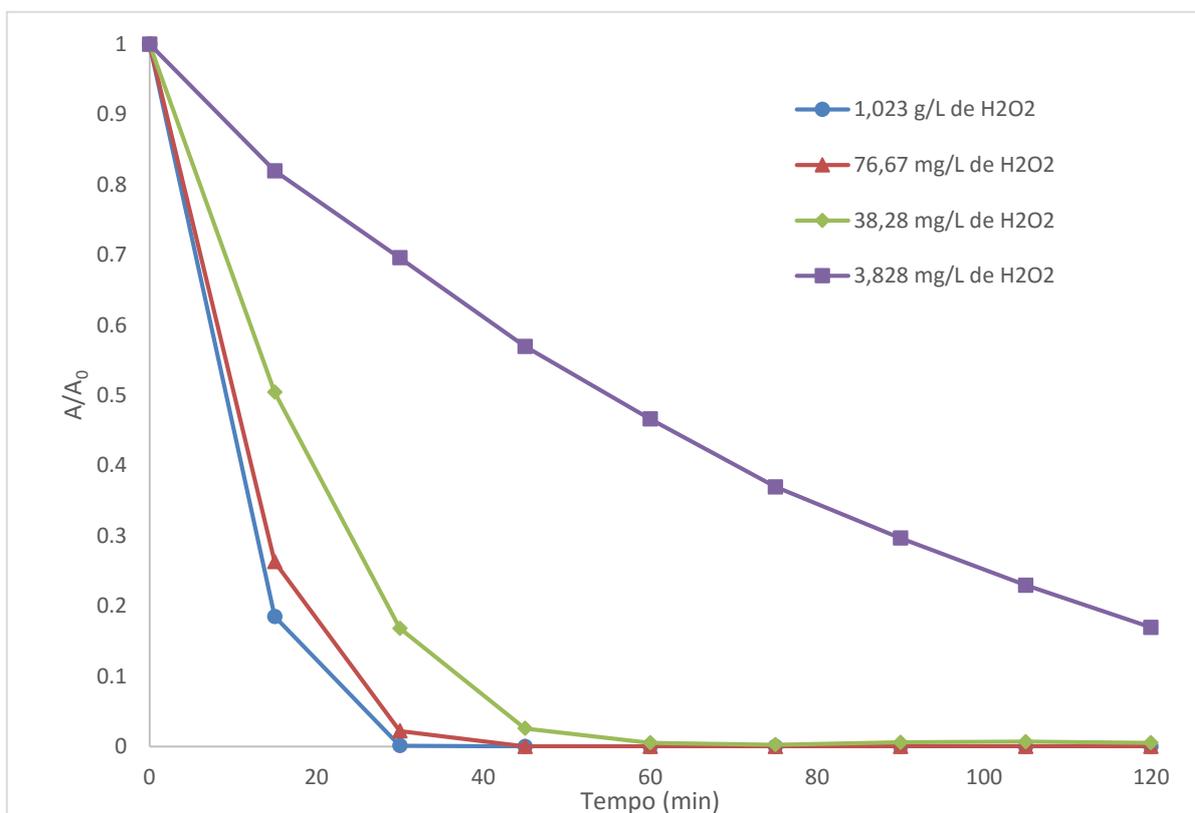
Figura 8 – Degradação da tartrazina por fotólise, onde A_0 é a absorvância da tartrazina em $t = 0$ minutos; A é a absorvância da tartrazina em diferentes tempos de irradiação ($t = 15-120$ minutos). Gráfico: A/A_0 x Tempo (min).



6.2. FOTOCATALÍSE COM H₂O₂/UV

A segunda fase do processo consistiu em testar o efeito do H₂O₂ junto a irradiação UV. Observa-se que foram estudadas diferentes concentrações do catalisador de tal modo que o primeiro valor analisado foi de 30 mmol.L⁻¹, equivalente a 1,023 g.L⁻¹ de H₂O₂, com base no estudo de Marmitt; Pirota (2010).

A fim de se averiguar a interferência da concentração dos catalisadores nas reações, foram realizadas corridas no reator variando-se as concentração do H₂O₂. Foram estudadas, conforme observado na Figura 9, diferentes concentrações de H₂O₂: 1,023 g.L⁻¹ (●), 76,57 mg.L⁻¹ (▲); 38,28 mg.L⁻¹ (◆); 3,828 mg.L⁻¹ (■). Respectivamente, as três últimas concentrações testadas foram escolhidas com base no estudo de Oancea e Meltzer (2013), as quais foram baseadas em razão da concentração do corante tartrazina para concentração do peróxido utilizando-se, respectivamente, razões de 1:40, 1:20, 1:2, sendo a razão determinada mediante os valores em mol.L⁻¹.

Figura 9 – Efeito de diferentes concentrações de H₂O₂ na degradação da tartrazina por fotocatálise homogênea.

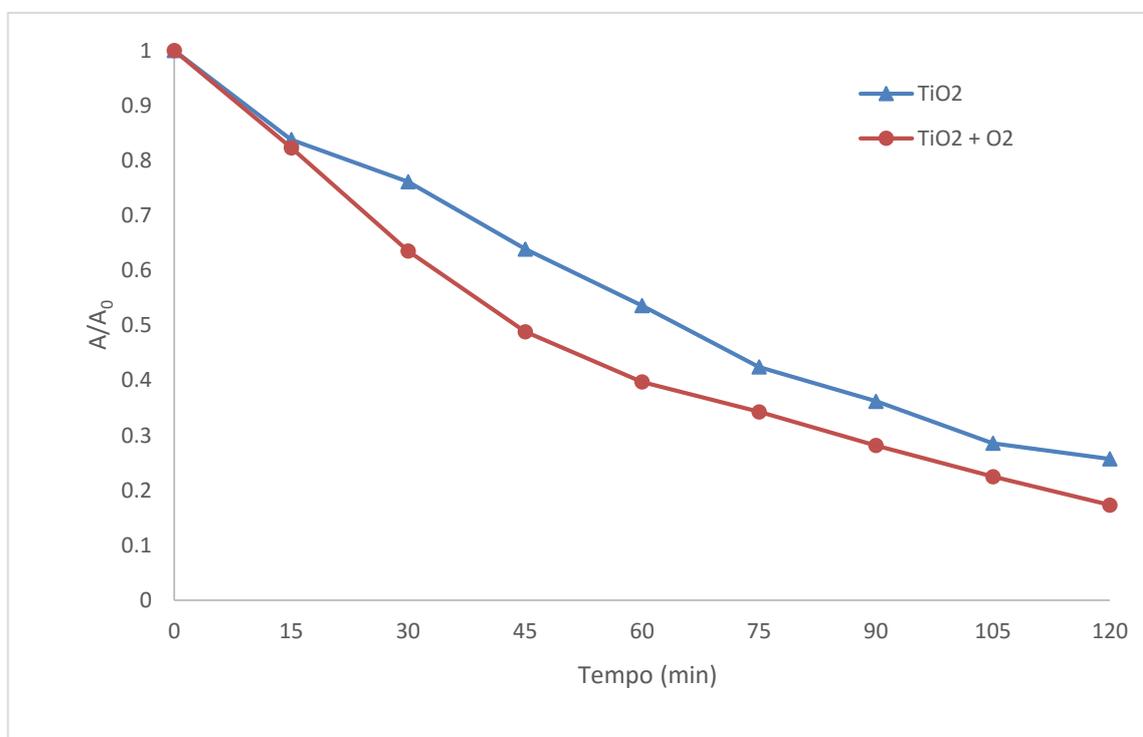
Respectivamente, com relação as concentrações apresentadas no gráfico, para o período final de duas horas, obteve-se remoções de cor de 100, 100, 99, 83%. A partir de então observa-se que para um mínimo acréscimo de 3,82 mg de peróxido já elevou 11% a remoção com a relação à fotólise. Tal fato deve-se à liberação de radicais hidroxila por parte da quebra do peróxido de hidrogênio. Nota-se também que conforme o aumento da concentração do catalizador obteve-se maiores remoções de cor em curtos intervalos de tempo. Entretanto ressalta-se que concentrações acima de da razão de 1:40 avaliada se mostraram desnecessárias por se manter a mesma remoção, porém utilizando-se mais peróxido de hidrogênio.

6.3. FOTOCATÁLISE COM TiO₂/UV E TiO₂/UV/O₂

Já a terceira e quarta fase do processo consistiu em testar o efeito do TiO₂, utilizado em uma concentração de 180 mg.L⁻¹, conforme o estudo de Gupta et al., (2011), junto a irradiação UV (Figura 10), sendo neste sistema realizada ou não a injeção de oxigênio. Nota-se que para o período final de duas horas, na ausência de oxigênio ocorreu uma redução de 74 % da cor. Tal valor encontra-se abaixo do esperado, se comparado com valores adquiridos na fotólise e fotocatálise com peróxido. O fato pode ser explicado pela interferência, por parte da suspensão

de partículas devido à alta concentração do catalisador, na passagem de luz UV e também pela recombinação do dióxido de titânio perdendo seus pares elétrons–vacância, adquiridos quando expostos à radiação UV, o que ocorre devido à ausência de aceptores de elétrons. Já após a injeção de oxigênio, a degradação do corante subiu para 82 %, o que, segundo Galindo et al., (2000) deve-se ao fato de o oxigênio evitar a recombinação do elétron com a lacuna, reagindo assim com o sítio oxidante do dióxido de titânio, e deste modo impedindo a recombinação do dióxido de titânio a seu estado inicial. A partir de então o dióxido de titânio foi capaz gerar radicais hidroxila suficiente para aumentar a degradação em 10% com relação à fotólise.

Figura 10 – Degradação da tartrazina por fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 , sem injeção de O_2 (\blacktriangle) e com injeção de O_2 (\bullet). Gráfico: $A/A_0 \times$ Tempo (min).



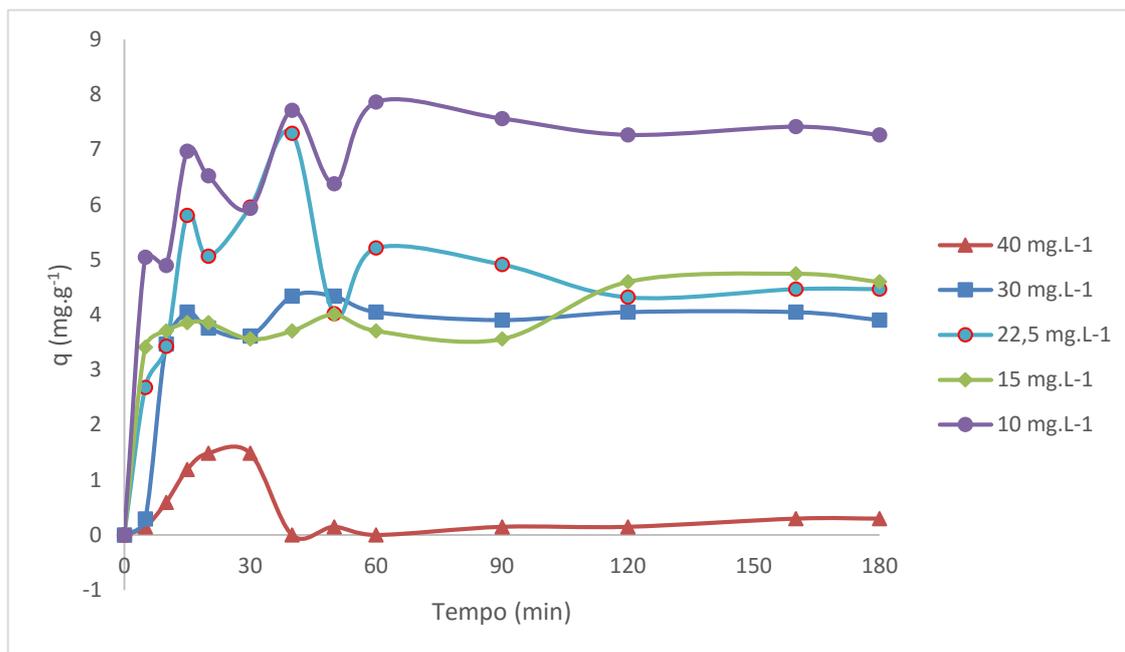
6.4. EFEITO DA ADSORÇÃO DO TARTRAZINA SOBRE O TiO_2

O estudo de equilíbrio da adsorção do corante sobre o catalisador demonstrou, conforme a Figura 11, a adsorção ocorrer mais intensamente nos 30 primeiros minutos a partir de quando o processo tende a se estabilizar, alcançando equilíbrio no intervalo de tempo próximo de 2 a 3 horas de agitação.

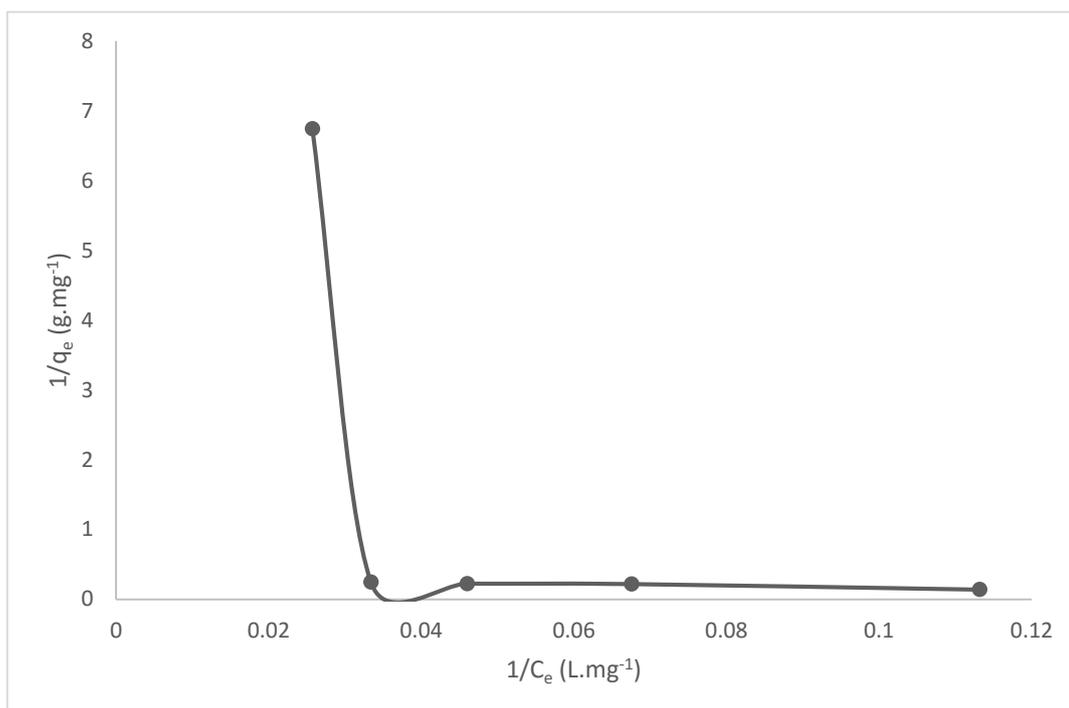
Considerando que foi respeitado um intervalo apenas de 10 minutos para a realização das corridas do reator, foi estimado a possível interferência máxima da adsorção sobre a leitura do

processo de fotocatálise. Para isso foi calculada a diferença entre a concentração com 10 minutos de agitação e a concentração quando em equilíbrio. Para a concentração 30 mg.L^{-1} a diferença entre os valores foi de apenas 0,3%, sendo esta uma pequena margem de erro a ser considerada nas leituras. Caso a concentração inicial adotada fosse de 10 mg.L^{-1} , a margem de erro poderia chegar em até 5,6%.

Figura 11 – Cinética de adsorção



A isoterma preparada com as cinco concentrações diferentes pode ser observada a Figura 12. Com base no estudo de Falone e Vieira (2004), nota-se que o processo de adsorção apresenta isoterma do tipo L, uma vez que a curvatura inicial é voltada para baixo, o que decorre de uma diminuição da disponibilidade dos sítios do agente adsorvente conforme a concentração da solução é aumentada, o que explica a menor margem de erro quando é usada uma concentração inicial de 30 mg.L^{-1} ao invés de 10 mg.L^{-1} . Este fenômeno acontece quando as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente ou quando não há forte competição entre o soluto e solvente. Deste modo o processo de adsorção não apresenta forte interferência no processo de fotocatálise analisado.

Figura 12 – Isoterma de adsorção tartrazina sobre o TiO₂

6.5. CINÉTICA DAS REAÇÕES

Com base na Tabela 3, o estudo de cinética das reações realizado, apesar de ter apresentado fatores de correlação não muito desejáveis, apresentou resultados próximos às referências estudadas (OANCEA; MELTZER, 2013; GUPTA et al., 2011). A fotólise teve sua ordem de reação entre 0 e 1. Para a fotocatálise com peróxido de hidrogênio e com dióxido de titânio, valores de ordem de reação próximos a 1, sendo assim caracterizadas com reações de pseudo-primeira ordem, uma vez que são reações de primeira ordem mas apresentam comportamento de segunda ordem. Nota-se ainda o aumento da constante cinética da fase 3 para a fase 4, justificando assim o aumento da eficiência apresentada pela injeção de oxigênio. Destaca-se que para a fase 2 foi utilizado o experimento com concentração de 38,28 mg/L., a qual se apresentou melhor fator de correlação.

Tabela 3 – Constante cinética e ordem de reação para cada fase de operação do reator.

Experimento	Equação da reta	Constante K (min ⁻¹)	Ordem da reação (n)	Fator de correlação (r ²)
Fase 1 (UV)	$y = 0,4129x - 2,9097$	0,0540	0,4129	0,7944
Fase 2 (UV/H ₂ O ₂)	$y = 0,9929x - 2,6965$	0,0674	0,9929	0,8592

Experimento	Equação da reta	Constante K (min ⁻¹)	Ordem da reação (n)	Fator de correlação (r ²)
Fase 3 (UV/TiO ₂)	$y = 0,9798x - 4,4642$	0,0115	0,9798	0,8344
Fase 4 (UV/TiO ₂ /O ₂)	$y = 0,8765x - 3,9488$	0,0588	0,8765	0,8925

Interessante ainda observar que quando o mesmo estudo foi realizado apenas nas concentrações utilizadas na fase 3 houve aumento significativo da constante cinética conforme se aumentou a concentração do peróxido de hidrogênio, especificando o porquê do destacado aumento da eficiência do processo de degradação.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, o reator analisado se mostrou bastante eficiente para a remoção de cor e degradação do corante. Após o período de duas horas, o reator operado mesmo que com fotólise alcançou degradação de 72%. Do mesmo modo, para mesmo intervalo de tempo, os processos fotocatalíticos com peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio também se mostraram eficientes para o objetivo proposto. Utilizando UV/H₂O₂ com concentrações superiores a 38,28 mg.L⁻¹ o reator alcançou 100% de descolorimento. Já para o processo UV/TiO₂, na presença de um aceptor de elétrons, foi alcançada uma remoção de cor de 82%. Destaca-se também o aumento da eficiência do processo de degradação conforme o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio. De modo geral, o processo fotocatalítico demonstrou-se eficiente para a degradação do corante Tartrazina.

Para a reação de fotólise foi determinada ordem reação igual a 0, tal que ambos os processos de fotocatalise, com peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio, foram determinados como reações de pseudo-primeira ordem. Já o teste de adsorção, mostrou não haver forte competição entre o solvente, água, e o corante pelo semicondutor, podendo ter interferido no resultado apenas em até 0,3%

Com relação ao reator destaca-se pontos positivos e negativos sobre o mesmo. Referente ao ponto favorável, este seria sua eficiência, uma vez que apresenta distância mínima entre o efluente e as lâmpadas, aproveitando ao máximo a fonte de radiação UV, uma vez que a distância é mínima entre a superfície da lâmpada e o efluente. Entretanto é possível que o contato do líquido com a lâmpada possa vir a reduzir o tempo de vida útil da mesma. Destaca-se também a dificuldade de manutenção, visto que na fase inicial de testes do reator, já operando com fotocatalise, lâmpadas foram queimadas, sendo necessário reconstruir o reator, ao invés de uma simples troca de lâmpada, e criar uma espécie de cola na interface de metal e vidro da lâmpada para impedir a passagem de líquido. Não obstante encontra-se a dificuldade em se ter uma limpeza eficiente do reator, visto que o dióxido de titânio tende a impregnar na superfície da lâmpada, agregando margem de erro para análises com outros catalisadores.

A partir de então recomenda-se que futuros estudos busquem acoplar um tubo transparente de proteção para a lâmpada, seja este de quartzo, como usado por alguns autores, ou algum outro

material. Outra alternativa seria a imersão de um tubo de acrílico, ou algum outro material do tipo, dentro de um tubo PVC de maior diâmetro, tal que as lâmpadas fossem inseridas entre as superfícies dos tubos. De ambos os modos a troca de lâmpadas seria possível sem a perda do reator. Sobretudo, recomenda-se que mais estudos sejam realizados investigando o efeito de outros fatores como pH e temperatura nas reações fotocatalíticas aqui estudadas. Do mesmo modo que seja feito um estudo mais aprofundado quanto à possível geração de subprodutos e mineralização do corante.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAM, K. V.; KUMAR, G. P. Colorants – The Cosmetics for the Pharmaceutical Dosage Forms. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 3, 2011.
- ANDRADE, L. S.; LAURINGO, E. A.; OLIVEIRA, R. V.; ROCHA-FILHO, R. C.; CASS, Q. B. Development of a HPLC Method to Follow the Degradation of Phenol by Electrochemical or Photoelectrochemical Treatment. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v 17, n. 2, p. 369-373, 2006.
- APHA; AWWA; WEF (1999) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th edition, American Public Health Association, Washington.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA (ABIQUM). **Classificação**. Corantes e Pigmentos. Disponível em: http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp. Acesso em Agosto de 2015.
- BALBANI, A. P. S.; STELZER, L. B.; MONTOVANI, J. C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. **Rev. Bras. Otorrinolaringol.**, São Paulo, v. 72, n. 3, p. 400-406, 2006.
- BESSLER, K.; NEDER, A.V.F. **Química em Tubos de Ensaio: Uma Abordagem para Principiantes**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 175, 2004.
- BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment. **Wat. Sci. Tech.** V 35, n. 4, p. 17-23, 1997.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quím. Nova**, São Paulo, v 31 n. 1, p. 114-122, 2008.
- CAMPOS, P. R. P. **Desenvolvimento e validação de um método de quantificação de corantes em amostras de suco artificial em pó**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica**. Fenol. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/fenol.pdf>. Acesso em Novembro de 2010.
- CHEN, C. C.; LU, C. S.; FAN, H. J.; CHUNG, W. H.; JAN, J. L.; LIN, H. D.; Lin, W. Y. Photocatalyzed N-de-ethylation and degradation of Brilliant Green in TiO₂ dispersions under UV irradiation. **Desalination**. V 219, P. 89–100, 2008.
- CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil. 2005. 27 p.
- CONAMA. **Resolução nº 430, de 31 de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasil. 2011. 9 p.

- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DIRETIVA 95/45/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 26 de Julho de 1995. **Diário Oficial das Comunidades Europeias**, p. 1, L 226 de 22 de setembro de 1995.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 35-47, 2000.
- GIORDANO, G. **Tratamento de Controle de Efluentes Industriais**. [s.l.] e [s.n.], UERJ, [2004].
- GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. -W. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v 34, p. 2314-2323, 1995.
- GLAZE, W.H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v 9, p. 335-352, 1987.
- GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p. 1062-1067, 2011.
- HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- IJPELAAR, G. F.; HARMSSEN, D. J. H.; HERINGA, M. **UV disinfection and UV/H₂O₂ oxidation: by-product formation and control**. Kiwa Water Research. Techneau. 2007.
- ISECKE, B. G. **Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV**. 2015. 87 f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
- KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturas industriais através de processos de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- KOMMINENI, S.; ZOECKLER, J.; STOCKING, A. J.; LIANG, S.; FLORES, A. E.; KAVANAUGH, M. C.; RODRIGUEZ, R. A.; BROWNE, T.; ROBERTS, R.; BROWN A. **3.0 Advanced Oxidation Processes**. In: THE CALIFORNIA MTBE RESEARCH PARTNERSHIP. **Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether**

- (MTBE) from Drinking Water. 2. ed. California: Gina Melin, National Water Research Institute, 2000. 405 p.
- KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherms models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 93-106, 2006.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LEGRINI, O; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1933.
- LIANG, R.; HU, A.; LI, W.; ZHOU, Y. Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO nanobelt photocatalysts. **Journal Of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 10, p. 1-13, 2013.
- LINHARES, L. A; FILHO, F. B. E.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p.49-60, 2008.
- LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Analytical Methods in Photoelectrochemical Treatment of Phenol. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v 22, n.9, p. 1758-1764, 2001.
- MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Quím. Nova**, São Paulo, v 33, n. 2, p. 384-388, 2010.
- MECHICHI T.; MHIRI, N.; SAYADI, S. Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes trogii*. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 998-1005, 2006.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasil. 2011. 16 p.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quím. Nova**, São Paulo, v 30, n. 2, 2010.
- OANCEA, P; MELTZER, V. Kinetics of tartrazina photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. **Chemical Papers**, v. 68, n. 1, p. 105-111, 2013.
- PAROLIN, F. **Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H₂O₂ na degradação da tartrazina**. 2011. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

- PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Tecnologia, Unidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- PEARCE, C.I.; LLOYD, J.R.; GUTHRIE, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v.58, p.179-196, 2003.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BANOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis M: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.
- POLLOCK, I.; YOUNG, E.; STONEHAM, M.; SLATER, N.; WILKINSON, J. D.; WARNER, J. O. Survey of colourings and preservatives in drugs. **BMJ : British Medical Journal**, c. 299(6700), p. 649–651, 1989.
- PORTO, C. H. S. **Fotocatalise heterogênea em instrumental odontológico recoberto com nanopartículas TiO₂ e Ag**. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ortondontia) – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- PRADO, M. A; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.
- ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 f. (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- SANTOS, L. M.; AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo , v. 26, n. 9, p. 1817-1823, 2015.
- SASAKI, Y. F.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHITA, M.; KABASAWA, K.; IWAMA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, S. The comet with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research**, v. 519, p. 103-19, 2002.
- SILVA, A. V. A.; FONSECA, S. G. C.; ARRAIS, P. S. D.; FRANCELINO, R. V. Presença de excipientes com potencial para indução de reações adversas em medicamentos comercializados no Brasil. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v. 44, n. 3, p. 397-405, 2008.
- SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f.(Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.
- SPADARO, J. T.; GOLD, M. H; RENGANTHA, V. Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.58, n.8, p.2397-2401, 1992.
- SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Revista Ambiente e Água**, v. 4, n. 3, 2009.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HIRANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados. Caderno temático**. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

TELÊMACO, E. P.; CHIAVONE-FILHO, O.; WILL, I. B. S.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Fotodegradação através do processo oxidativo avançado de um efluente industrial contendo polímeros. *In*: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2005, Salvador. **Anais...**Rio de Janeiro: IPB, 2005.

TUHKANEN, T. A. **UV/H₂O₂ processes**. *In*: PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. 1. ed. London: IWA Publishing, 2004. 356 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes**. Epa/625/R-98/004. Washington, DC: Government Printing Office, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ultraviolet Irradiation + Hydrogen Peroxide**. Drinking Water Treatability Database. Disponível em: <http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=-300168699>. Acesso em Novembro de 2013.

URZEDO, A. P. F. M. **Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray**. 2008. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.