



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EVELLE DUARTE CARVALHO OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE FOLHAS DE
LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 E DA ÁGUA RESIDUAL DE UMA
INDÚSTRIA TÊXTIL**

Recife

2020

EVELLE DUARTE CARVALHO OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE FOLHAS DE
LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 E DA ÁGUA RESIDUAL DE UMA
INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e
Catálise

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Egues Dariva

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

O48d

Oliveira, Evelle Duarte Carvalho.

Desenvolvimento de um fotorreator estruturado de folhas de latão para degradação do corante RB5 e da água residual de uma indústria têxtil / Evelle Duarte Carvalho Oliveira - Recife, 2020.

117 f. figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientadora: Profa. Dra. Silvia Maria Egues Dariva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

Inclui referências, apêndice e anexos.

1. Engenharia Química. 2. Efluente têxtil. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Reator fotocatalítico. 5. RB5. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Dariva, Silvia Maria Egues (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2021-92

EVELLE DUARTE CARVALHO OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE FOLHAS DE
LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 E DA ÁGUA RESIDUAL DE UMA
INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 17 / 02 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Daniella Napoleão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Gilson Lima da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico

A Deus, meus pais e meu marido. Vocês foram os meus alicerces nessa caminhada, me deram forças quando cansada e quando os meus olhos viam apenas dores.

Sou grata

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por não me abandonar e fazer parte da minha vida. Foram muitos momentos árduos e muitas vezes de fraqueza, mas o Senhor sempre esteve presente me apontando o caminho certo e que eu poderia ir além, obrigada por ter me guiado até aqui. À minha mãe Maria das Neves, por todo o incentivo e apoio dado em todos os momentos da minha vida, mesmo com toda essa distância entre nós, sempre senti sua presença no meu dia a dia. A meu pai Orlando Oliveira, que sempre está me apoiando e me lembrando do porquê de vir para tão longe, e que eu deveria superar todas as barreiras encontradas aqui. Ao meu marido Alisson Gomes, pela dedicação, carinho, paciência, companheirismo, incentivo, enfim, por estar comigo sempre, principalmente nos momentos mais difíceis, e por ter compreendido a minha ausência quando se fez necessário. À minha família Duarte, pela preocupação e por sempre estarem comigo me apoiando. Em especial, ao meu tio Raimundo Nonato, por ter sido um grande amigo e incentivador dos meus estudos, e ao meu avô Alfredo Nepomuceno, por sempre ter me mostrado em seu riso, que o dia de amanhã sempre será melhor (In memory). Às minhas amigas Amanda e Martina, que mesmo distante sempre serão presentes. Aos amigos conquistados ao longo do mestrado, Émerson, Erica, Ítalo, André, e Thiago, pela parceria e ajuda concedida no laboratório. Ao professor e meu orientador Prof. Dr. Luciano Costa Almeida, por me ter concedido a oportunidade de apreender e crescer como pessoa e profissional, obrigada por essa amizade que criamos, por todo ensinamento e conhecimento transmitido, apoio, paciência e orientação. À minha coorientadora Prof. Dr^a. Silvia Egues e ao seu laboratório, pela disponibilidade para contribuir com esta pesquisa. Aos professores Dr. José Geraldo e Dr^a Marta Duarte, pela disponibilização dos equipamentos utilizados ao longo da pesquisa. À Fatinha pela parceria, carinho e amizade, obrigada por aqueles trocados para pagar o ônibus. Ao CNPq pela bolsa a mim concedida. Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

“Eu não sou tão forte quanto eu previa, nem tão fraca quanto eu temia. Não tenho o passo rápido como eu gostaria, nem paraliso como poderia. Aprendi a me equilibrar nos extremos. Se não tenho o direito de escolher todos os acontecimentos, me posiciono de acordo com os fatos.No final, o que me move não é forte o suficiente pra me derrubar, mas é intenso o bastante pra me fazer ir além.”

(Fernanda Gaona).

RESUMO

A água é um dos principais insumos das indústrias têxteis nas etapas de lavagem e tingimento das peças de tecido, como consequência, geram efluentes com uma composição complexa, com a presença de vários compostos orgânicos e inorgânicos de difícil tratamento. Muitos destes efluentes apresentam resistência aos tratamentos convencionais, causando transtornos ao ecossistema. Os processos oxidativos avançados (POA) têm ganhado destaque ao longo dos anos para sanar este tipo de problema, tendo como característica sua eficiência em degradar estes compostos recalcitrantes. Diante do exposto, o presente trabalho está embasado no desenvolvimento de um novo *design* de reator fotocatalítico para uso de fotocatalise heterogênea na degradação de compostos provenientes de indústrias têxteis. O fotorreator proposto tem sua abordagem principal na utilização de placas de latão como precursor fotocatalítico sob a influência de fonte de radiação artificial e solar. Basicamente, dois tipos de fotocatalisadores foram testados no fotorreator: placas de latão tratadas termicamente e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) depositadas nestas placas. Para avaliar o desempenho do fotorreator, e consequentemente, dos fotocatalisadores, foi estudada a fotodegradação de modelo sintético a base do corante *Reactive Black 5* (SA-RB5) em solução aquosa, bem como, efluente real bruto (ERb), tratado (ERt) da estação de tratamento de efluente da lavanderia (ETE) e efluente real tratado da lavanderia dopado com corante RB5 (ERtD-RB5). As técnicas de DRX e MEV-EDS comprovaram a presença e formação de nanofios de ZnO nas placas de latão após tratamento térmico, enquanto que, a técnica de DRS estimou um *band gap* do semicondutor em torno de 2,95 eV. Num estudo preliminar, através de um planejamento 2² com ponto central, os valores das fotodegradações do SA-RB5 variaram entre 49 e 72%. Para o efluente ERt foi obtida uma redução na DQO de 35% usando radiação solar. Já para o efluente ERtD-RB5 foi obtida uma fotodegradação de 62%. Desta forma, o tratamento utilizado mostrou bom resultado como um polimento aos tratamentos convencionais utilizados nas indústrias têxteis. Os testes de toxicidade descartaram a presença de intermediários tóxicos após as fotorreações. O modelo cinético proposto de Langmuir – Hinshelwood, mostrou um bom ajuste aos pontos experimentais, e ainda, evidenciou uma maior eficiência fotocatalítica do reator usando a fonte de radiação Solar, 32% mais rápida do que a fonte artificial.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Fotocatálise heterogênea. Reator fotocatalítico. RB5.

ABSTRACT

Water is one of the main ingredients of the textile industries in the washing and dyeing stages of the fabric pieces is water, as a consequently, they generate effluents with a complex composition, with the presence of several organic and inorganic compounds of difficult treatment. Many of these effluents have resistance to conventional treatments, causing disturbances to the ecosystem. The advanced oxidative processes (POA) have gained attention over the years to remedy this type of problem, having as characteristic their efficiency in degrading these recalcitrant compounds. In view of the above, the present work is based on the development of a new design of photocatalytic reactor for the use of heterogeneous photocatalysis in the degradation of compounds coming from textile industries. The constructed photoreactor has its main approach in the use of brass plates as photocatalytic precursor under the influence of artificial and solar radiation source. Basically, two types of photocatalysts were tested in the photoreactor: thermally treated brass plates and zinc oxide (ZnO) nanoparticles deposited in these plates. In order to evaluate the performance of the photoreactor, and consequently of the photocatalysts, the photodegradation of a synthetic model based on the dye Reactive Black 5 (SA-RB5) in aqueous solution was studied, as well as the raw effluent (ERb), treated (ERt) from the laundry effluent treatment station (ETE) and the real effluent treated from the laundry doped with dye RB5 (ERtD-RB5). The DRX and SEM-EDS techniques proved the presence and formation of ZnO nanowires in the brass plates after heat treatment, while the DRS technique measured a semiconductor band gap around 2.95 eV. In a preliminary study, using a 2^2 plan with central point, the values of the SA-RB5 photodegradation ranged from 49 to 72%. For the ERt effluent a 35% reduction in COD was obtained using solar radiation. For the ERtD-RB5 effluent a 62% photodegradation was obtained. Thus, the treatment used showed good results as a polishing to conventional treatments used in textile industries. Toxicity tests discovered the existence of toxic intermediates after photoreactions. The proposed kinetic model of Langmuir - Hinshelwood, showed a good adjustment to experimental points, and also showed a greater photocatalytic efficiency of the reactor using the source of solar radiation, 32% faster than the artificial source.

Keywords: Photocatalytic reactor. Textile effluent. Heterogeneous photocatalysis. RB5.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Etapas da cadeia produtiva da Indústria têxtil.....	24
Figura 2 -	Efluente das lavanderias no município de Caruaru	26
Figura 3 -	Fórmula estrutural do corante RB5	30
Figura 4 -	Representação esquemática simplificada do processo de degradação do corante	34
Figura 5 -	Ilustração das bandas de energia em metais semicondutor e isolante.....	36
Figura 6 -	Representação das estruturas cristalinas do ZnO, a) Rock salt; b) zinc blende e c) wurtzita	40
Figura 7 -	Tipos de fotorreatores. (a) Reator batelada e (b) reator tubular.....	46
Figura 8 -	Conceitos de projetos para calhas refletoras: (a) não concentrador, (b) concentrador e (c) coletor parabólico composto.....	47
Figura 9 -	Fotorreator Tubular	51
Figura 10 -	Aspecto geométrico do concentrador parabólico composto e seus parâmetros.....	52
Figura 11 -	Aspecto geométrico do concentrador parabólico composto truncado.....	53
Figura 12 -	Esquema do crescimento da <i>Lactuca sativa</i>	61
Figura 13 -	Padrão de Raios X das amostras: a) latão sem calcinar; b) latão calcinado a 500°C e c) e placa de latão recoberta com NPs ZnO.....	63
Figura 14 -	Imagens de Microscopia: a) Latão sem tratamento térmico, b) Latão calcinado a 500°C, c) Latão após cinco reusos e d) Latão recoberto com NPs ZnO.....	64
Figura 15 -	Representação do cálculo dos <i>Band gaps</i>	67

Figura 16 -	Foto reator Tubular esquema.....	70
Figura 17 -	Espectro característico do corante <i>Reactive Black 5</i> nos pH 5, 7 e 9	72
Figura 18 -	Teste de fotólise e adsorção	73
Figura 19 -	Ensaio fotocatalítico realizado no estudo preliminar.....	75
Figura 20 -	Carta de Pareto da degradação da solução de corante RB5 com concentração inicial de 40 mg.L ⁻¹	76
Figura 21 -	Estudo unilateral de diferentes concentrações da solução de corante RB5.....	77
Figura 22 -	Efeito da fonte de radiação	78
Figura 23 -	Incidência de fótons de UV-A e UV-B das fontes solar e artificial.....	79
Figura 24 -	Aumento da massa de óxido de zinco na área irradiada.....	81
Figura 25 -	Acompanhamento da eficiência do fotocatalisador com o reuso.....	82
Figura 26 -	Imagens de Microscopia utilizadas no experimento do reuso: a) Latão calcinado a 500°C e b) Latão após cinco reusos.....	83
Figura 27 -	Relação da influência do CPC nos experimentos fotocatalíticos.....	84
Figura 28 -	Cinética de fotodegradação do SA-RB5 quanto ao uso do fotocatalisador.....	85
Figura 29 -	Cinética de fotodegradação do SA-RB5 quanto ao uso da fonte de radiação.....	86
Figura 30 -	Dornas utilizadas no processo de lavagem dos jeans.....	87
Figura 31 -	Estação de Tratamento de Efluentes da lavanderia A.....	88
Figura 32 -	Acompanhamento do decaimento da coloração do efluente dopado com uma concentração de 25 mg.L ⁻¹ de RB5 (ERtD-RB5).....	90
Figura 33 -	Espectro de Varredura do ERtD-RB5.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Condições e padrões básicos para o descarte de efluentes em corpos hídricos estabelecidos pela resolução CONAMA 430/11.....	22
Tabela 2 -	Taxa de fixação e rejeição dos diferentes tipos de corantes aplicados às fibras	28
Tabela 3 -	Classificação dos processos oxidativos avançados.....	33
Tabela 4 -	Propriedades físicas do latão 260	39
Tabela 5 -	Degradação fotocatalítica baseada em ZnO em publicações relevantes	41
Tabela 6 -	Alguns parâmetros importantes associados a um sistema fotocatalítico	43
Tabela 7 -	Tipo de fotorreatores. (a) Reator batelada e (b) reator tubular.....	45
Tabela 8 -	Equação cinética mais utilizada na literatura para fotodegradação de corante	49
Tabela 9 -	Materiais e Reagentes utilizados ao decorrer da pesquisa..	54
Tabela 10 -	Matriz de planejamento fatorial 2 ² com ponto central em duplicata para estudo do processo de degradação da solução do corante <i>reactive black 5</i>	58
Tabela 11 -	Porcentagem dos elementos presentes no substrato	66
Tabela 12 -	Especificações geométricas do fotorreator, refletor e fontes.	70
Tabela 13 -	Percentual de degradação dos ensaios realizados no planejamento fatorial 2 ² com ponto central em duplicata.....	74
Tabela 14 -	Análise de DQO do SA-RB5 para diferentes tipos de radiação.....	80
Tabela 15 -	DQO do Efluente Real.....	89
Tabela 16 -	Quantidade média de sementes germinadas para a solução do corante RB5, efluente real dopado, controle positivo e controle negativo.....	92

Tabela 17 -	Média do crescimento radicular das sementes para a solução de corante RB5, efluente real dopado e controle negativo.....	93
Tabela 18 -	Valores de ICR e IG das sementes de alface e rúcula para a solução do corante RB5.....	93
Tabela 19 -	Valores dos nauplios mortos sob avaliação da ecotoxicidade para o efluente SA-RB5 e ErtD-RB5.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AR131	Ácido Vermelho 131
Art.	Artigo
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COMPESA	Companhia Pernambucana de Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPC	Concentrador parabólico composto
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CRA	Comprimento da Radícula na Amostra
CRC	Comprimento da Radícula no Controle Negativo
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
DRX	Difração de Raio X
ed.	Edição
EDS	Espectroscopia por energia espalhada de raio X
<i>E. sativa</i>	<i>Eruca sativa</i>
ER	Efluente real
ERb	Efluente real bruto
ERt	Efluente real tratado
SA-RB5	Solução aquoso a base de corante RB5
ERtD-RB5	Efluente real tratado dopado com corante RB5
<i>et al.</i>	e outro
ETE	Estação de tratamento de efluentes
ICR	Índice de Crescimento radicular

IG	Índice de germinação
L. sativa	Lactuca sativa
L500°	Placa de latão calcinada a 500° Celsius
LRZnO NPs	Placa de latão calcinada recoberta com nanopartículas de Zinco
MB	Azul de Metileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
MOFs	Redes metalorgânicas
Mo	Molibidênio
Mn	Manganês
MPPE	Mistério Público do Estado de Pernambuco
NBR	Norma Brasileira
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NTH 600	Inibidor de nitrificação
NPs	Nanopartículas
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
RB 21	Reativo azul 21
RB 19	Reativo azul 19
RPM	Rotação por minuto
TAC	Termos de Ajustamento de Conduta
UFPE	Universidade Federal do Pernambuco
UNIT	Universidade Tiradentes
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS.....	20
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL	23
2.2.1	A indústria têxtil em Pernambuco.....	24
2.3	CORANTE TÊXTIL.....	27
2.3.1	Classificação dos Corantes.....	27
2.3.1.1	<i>Corantes reativos: Reactive Black 5.....</i>	<i>29</i>
2.4	TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	31
2.5	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	32
2.5.1	Fotocatálise Heterogênea	33
2.6	SEMICONDUCTORES	35
2.8	SUBSTRATOS PRECURSORES.....	37
2.8.1	Latão	38
2.8.1.1	<i>Óxido de zinco.....</i>	<i>40</i>
2.9	FOTO REATOR.....	42
2.9.1	Tipos de Fotorreatores.....	44
2.9.2	Concentradores	47
2.10	MODELO CINÉTICO	48
2.11	TOXICIDADE.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	CONSTRUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO FOTORREATOR	51
3.1.1	Cálculo do concentrador parabólico composto	52
3.2	MÁTERIAIS E REAGENTES.....	54
3.3	PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	54
3.3.1	Procedimento de Imobilização do ZnO.....	55
3.3.2	Caracterizações	55
3.3.2.1	<i>Difração de Raios X.....</i>	<i>56</i>
3.3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....</i>	<i>56</i>
3.3.2.3	<i>Espectroscopia de reflectância difusa</i>	<i>56</i>
3.3.2.4	<i>Espectrofotometria Ultravioleta-Visível</i>	<i>57</i>
3.4	PLANEJAMENTO FATORIAL – ESTUDO PRELIMINAR.....	57

3.5	ESTUDO FOTOCATALITICO DO SOLUÇÃO AQUOSA A BASE DO CORANTE REACTIVE BLACK 5 (SA-RB5).....	58
3.6	EFLUENTE TÊXTIL.....	59
3.6.1	Caracterizações	60
3.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE	60
3.7.1	Toxicidade crônica frente a sementes.....	61
3.7.2	Toxicidade aguda frente a microcrustáceos	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LATÃO.....	63
4.1.1	<i>Difração de raios-X.....</i>	<i>63</i>
4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>64</i>
4.1.2.1	<i>Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....</i>	<i>65</i>
4.1.3	Espectroscopia de reflectância difusa - band gap	67
4.2	FOTORREATOR TUBULAR ESTRUTURADO	68
4.3	ENSAIOS FOTOCATALITICOS	71
4.3.1	Fotólise e Adsorção do SA-RB5.....	72
4.3.2	Estudo Preliminar – Planejamento Experimental	74
4.3.3	Efeito da Concentração inicial de RB5	76
4.3.4	Comparação entre fonte de irradiação: artificial e solar	78
4.3.6	Reúso.....	82
4.3.7	Influência do CPC na Fotodegradação do RB5.....	83
4.4	ESTUDO CINÉTICO.....	84
4.4.1	Influência do tipo de fotocatalisador na eficiência da degradação.....	85
4.5	ESTUDO DE CASO: FOTODEGRADAÇÃO DO EFLUENTE REAL	86
4.6	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE	91
4.6.1	Toxicidade crônica frente a sementes.....	92
4.6.2	Toxicidade aguda frente a microcrustáceos	94
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	96
	REFERÊNCIAS	98
	APÊNDICE A – LAUDO DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO EFLUENTE REAL COLETADO NA EMPRESA A.....	115
	ANEXO A – ESPECTRO DA LÂMPADA SUNLIGHT 300W	116
	ANEXO B - NORMA TÉCNICA PARA O CONTROLE DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS CPRH Nº 2.001	117

1 INTRODUÇÃO

Os recursos ambientais são indispensáveis à humanidade, entretanto os avanços industriais e tecnológicos e o consumo elevado da sociedade atual, podem gerar impactos ambientais irreversíveis. Dentre os principais impactos estão o aquecimento global, desmatamentos, extinção de algumas espécies faunísticas, como também a redução de recursos energéticos e hídricos (AMETA, 2018).

Um dos recursos globais imprescindíveis a vida, é a água, que aparentemente parece ter grande disponibilidade no planeta. Entretanto essa disponibilidade, é uma das maiores preocupações mundial, visto que, 40% da população enfrenta escassez de água na última década. Ou seja, até o ano de 2025 dois terços da população mundial morarão em áreas de grande estresse hídrico, até lá, o uso da água aumentará em 18% nos países desenvolvidos e 50% nos países em desenvolvimento. A alta demanda de água devido ao crescimento da população acarreta na poluição contínua por atividades humanas (PAL, 2017).

Algumas indústrias são peças fundamentais nesse desequilíbrio causado ao ecossistema e ao meio ambiente. Uma delas, é a indústria têxtil, que contribui com uma fatia considerável na economia de muitos países e consequentemente com a contaminação ambiental. A geração de resíduos oriundos da sua alta produção, quando não tratados adequadamente, oferece riscos à saúde humana, uma vez que podem apresentar propriedades mutagênicas e carcinogênicas (SANTANA *et al.*, 2016).

Embora existam os tratamentos de efluentes convencionais, utilizando técnicas físico-químicas, seguidas de tratamento biológico. O seu uso sequencial ou simultâneo de maneira combinada, até podem fornecer um método eficiente para remover ou degradar matéria orgânica, nutrientes e outros compostos. Entretanto, muitas vezes são ineficientes diante da complexidade química dos efluentes têxteis, detalhada execução e alto custo dos insumos (PUNZI *et al.*, 2015; QUEIROZ *et al.*, 2019). Portanto, na esfera industrial, faz-se necessária a exploração de novos processos alternativos que sejam viáveis economicamente e eficientes no tratamento de efluentes têxteis. Estudos e pesquisas no campo de tratamento físico-químico de águas residuárias têm levado à consolidação das técnicas fotoquímicas na degradação oxidativa de compostos

orgânicos dissolvidos e dispersos no meio aquoso, esses, geralmente, conhecidos como processos oxidativos avançados (POA) (MIKLOS *et al.*, 2018).

De acordo com Ameta (2018), a oxidação avançada geralmente envolve o uso de agentes oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), catalisadores (íons de ferro, eletrodos, óxidos metálicos) e irradiação (luz ultravioleta, luz solar, ultrassons) separadamente ou em combinação sob condições suaves (baixa temperatura e pressão) em fotorreatores catalíticos. O uso de fotorreatores usando POA, é um método atraente para o tratamento de efluentes, devido a sua polivalência e alternativa aos sistemas convencionais de tratamentos. Estes tipos de reatores apresentam vantagens como uma menor necessidade de espaço, operação simplificada, além do aproveitamento da fonte de radiação solar, como opção a fonte artificial (DIJKSTRA *et al.*, 2001).

O desenvolvimento de um bom fotorreator fotocatalítico sejam eles de leito fixo ou de leito fluidizado, está atrelado a parâmetros tais como à área superficial iluminada, a ataxa de transferência de massa, a possibilidade de aumento de escala, a fonte de radiação ultravioleta e visível, e à cinética da reação intrínseca, (DIJKSTRA *et al.*, 2001). Outro aspecto importante em sistemas que utilizam luz solar, é a utilização de uma superfície refletora que possa aumentar a eficiência da irradiação (ALFANO *et al.*, 2000).

Ainda, de acordo com Borges *et al.*, (2016), em muitos processos fotocatalíticos são utilizados sistemas do tipo batelada, que consiste numa mistura homogênea entre o semicondutor (pós, *pellets*) e o meio reacional. A perda contínua e dificuldade de recuperação do fotocatalisador elevam os custos operacionais deste tipo de processo. Desta forma, os fotocatalisadores na forma estruturado, suportado e/ou imobilizado, são uma alternativa viável para utilização em reatores fotocatalíticos, a vista disso, principalmente sua facilidade de reutilização do semicondutor. Os Foto-reatores de leito fixo com partículas imobilizadas ou placas com semicondutores também podem ser utilizados em várias aplicações práticas de fotocatalise, para isso são utilizados diferentes substratos entre eles polímeros (HEGEDŰS *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2020), metais (MURGOLO *et al.*, 2017) e ligas metálicas (CHOU *et al.*, 2017).

Dentre elas, o latão que é uma liga metálica constituída de cobre e zinco, metais que podem gerar semicondutores em sua superfície, o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de

cobre (CuO) (CHOU *et al.* 2017; EISSA *et al.* 2019, MOHAMMADZADEH, *et al.* 2020). Além de suas propriedades físicas e químicas importantes para o avanço e alcance dos objetivos desta pesquisa, teve-se como motivação suas características, tais como, material maleável, fotoestável a longo prazo - em comparação a outros óxidos de metais, baixo custo, além de apresentar um alto ponto de fusão, podendo ser calcinado a altas temperaturas (CHOU *et al.* 2017; DUBRONZE, 2018).

Diante do exposto, o objetivo principal da pesquisa é o desenvolvimento de um reator fotocatalítico a base de placas de latão para a fotodegradação de efluente da indústria têxtil. Tendo como objetivos específicos:

- Desenvolvimento de um fotorreator;
- Caracterizar o latão e os filmes fotocatalíticos de ZnO recobertos no latão;
- Observar a influência das variáveis, pH do meio e área irradiada em solução aquosa de RB5 (SA-RB5), por meio de um planejamento fatorial;
- Estudar o efeito da concentração inicial do corante RB5;
- Avaliar a reuso do fotocatalisador na degradação da solução do corante RB5;
- Avaliar o desempenho do fotorreator mediante a fotodegradação do efluente SA-RB5 empregando fonte de radiação artificial e solar;
- Realizar estudo cinético da fotodegradação do efluente ESA-RB5 utilizando modelos cinéticos já existentes;
- Avaliar a fotodegradação dos efluentes *em* solução aquosa de RB5 *dopado com* compostos utilizados em lavanderia (SD-RB5), bem como, efluente real (ER) de uma industrial de beneficiamento de jeans de Caruaru;
- Avaliar a toxicidade do efluente sintético SA-RB5 e SD-RB5.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é exposto a investigação bibliográfica apresetando os aspectos relacionados aos recursos hídricos, alternativa ao tratamento de efluentes têxteis e o desenvolvimento do fotorreator, bem como a pesquisa sobre o semicondutor ZnO e sua aplicação no Processos de Oxidação Avançada (POA), fotocatalise heterogênea. Além da abordagem sobre as análises de toxicidade para avaliar os efluentes.

2.1 POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

A água é um recurso natural e essencial para o ser humano, corresponde 97% da água salgada nos mares e oceanos; 3% da água doce e aquíferos subterrâneos. Ainda assim, apenas 0,4% da água no mundo é acessível às necessidades da humanidade. Embora esse número pareça mínimo e insuficiente, este recurso é ameaçado quanto a sua distribuição irregular, escassez e poluição; mesmo que seja considerada um recurso renovável (PARIENTE *et al.*, 2020).

Logo, uma das maiores preocupações mundiais é a sua poluição e contaminação. Visto que a presença de componentes ou fatores químicos, físicos e biológicos, comprometem a condição do tipo de corpo aquático, localização e o uso que ele propõe. E seu nível de contaminação, dependente altamente do tipo de corpo aquático, localização e o uso que ele propõe (SCHWEITZER, 2018).

A poluição natural consiste na presença de várias substâncias na água (resíduos vegetais, excrementos de animais, etc.) devido ao clima e à vida natural. Já a poluição urbana é caracterizada por conter alto teor de resíduos fecais e alimentares, além de possuir a presença de diferentes substâncias químicas comuns a produtos (detergentes, cosméticos, medicamentos, etc.). A poluição agrícola e pecuária é resultada do uso da água na agricultura, contaminando os corpos hídricos com pesticidas, biocidas e fertilizantes. Enquanto que a poluição industrial resulta do grande uso de água em processos, limpeza e refrigeração, muitas vezes produzindo e gerando resíduos sólidos e líquidos que causam efeitos sobre os ecossistemas (PARIENTE *et al.*, 2020).

Em virtude da constante geração de efluentes, muitas indústrias vêm ganhando grande destaque nos últimos anos. Segundo o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos de 2017, são lançados milhões de toneladas de esgotos e resíduos industriais sem o devido tratamento nos corpos hídricos de todo o mundo, tornando a água imprópria para o consumo (ONU, 2017). Estes resíduos produzidos por indústrias, são diversificados quanto à sua composição química contendo compostos inorgânicos e orgânicos. São resíduos poluentes com grande potencial para ser tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento (ARAUJO *et al.*, 2016).

De acordo com o relatório da ONU de 2019, a quantidade de água consumida pela agricultura e pelo setor industrial (incluindo a geração de energia) corresponde, respectivamente, a 69 e 19% da água retirada anualmente em todo o mundo (ONU, 2019). Devido à grande demanda no uso de água e os impactos gerados por lançamentos de efluentes tratados incorretamente, as autoridades têm sido cada vez mais severas com a criação de leis e fiscalização.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é o responsável por regulamentar por meio da Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 e pela Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, as condições e padrões de lançamento de efluentes e a Classificação da qualidade ambiental dos corpos hídricos, respectivamente. Os parâmetros básicos para descarte adequado estão apresentados na Tabela 1, respeitando o Art. 16, em que diz: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo.” (BRASIL, 2005; 2011).

Tabela 1 - Condições e padrões básicos para o descarte de efluentes em corpos hídricos estabelecidos pela resolução CONAMA 430/11.

Parâmetros	Especificações
pH	Entre 5 e 9
Temperatura	Inferior a 40°C e não exceder a variação de 3°C do corpo receptor, na zona de mistura
Materiais sedimentais	Até 1 mL.L ⁻¹ de materiais sedimentares em teste de 1 hora em cone Imhoff, para o lançamento em lagos e lagoas.
Regime de lançamento	Vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor
Óleos e Graxas	Para óleos minerais até 20 mg.L ⁻¹ , e óleos vegetais ou gorduras animais até 50 mg.L ⁻¹
Materiais flutuantes	Ausente
Demanda Bioquímica de Oxigênio (5 dias a 20°C)	Remoção mínima de 60% de DBO

Fonte: Adaptado de CONAMA 430/11, BRASIL, (2011).

Como pode ser observado na Tabela 1, os parâmetros avaliados pelo CONAMA, presam pela integridade e qualidade dos corpos hídricos. Uma vez que, a mensuração dos parâmetros é utilizada para supervisionar o estado dos corpos aquáticos. Por isso, parâmetros como: pH, são avaliados por terem um efeito sobre a taxa de crescimento microbiano, afetando as funções das enzimas metabólicas existente no meio. Ou seja, a maioria dos microrganismos sobrevivem bem entre a faixa de pH de 6,5 a 8,5. Mesmo assim, alguns sistemas enzimáticos conseguem tolerar pH extremo, prosperando em ambientes ácidos ou básicos (PATEL; VASHI, 2015); a mesma sistemática acontece quanto a temperatura. Quanto a Demanda bioquímica de oxigênio; sabe-se, que quanto maior a quantidade de resíduos em um corpo de água, maior será o volume de oxigênio necessário para separá-lo organicamente e, portanto, a estimativa da DBO para a água será maior. Ou seja, uma água menos poluída tem uma DBO mais baixa. (KUMAR; YAASHIKA, 2019).

Apesar do progresso obtido nas fiscalizações e técnicas de controle da poluição em vários setores industriais, o descarte de resíduos no meio ambiente ainda é uma séria questão problemática. Uma vez que, o constante crescimento das atividades industriais

no Brasil e no mundo, traz, como consequência, a continua geração de resíduos sólidos e líquidos de diferentes compostos sintéticos, existindo, portanto, a necessidade do avanço de novas tecnologias para tratamentos (PIZATO *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2019).

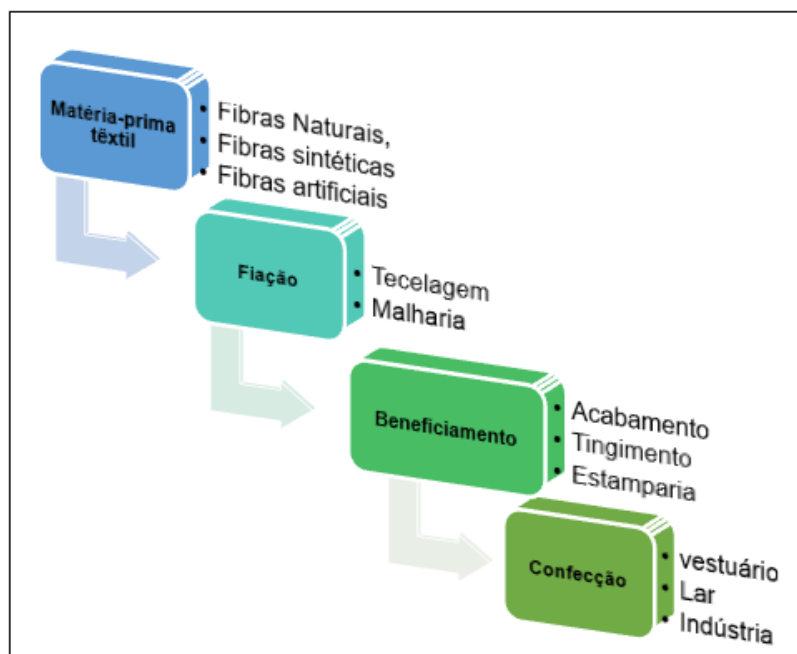
2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção – ABIT (2012; 2018), no Brasil o setor têxtil representa 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação. E em 2017 produziu, em média, 8,9 bilhões de peças (vestuário, meias, acessórios de cama, mesa e banho). Bem como, existem no Brasil 25,2 mil empresas formais de todos os portes distribuídas por todo o território nacional. Em sua maioria localizada na região sul, no estado de Santa Catarina, sudeste, nos estados de São Paulo e Minas Gerais, e Nordeste, nos estados de Pernambuco, Bahia e Ceará.

A indústria têxtil é um dos ramos industriais que colaboram gradativamente com o crescimento econômico, da mesma forma que algumas contribuem com o aumento dos impactos ambientais. São empresas complexas no âmbito de processamento, pois requerem alta quantidade de matérias-primas, várias etapas e diversos produtos químicos; que designa a qualidade e design das peças produzidas. (SIVARAM *et al.*, 2019).

As etapas produtivas constituintes da produção têxtil, são basicamente divididas em 4 etapas, como demonstrado na Figura 1: 1) fiação: produção de fios ou filamentos que serão preparados para a etapa da tecelagem; 2) tecelagem: fabricação de tecidos planos ou tecidos de malha; 3) acabamento ou beneficiamento: processo que confere a qualidade; 4) confecção: desenho, design, corte e costura. Na etapa final, os produtos podem tomar a forma de vestuário, de artigos para o lar, ou para a indústria (ARAUJO *et al.*, 2017).

Figura 1 – Etapas da cadeia produtiva da Indústria têxtil.



Fonte: Adaptado de ARAUJO *et al.*, 2017.

Em virtude do exposto, são vários os produtos químicos orgânicos existentes nos efluentes oriundos do processo de beneficiamento, a exemplo do tingimento têxtil, no qual utiliza diversos tipos de agentes; de fixação, espessante, amaciante, de acabamento, dentre outros. São compostos orgânicos complexos e simples, como fenóis, aminas, álcoois, éteres, lipídeos, ácidos, alcanos, olefinas, cetonas e outros heterocíclicos, que podem ser considerados produtos com potenciais em uma formação de um intermediário tóxico. (LIANG *et al.*, 2018). Ainda segundo Sivaram, (*et al.*, 2019), o efluente da indústria têxtil é extremamente alcalino e contém alta concentração de demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais.

2.2.1 A indústria têxtil em Pernambuco

No interior do estado de Pernambuco o desenvolvimento e expansão das indústrias de confecção têxtil tem adquirido relevância, sendo nos últimos anos, a principal atividade industrial da região agreste do estado (AMARAL *et al.*, 2012).

Concentra-se em um grande “Polo Têxtil”, composto principalmente, pelos municípios de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru (DIAS *et al.*, 2018).

De acordo com a Febratex (2019), não são apenas as grandes empresas que cresceram, mas também principalmente o pequeno e o médio empresário. Por essa razão, supõem-se que 18 mil empresas têxteis estão localizadas nas cidades de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Surubim. Juntas, produzem cerca de 800 milhões de peças de vestuário todos os anos, tanto para o comércio nacional quanto para o internacional. A água, insumo bastante escasso nessa região do agreste pernambucano, tem consumo por tonelada de tecido envolvida nos processos de beneficiamento têxtil, que varia dependendo da característica das confecções de cada cidade (GUIMARÃES *et al.*, 2018).

Em virtude do exposto, conforme Viana *et al.*, (2018), o consumo de água das lavandarias têxteis estudado no mês de julho do ano 2017 – localizadas no Polo Têxtil do agreste de Pernambuco, apresentaram dados distintos. Uma vez que, o consumo de água está relacionado a demanda de peças fabricadas. Logo, a lavanderia “A” consumiu 1.500.000 L.mês⁻¹ com uma demanda de 84.540 peças. mês⁻¹; a lavanderia “B” consumiu 1.260.000 L.mês⁻¹, para a produção de 52.500 peças no mês, já as indústrias “C” e “D” produziram uma menor quantidade de peças, respectivamente consumiram 112.000 L.mês⁻¹ e 600.000 L.mês⁻¹, equivalentes 7.500 peças.mês⁻¹ e 9.000 peças.mês⁻¹.

De acordo com Lima, (*et al.*, 2016), os impactos causados pelas lavanderias foi alvo de discussão no Governo do Estado de Pernambuco, que realiza fiscalizações e é auxiliado pelo Ministério Público do Estado (MPPE), o qual implantou medidas corretivas sobre as lavanderias. Conforme divulgado no Diário Oficial nº 187 de Outubro de 2012, as medidas adotadas; vão desde a distribuição de um Selo Verde, para mitigar os impactos ambientais, até exigir que os proprietários assinassem diversos Termos de Ajustamento de Conduta (TAC), comprometendo-se a adotar as medidas necessárias para fazer cessar a poluição sonora e ambiental. Mas, apesar dessas medidas, muitas lavanderias ainda continuam sem utilizar os métodos de tratamento de efluentes ideal, ou não utilizam corretamente, por medo de elevarem seus custos.

Nessas circunstâncias, o estado de Pernambuco tem enfrentado um grande problema, que é a poluição hídrica causada pelo lançamento de efluentes de indústrias

têxteis, situadas na região agreste, nos polos de confecções (Figura 2). A situação se agrava devido aos descartes serem feitos em corpos hídricos da região, responsáveis pelo fornecimento de água dos municípios, gerando graves problemas de qualidade da água para abastecimento e elevando o custo de tratamento para a empresa de água e saneamento (VIANA *et al.*, 2018).

Figura 2 - Efluente das lavanderias no município de Caruaru



Fonte: AMARAL *et al.*, (2012).

De acordo com Amaral *et al.*, (2012), fica clara a necessidade e importância de que existam medidas de conservação do meio ambiente, como o tratamento dos efluentes industriais; reutilização e redução de consumo da água; para que exista um desenvolvimento sustentável na Região. Nesse cenário, alguns órgãos são responsáveis pelo combate aos efeitos negativos da poluição no âmbito estadual, em especial, a Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH). A CPRH é o órgão de fiscalização direta das atividades poluentes no Estado, que atua a partir de instrumentos como as licenças ambientais e autorizações; fiscalização; monitoramento e educação ambiental.

Segundo a CPRH, a norma nº 2.001 estabelece critérios e padrões de emissão que controla a redução da carga orgânica industrial lançada direta ou indiretamente nos recursos hídricos do estado de Pernambuco. Na qual, exige um percentual de redução de DBO em 90%, para fontes poluidoras com a carga igual ou superior a 100 kg.dia⁻¹ e 70%, para fontes com carga inferior a 100 kg.dia⁻¹. Enquanto que a DQO, deve apresentar redução em 80%, para então os efluentes serem lançados.

2.3 CORANTE TÊXTIL

A presença de cor nos efluentes é um dos principais problemas para as indústrias têxteis. As cores são facilmente visíveis aos olhos humanos, mesmo em concentrações muito baixas. Não são facilmente degradáveis pelos métodos convencionais de tratamento, visto que sua remoção do efluente é um grande problema na maioria destas indústrias (SIVARAM *et al.*, 2019).

Os corantes têxteis, são basicamente compostos ionizantes e aromáticos que possuem diferentes moléculas cromóforas, responsáveis por sua cor e proficiência em sua capacidade de absorver radiação. Suas estruturas possuem anéis aromáticos que possuem sistemas eletrônicos deslocalizados, e são responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética, que tem comprimentos de onda baseados na energia das nuvens de elétrons (NATARAJAN *et al.*, 2017).

As indústrias têxteis usam diferentes classes de corantes com base nas fibras, são compostos coloridos que têm afinidade pelo substrato ao qual são aplicados. No qual, são fixados nas fibras têxteis por interação do tipo Van der Waals, hidrogênio e interação hidrofóbica. A fixação do corante depende de sua natureza, composição química e tipo de fibra na qual é aplicado. Logo exposto, eles podem ser classificados com base na origem, naturais ou sintéticos (BERRADI *et al.*, 2019, HAULE, NAMBELA; MGANI, 2019).

2.3.1 Classificação dos Corantes

Os corantes sintéticos e naturais são aplicados em diferentes substratos, sendo os sintéticos dominantes do mercado, devido à sua disponibilidade e fácil aplicação (HAULE, NAMBELA; MGANI, 2019). Podem ser classificados quanto a sua estrutura

química ou pelo uso/ método de aplicação nas fibras têxteis, papel, couros e plásticos ((ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Os corantes sintéticos, durante o processo de tingimento têm uma quantidade maior ou menor dispersa juntamente aos efluentes têxteis, mesmo com o uso de agentes de fixação durante o processo de produção. Na Tabela 2 apresenta-se uma estimativa relativa das taxas de fixação e rejeição de diferentes tipos de corantes, de acordo com a natureza das fibras têxteis a serem tingidas (BERRADI *et al.*, 2019).

Tabela 2- Taxa de fixação e rejeição dos diferentes tipos de corantes aplicados às fibras têxteis.

Corantes	Fibras Têxteis	Taxa de Fixação (%)	Taxa de descarga (%)
Ácido	Lã e nylon	80-93	7-20
Azo	Celulose	90-95	5-10
Básico	Acrílico	97-98	2-3
Cuba	Celulose	80-95	5-20
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Sintético	80-92	2-20
Reativos	Celulose	50-80	20-50
Enxofre	Celulose	60-70	30-40

Fonte: BERRADI *et al.*, 2019

Os corantes para acabamento têxtil são compostos orgânicos capazes de refletir ou difundir a radiação complementar e absorver a radiação da luz na faixa visível do espectro, como também tingir uma substância de maneira sustentável. Baseiam-se em grupos cromofóricos, auxocromos e estruturas aromáticas conjugadas, características referentes a classificação quanto a estrutura química. Visto que, o primeiro caracteriza-se por ter em sua estrutura um sistema deslocalizado com ligações duplas conjugadas; são exemplos: azo ($-N = N-$), sulfureto ($> C = S$), polimetina ($= HC-HC = CH - CH =$), entre outros. Os auxocromos, caracterizam por auxiliar na cor. Ou seja, o cromóforo exibe a ressonância de elétrons que permite absorver a luz na região visível do espectro eletromagnético e os auxocromos são responsáveis por mudar o comprimento de onda e controlar a solubilidade do corante (CHRISTIE, 2014; BERRADI *et al.*, 2019).

A bibliografia em relação aos corantes sintéticos é complexa, devido a diversas nomenclaturas que um corante pode ter. Quanto as nomenclaturas ao modo que é fixado os corantes podem ser classificados como: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

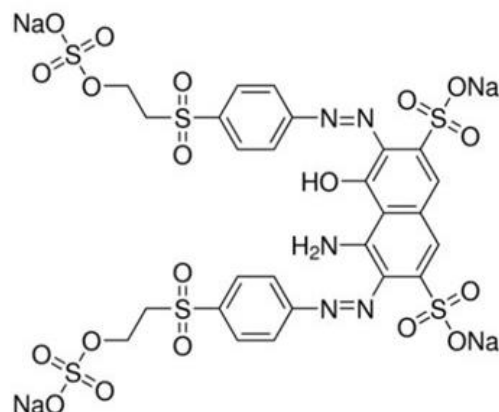
2.3.1.1 Corantes reativos: *Reactive Black 5*

Os corantes reativos, são corantes ânionicos, catiônicos. Que contêm um grupo funcional que podem formar ligações covalentes entre as moléculas do corante e o substrato, são solúveis em água. Como é o exemplo das fibras celulósicas e proteicas, que possuem grupos reativos para reações nucleofílicas com os corantes. Desta forma, os corantes reativos ligam-se as fibras por meio da reação de adição nucleofílica do grupo vinilsulfona ao grupo hidroxila da celulose. Dentre as classes principais dos corantes reativos estão: o azo, antraquinona e ftalocianina (CHRISTIE 2014; VASCONCELOS et al., 2016; HAULE, NAMBELA; MGANI, 2019).

De acordo com Bueno (et al., 2016), um dos corantes reativos mais utilizado no tingimento de jeans, algodão, lã e nylon; é o reativo preto 5 (RB5) conhecido como *Reactive Black 5*, de formula química $C_{25}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ e massa molar de $991,8 \text{ g.mol}^{-1}$, com absorbância máxima no comprimento de onda entre 597 – 599 nm.

O corante RB5 também é caracterizado pela grande quantidade de carbonos presente em sua estrutura, como a presença de anéis aromáticos, e elementos como enxofre, sódio e nitrogênio. Este último é característico do grupo dos azos corantes, pois possuem em sua estrutura um ou mais grupos azo ($C-N=N-C$), como demonstrado na Figura 3 (COTILLAS et al., 2018).

Figura 3 - Fórmula estrutural do corante RB5.



Fonte: VASCONCELOS *et al*, (2016).

A descoloração dos corantes azo e seus intermediários; as aminas e fenólicos, podem ser altamente tóxicos e difíceis de remover da natureza. O corante RB5 corante apresenta uma baixa fixação nas fibras e quando despejado no meio ambiente sem o tratamento adequado, representa um grande problema aos corpos aquáticos, por interferir na penetração da luz do sol, além de prejudicar o processo de fotossíntese (ZANONI, YAMANAKA, 2016; MOHAMED, ARUNPRASATH; PURUSOTHAMAN 2019).

A remoção e degradação do *Reactive Black 5*, têm sido bastante estudados nos últimos anos, por meio de diversos métodos; como adsorção (ÇINAR *et al.*, 2017, ZIANE *et al.*, 2018; MUNAGAPATI *et al.*, 2019), eletroquímica (MOOK *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2018), oxidação (LEE, LAI; JUAN 2018; BELLO, Y'NG; ABDUL RAMAN 2019) entre outros. Copete-Pertuz e seus colaboradores (2018) estudaram a fotocatalise com TiO_2 em luz UV (Philips 30W) para descolorir solução aquosa com RB5. Os autores, removeram 99,61% após 14 h de tratamento ($0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , 50 mg L^{-1} de RB5 e pH 7). Além disso, após 10 h de reação, conseguiram degradar 94,66% ($0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , 50 mg L^{-1} de RB5 e pH 3). Já, Rafiq e demais autores (2019), conseguiram uma degradação máxima de 98,32% do corante RB5 em 3 h, com o uso de ZnO dopado com 5 mM de Fe^{+3} , na presença de radiação artificial de 72 W.

2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Os tratamentos aplicados a efluentes têxteis, são diversos e possuem como objetivo principal, a mineralização completa ou parcial dos corantes em produtos finais, como CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- conforme aplicação. A remoção de cor dos efluentes têxteis, têm como alternativa, os métodos físicos como adsorção, floculação, sedimentação, coagulação, flotação, ultrafiltração e fotoionização, assim como os métodos químicos (por exemplo, eletrólise, neutralização, troca iônica, redução, oxidação, oxidação a ar úmido) (SINGH; ARORA, 2011). Independentemente do tipo de técnica, estudos e pesquisas continuam avançando em busca de novas tecnologias, mecanismos e métodos, que viabilizem baixo custo e alta eficiência do tratamento.

No entanto, durante os tratamentos, o composto alvo pode ser quebrado em outros compostos intermediário, o que pode suceder em danos maiores, a exemplo da toxicidade, e descartes inadequados de resíduos sólidos. Portanto, recomenda-se não apenas avaliar o desaparecimento do composto alvo, mas também analisar parâmetros globais como carbono orgânico total (COT) ou, pelo menos, demanda química de oxigênio (DQO) para garantir que o carbono orgânico se transforme em CO_2 (ORTIZ, RIVERO; MARGALLO 2019).

Os tratamentos convencionais (físico-químicos) são os mais utilizados pelas indústrias, por muitas vezes, serem mais fáceis de alcançar os parâmetros desejados pelos órgãos fiscalizadores de lançamento, apesar deles nem sempre serem rentáveis e ecológicos. Uma vez que é necessário um enorme consumo de eletricidade além de resultar em uma menor eficiência, já que há gerações de subprodutos e lodos que não podem ser reutilizados. Esse método consiste em mais de uma etapa e um longo tempo de retenção. Dentre as etapas, estão a coagulação e floculação, seguidos de tratamento biológico. São utilizadas para a eliminação de contaminantes orgânicos, além de diminuir os níveis de DBO, DQO e matéria orgânica. Sua desvantagem está no alto custo dos produtos químicos utilizados nas etapas, além da geração de lodo e seu descarte aquedado posterior ao tratamento (BHATIA *et al.*, 2017; PARIENTE *et al.*, 2020).

A adsorção, é outro método de tratamento para reter compostos solúveis não suficientemente removidos como poluentes emergentes em outros tratamentos, a

exemplo dos corantes nas indústrias têxteis, subprodutos orgânicos ou metais pesados. Pode ser definido como um processo que ocorre quando um soluto líquido (adsorvido) se acumula na superfície de um sólido (adsorvente) e forma um filme molecular ou atômico. Logo, é um método que permite alta porcentagem de remoção com geração mínima de lodo secundário, além de poder ser integrado a outros sistemas (BURAKOV *et al.*, 2018; SOPHIA; LIMA, 2018).

Outros métodos, são anaeróbios (SANTOS *et al.*, 2017) osmose reversa (HAN *et al.*, 2016; SAHINKAYA *et al.*, 2019), membrana (DILAVAR *et al.*, 2018; NADEEM *et al.*, 2019; CAO *et al.*, 2020), ultrafiltração (LAFI *et al.*, 2018; DUTTA, BHATTACHARJEE; DE, 2020), dentre outros, assim como os processos oxidativos avançados (ISARI *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2020).

2.5 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante a radical hidroxila (HO^\bullet) (ARAUJO, *et al.*, 2016). Esses processos são conhecidos por transformar os contaminantes em substâncias menos complexas como CO_2 e água, íons inorgânicos ou compostos menos tóxicos que por sua vez, podem ser degradados normalmente pelos tratamentos convencionais (VALLEJO *et al.*, 2015).

De acordo com Amorim *et al.* (2013) os POA se dividem em dois grupos (Tabela 3), os de reações homogêneas que abrangem os processos que empregam O_3 , H_2O_2 , radiação ultravioleta (UV) ou visível e os de reações heterogêneas, que aplicam catalisadores irradiados ou não. Esse último apresenta uma grande vantagem pois faz uso de catalisadores sólidos, geralmente semicondutores, que apresentam a capacidade de aumentar a velocidade da reação sem sofrer alterações químicas (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneo	O_3/H_2O_2	$O_3/H_2O_2/UV$
		O_3/UV
	$Fe(II)/H_2O_2$	H_2O_2/UV
		$Fe(II)/H_2O_2/UV$
Heterogêneo		Semicondutor/UV
		Semicondutor/ H_2O_2/UV

Fonte: Adaptado de FELTRIN (2010).

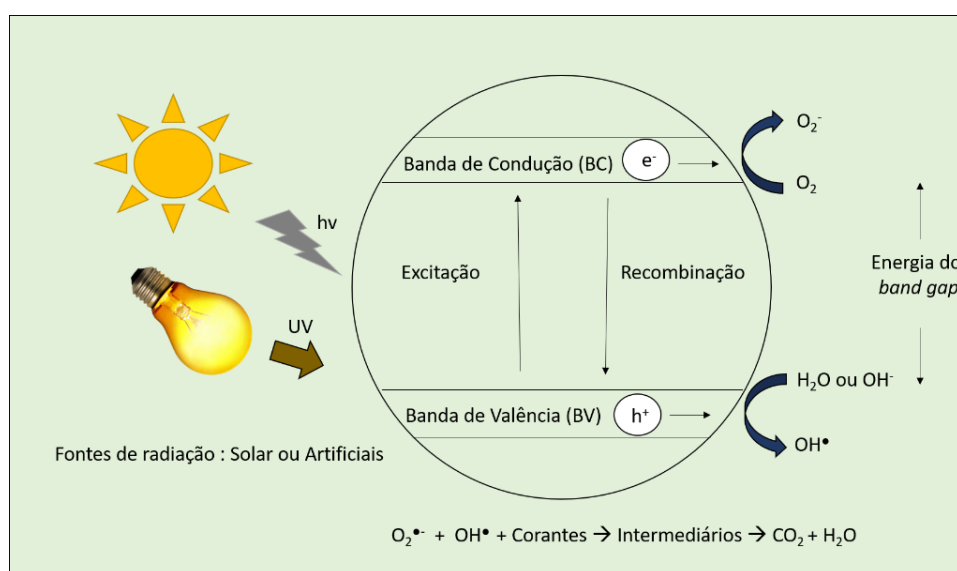
E ainda segundo Ameta (2018), os POAs têm muitas vantagens sobre outros métodos tradicionais para o tratamento de águas residuais, altas taxas de reação, e apresentam um potencial para reduzir a toxicidade e mineralizar completamente os contaminantes orgânicos. Além do que, este tipo de tratamento não gera resíduo, como acontece nos processos físicos, químicos ou biológicos, a geração de lodo. Também, os POAs apresentam como vantagem um custo no tratamento de efluentes relativamente baixo.

2.5.1 Fotocatálise Heterogênea

O termo "fotocatálise" existiu desde a década de 1910, e a origem deste termo é do grego, na qual é formado de duas partes: "foto" (fos) e "catálise" (katalyo). Em inglês, o prefixo "phos" significa luz enquanto que "katalyo" significa; quebrar ou decompor. Todavia, pode ser definido simplesmente como a aceleração de uma foto-reação com a presença de um catalisador (TEOH; SCOTT; AMAL 2012). Logo, em seguida a fotocatalise heterogênea foi descoberta a partir da descoloração de solventes orgânicos por fotooxidação, na qual espécies de oxigênio ativo foram produzidas na superfície do TiO_2 após a absorção da luz UV, pelos pesquisadores pesquisa Goodeve e Kitchener no final da década de 1930 (CORONADO *et al.*, 2013). Nos anos seguintes, ocorreu a aprimoração e a descoberta de novos fotocatalisadores, sendo de grande importância para o crescimento desta área.

A fotocatálise heterogênea tem se consolidado como uma técnica para a remediação e limpeza dos recursos naturais poluídos a décadas. É definida como a ativação de um processo químico por um sólido (conhecido como fotocatalisador ou semiconductor) irradiado por uma fonte de energia (solar, UV, visível). Neste processo, a luz incidente interage com o fotocatalisador, causando (em uma escala de tempo de femtossegundos) a geração de pares elétron-lacuna (e^-/h^+) se a energia for igual ou maior que o *band gap* (E_g) do material semiconductor, como mostrado na Figura 4 (DIAS *et al.*, 2018; BELVER *et al.*, 2019).

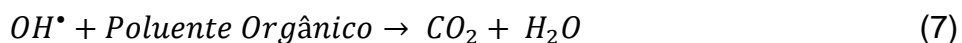
Figura 4 - Representação esquemática simplificada do processo de degradação do corante



Fonte: Adaptado de NATARAJAN *et al.* (2017).

O mecanismo geral da reação redox com semicondutores apresentado na figura 4 acima, divide-se em 3 etapas consecutivas. Em primeiro lugar, o elétron na banda de valência do semiconductor é excitado e salta para a sua banda de condução com assistência leve. Em seguida, os elétrons são transferidos para a superfície do catalisador. Então, o elétron é consumido na reação de redução, enquanto o vazio que carrega a carga positiva, é usado na reação de oxidação (WANG, 2018).

De acordo com Chang *et al.*, (2016), o mecanismo proposto para a decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos pode ser descrito pelas equações de (1–7).



Todavia, ainda que, a fotocatalise venha demonstrando ser uma técnica eficaz para o tratamento de soluções de corantes. A sua eficiência está relacionada com alguns fatores, como a estrutura da degradação da molécula do corante, a adsorção dos corantes na superfície do fotocatalisador (semicondutores) e a presença de outros poluentes na solução (MURCIA *et al.*, 2020).

2.6 SEMICONDUTORES

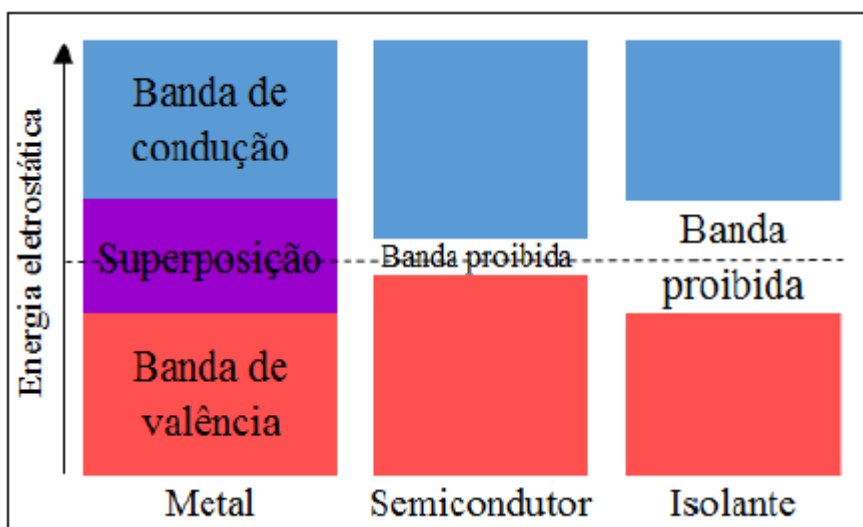
É importante enfatizar o conceito de banda proibida ou *band gap* (intervalo de banda), uma vez que é, a representação do potencial energético a ser superado pelos elétrons, quando submetidos a um determinado campo elétrico, expandindo, assim, sua energia cinética. Ou seja, se a energia adquirida pelos elétrons, for maior que a energia da banda proibida, esses elétrons passam da banda de valência para uma banda de energia superior, a banda de condução (CORREIA, DANTAS; ANDRADE, 2017).

Logo, na degradação fotocatalítica de qualquer composto orgânico ou corante presente no ar ou na água, o *band gap* do material fotocatalítico desempenha um papel importante. Pois a capacidade fotocatalítica da degradação do fotocatalisador depende principalmente da posição da banda do fotocatalisador, visto que a posição da banda determina o poder de oxidação ou redução (NATARAJAN *et al.*, 2017).

Como exposto na figura 5, a banda proibida define o tipo de material de acordo com o seu potencial energético. Podendo ser: condutor; quando caracterizado por sua banda de valência não totalmente preenchida, ou por apresentar uma sobreposição com a banda de valência ou condução. Os isolantes, são os materiais que apresentam uma

banda proibida larga, tornando improvável o deslocamento dos elétrons, ou seja, é necessária uma grande energia para que os elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução, ou vice-versa. Já os semicondutores, são um caso particular dos materiais isolantes, todavia, a diferença está no tamanho da banda proibida. Visto que, se a energia for menor ou até da ordem de 3,7 eV classifica-se como semicondutor, enquanto que se for maior que este valor, classifica-se como isolante (SWART, 2008).

Figura 5 - Ilustração das bandas de energia em metais, semicondutor e isolante



Fonte: CORREIA, DANTAS; ANDRADE (2017).

Os semicondutores, tornam-se ideais para a aplicação como fotocatalisadores, por necessitarem de uma energia menor para os elétrons se deslocarem entre a bandas de valência e banda de condução. Portanto, eles podem ser categorizados em dois tipos, que são semicondutores do tipo p (o orifício é o principal portador de carga) e o tipo n (o elétron é o principal portador de carga). A energia de *bandgap*, caracteriza-se quanto as propriedades fotocatalíticas de um óxido metálico, os comprimentos de onda de irradiação e a adsorção das espécies. Consequentemente, óxidos metálicos com intervalos de banda maiores só podem ser ativados na região UV, enquanto aqueles com intervalo de banda menor podem realizar uma melhor atividade fotocatalítica em amplas faixas da região de luz, que inclui luz solar e luz visível. Nas últimas décadas, vários óxidos metálicos foram examinados por sua atividade fotocatalítica para a degradação de poluentes orgânicos da água (LUM *et al.*, 2020).

É bem conhecido que, o intervalo de bandas de vários semicondutores encontra-se entre 0,7 a 5 eV. Portanto, são vários os semicondutores já estudados pela literatura, TiO_2 (ÂNGELO *et al.*, 2016), Ag-ZnS; ZnS (CHOI *et al.*, 2016), CuO-ZnO (SHIRZADI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2016; CHOU *et al.*, 2017), dentre outros. Em particular, os aplicados a fotodegradação de poluente presente na água, são especificados como fotocatalisadores com band gap na faixa de 2,0 a 3,3 eV (NATARAJAN *et al.*, 2017).

Dentre os expostos, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais estudados e usados em reações fotocatalíticas. É um semicondutor do tipo n que apresenta como características um *band gap* entre 3,03 e 3,2 eV, a depender da sua fase, oferece baixo custo, alta estabilidade química e térmica, fotosensibilidade, bem como não apresenta toxicidade (MARQUES *et al.*, 2019). Suas características podem variar de acordo com sua estrutura cristalina, na qual pode-se encontrá-lo em 3 formas cristalinas anatase, brookita e rutilo. Sendo a fase anatase, a que melhor apresenta atividade fotocatalítica, em consequência da sua eficiência sob radiação UV (AL-MAMUN *et al.*, 2019).

Outro semicondutor bastante utilizado é o óxido de Zinco (ZnO), por se assemelhar com o TiO_2 , que desponta como uma alternativa ao uso do TiO_2 , além de apresentar vantagens diante de outros semicondutores. Suas nanopartículas apresentam como vantagem alta absorção da radiação ultravioleta e longa vida útil, ganhando grande destaque em processos fotocatalíticos (LEE *et al.*, 2016).

2.8 SUBSTRATOS PRECURSORES

São várias as técnicas que ao longo dos anos vêm expandindo, os métodos de síntese de materiais estruturados aplicados como semicondutores, dentre eles os óxidos são os mais estudados. Os métodos mais utilizados para a síntese desses óxidos são: as baseadas em precursores poliméricos (sol-gel e Pechini), precursores metálicos (ligas), entre outras (AL-GAASHANI *et al.*, 2013).

Dentre as classes de substratos precursores, os polímeros são os mais utilizados para a síntese de semicondutores. Para Choppali; Gorman (2008), a formação de filmes finos policristalinos de óxido de zinco texturizado (ZnO) sobre substratos de safira,

sintetizados através de precursores poliméricos aquosos, permitem um crescimento de grãos e aumento da texturização nos filmes.

Outra classe de material precursor que também tem chamado atenção, são as redes metalorgânicas (MOFs), também chamados de polímeros de coordenação porosos. Estes são constituídos por moléculas orgânicas multi-funcionalizadas que são ligadas por unidades inorgânicas para formar sólidos porosos com uma geometria regular e muitas vezes previsíveis (FURUKAWA *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2018).

Dentre outros precursores, cinzas de bagaço de cana, as cinzas de carvão, cinzas de casca de arroz e cinzas vulcânicas, tem sido estudada e surgem com grande potencial de serem aplicadas como material precursor eficaz para a preparação de fotocatalisadores. Basicamente, são compostas de diferentes elementos, incluindo P, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, B e Mo, além de sílica, alumina e magnetita. As vantagens de alta capacidade de adsorção, alta capacidade de troca iônica, alta área superficial significativa e reutilização (LUM *et al.*, 2019).

Muitos desses métodos de síntese para a obtenção do semicondutor, demanda um tempo elevado, muitas vezes utilização de equipamentos complexos e reagentes custosos (AL-GAASHANI *et al.*, 2013).

As ligas metálicas surgem como uma alternativa viável, de síntese simples e baixo custo, como precursoras na formação de semicondutores e como suportes de filmes fotocatalíticos. Os metais puros normalmente não exibem todas as características suficientes para serem aplicados na produção de diversos produtos utilizados na sociedade. Por isso, o desenvolvimento das ligas metálica, que são misturas de dois ou mais metais (Al, Pt, Zn, Cu, Mg, dentre outros), dentre elas o latão tem sido bastante estudado por diversos autores (YUAN *et al.*, 2013; CHANG *et al.*, 2016; CHOU *et al.*, 2017).

2.8.1 Latão

O cobre e suas ligas são utilizados pela humanidade desde o início da civilização, como é o caso do latão, uma liga composta de Cu e Zn, utilizada há pelo menos três mil anos. Atualmente, o latão ainda é usado maciçamente em muitos campos, do encanamento a dispositivos microeletrônicos de alta tecnologia. Uma melhor

compreensão e controle da reatividade química desse material pode levar a um progresso significativo no processo de fabricação. Sua reatividade tem sido amplamente investigada desde o início dos anos 30 (WIAME *et al.*, 2015).

Desta forma, diante de suas características, o latão surge como uma alternativa viável como precursor do fotocatalisador ZnO. Dentre as propriedades desta liga (Tabela 4), se destacam o brilho intenso; maleabilidade, o que permite que seja transformada em chapas e lâminas; ductilidade; condutibilidade; resistência mecânica e à corrosão, além do seu alto ponto de fusão ($>900^{\circ}\text{C}$) que permite sua calcinação a altas temperaturas (DA SILVA, 2015). Ou seja, quando calcinado a altas temperaturas, os metais presentes na liga de latão C260 (70%Cu e 30%Zn) podem reagir com o oxigênio formando os óxidos de cobre (CuO) e de zinco (ZnO) (CHOU *et al.* (2017).

Tabela 4 - Propriedades físicas do latão 260.

Propriedades	Especificações
Densidade a 20°C	8,53 g/cm ³
Condutibilidade Térmica a 20°C	0,290 cal/cm ² /cm/s/°C
Calor específico a 20°C	0,090 cal/g/°C
Condutibilidade elétrica	28,0% IACS
Resistividade elétrica a 20°C	6,16 g/m ²
Ponto de Fusão	955°C
Módulo de Elasticidade	11200 kg/mm ²
Módulo de Rigidez	4200 kg/mm ²

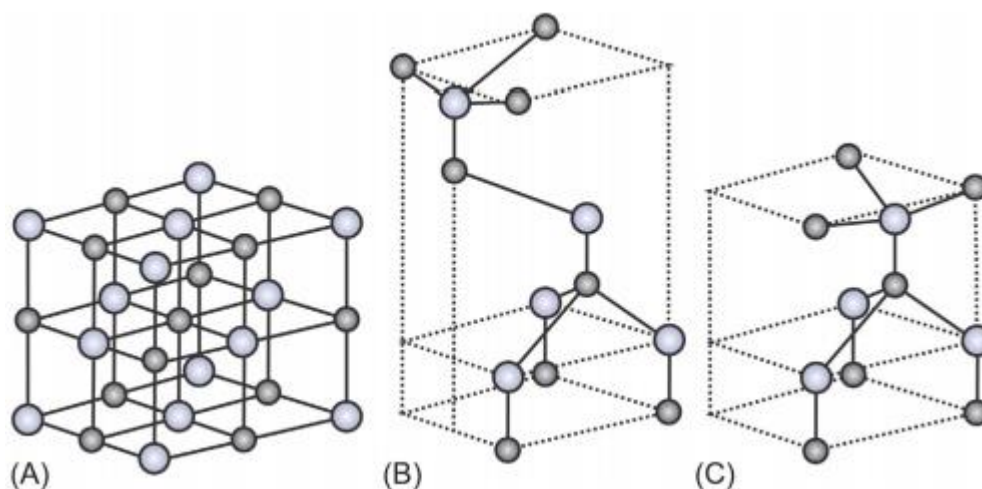
Fonte: LG STEEL (2019).

Em comparação com outros métodos de obtenção de semicondutores óxidos, a oxidação térmica da liga metálica, é uma simples abordagem para geração de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO). As nanoestruturas de óxido obtidas por essa abordagem mostram ampla capacidade de crescimento na superfície e alta pureza, pois elimina a necessidade de vários estágios para os processos de síntese química catalítica na obtenção de nanoestruturas de óxido (YUAN *et al.*, 2013).

2.8.1.1 Óxido de zinco

O ZnO tem sido estudado por décadas, tendo se destacado em perspectivas de aplicações em optoeletrônica, luminescência, absorção óptica, diodo emissor de luz, laser de diodos, sensores e catalisadores, células solares (FELTRIN, 2010). Possui três fases diferentes: wurtzita, zinco blenda (*zinc blende*) e cubica (*Rock salt*) (Figura 6). E sob condições normais, a fase wurtzita é a mais estável termodinamicamente em condições ambientais (BELVER, *et al.*, 2019). As outras duas estruturas são raras de serem sintetizadas. No entanto, a wurtzita, é a estrutura mais comum, que consiste em uma estrutura hexagonal, na qual na cela unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio, com dois parâmetros de rede a e c , com valores de 0,3296 e 0,5206 nm, respectivamente (MARANA *et al.*, 2010; LUM *et al.*, 2020).

Figura 6 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO, a) Rock salt; b) zinc blende e c) wurtzita



Fonte: Grabowska *et al.* (2018).

E ainda, de acordo com Feltrin (2010), a fase wurtzita possui uma estrutura relativamente aberta, que oferece uma maior capacidade de incorporação de impurezas e contaminantes. Sua estrutura é facilmente adaptada para melhorar a atividade fotocatalítica sob iluminação de luz visível. Isso ocorre porque o ZnO é um semiconductor do tipo n com amplo intervalo de *band gap* de 3,37 eV e grande energia de ligação

excitada em torno de 60 meV. (WETCHAKUN *et al.*, 2018; LUM *et al.*, 2020). Se comparado com o TiO_2 , ele demonstra semelhante valor de *band gap* (3,02 – 3,2, a depender da fase) e uma melhor foto-resposta para a degradação fotocatalítica com alguns corantes em água, devido ao efeito da superfície e do tamanho quântico do ZnO nanoestruturado (BELVER *et al.*, 2019; LUM *et al.*, 2020). Com esta perspectiva, na tabela 5, pode-se observar alguns estudos realizados com ZnO aplicado a atividade fotocatalítica quanto a degradação de corantes.

Tabela 5 - Degradação fotocatalítica baseada em ZnO em publicações relevantes.

Catalizador	Corante	Máxima Degradação	Fonte de Radiação	Referência
ZnO, ZnO-Ag e ZnO-Pd	RB19 e RB21	100% e 91% (respectivamente aos corantes)	Lâmpada de vapor de mercúrio (feita de quartzo, 7,1 W, $250 < \lambda < 700$ nm)	Rodrigues <i>et al.</i> , (2020)
NPs ZnO-Mg	MB	96%	Lâmpada de xenônio de 100 W sem ozônio com potência de 1 sol	Adam <i>et al.</i> , (2020)
Ni-dopado com NPs ZnO	índigo carmim	93%	Luz UV	Uma; Ananda; Nandaprakash (2019)
BiOI / ZnO	vermelho ácido 18	85%	Lâmpadas de halogênio (300 W, Osram)	Jorfi <i>et al.</i> , (2018)
ZnO / Zn_2TiO_4	RB5	97%	Lâmpada de vapor de mercúrio de 125W	Pinto; Peralta-Zamora; Wypych (2018)
ZnO, ZnO-La e ZnO-Ag	RB5	69%	iluminação policromática UV-A (18 W)	Milenova <i>et al.</i> , (2017)

Fonte: A autora (2019).

Ainda sobre a Tabela 5, observa-se que em sua grande maioria os catalisadores de ZnO assistido com outros elementos, obtiveram alta porcentagem de degradação. Sobre os catalisadores, ZnO-Ag e ZnO-Pd, pode-se afirmar que exibiram alta atividade

fotocatalítica em relação à degradação dos corantes em soluções puras, mas não obtiveram nenhuma degradação quando utilizados para degradação de corantes em efluentes reais. Já as NPs ZnO-Mg, verificou-se que a adição de Mg às redes de ZnO aumenta a absorção dos íons hidroxila sob a superfície dos NPs, consequentemente, atuando como um local de armadilha, levando à diminuição da recombinação do par elétron-buraco, desta forma, melhorando a fotodegradação. O mesmo ocorreu para os ZnO-Ni e ZnO-La, evidenciando a alta eficiência do óxido de zinco como semiconductor na degradação dos corantes, colocando-o como um fotocatalisador promissor para a degradação de compostos orgânicos.

Em trabalho realizado por Grabowska *et al.*, (2018), os autores constataram que o óxido de zinco faz recombinações rápida dos portadores de carga durante uma reação, o que leva a diminuição da velocidade das reações de degradação na interface semiconductor-líquido. Por isso, diversos autores estudam o aumento do desempenho com as combinações com metais de transição, terras raras ou metais nobres. Outra inconveniência está na utilização destes semicondutores em fotorreatores em suspensão com o efluente, principalmente, pela sua recuperação do meio reacional após tratamento. Devido a isto, os fotocatalisadores suportados (estruturados ou impregnados) surgem como uma alternativa em relação ao sistema em suspensão (fotocatalisador em pó + efluente).

2.9 FOTO REATOR

Fotorreatores com projeto “ótimo” são desenvolvidos com base no aproveitamento maximizado da energia radiante, visto que, a distribuição de energia radiante no espaço reacional é o parâmetro chave para a modelagem e o projeto de foto reatores (CAMERA-RODA *et al.* 2005 *apud* SALES, 2010). Como alternativa aos sistemas de tecnologias suspensos, os foto reatores oferecem uma menor necessidade de espaço terrestre e maior simplicidade de operação e etapas de processo com melhor mobilidade (PARIENTE, 2020).

Porém, o desenvolvimento e otimização de reatores para o uso de processos fotocatalíticos em escala industrial, ainda é um grande problema, devido a sua

implementação e eficiência em larga escala para os tratamentos de efluentes (PESTANA *et al.* 2017). E ainda segundo Wetchakun (*et al.*, 2018), a capacidade de fotodegradar os compostos orgânicos/inorgânicos tóxicos na água, é influenciada especialmente por parâmetros associados ao foto reator (Tabela 6), que talvez na prática do dia a dia de uma empresa requer um pouco mais de paciência.

Tabela 6 - Alguns parâmetros importantes associados a um sistema fotocatalítico

Parâmetros	Especificações
pH	O efeito do pH depende da carga superficial do catalisador no nível de pH da solução do corante, considerando o ponto isoelétrico do catalisador. Se os catalisadores tiverem a carga da superfície oposta ao corante, a maior força eletrostática afeta a probabilidade de absorção do corante na superfície do catalisador.
Velocidade de agitação	O aumento da concentração do reagente e a taxa global de reação é devido a consequência do aumento de velocidade de agitação.
Concentração de fotocatalisador	Em baixa concentração de fotocatalisadores, a taxa de reação exibe um aumento até o ponto ótimo na maior taxa de reação. Na alta concentração fotocatalítica do fotocatalisador, a taxa de reação diminui a partir do ponto ótimo. Essas duas mudanças diferentes podem ser elucidadas pela dependência da concentração do fotocatalisador.
Concentração inicial de poluentes	A correlação entre a concentração da substância orgânica inicial e a taxa de reação tem a tendência similar da correlação entre a concentração do fotocatalisador e a taxa de reação. É porque o efeito de triagem de luz é a mesma causa para ambas as relações, cujo número de moléculas orgânicas / inorgânicas além da condição ótima resulta em mais luz difusa do sistema e menos luz incidente exposta às superfícies fotocatalíticas.
Intensidade da luz	Na exposição a intensidades de luz, a taxa de reação é independente da intensidade da luz. A função da taxa de reação inicial depende da intensidade da luz sem a limitação da resistência de transferência de massa.
Temperatura de reação	A taxa de reação tem dependência linear com a temperatura de reação. A mesma relação de dependência da temperatura de reação também aparece para reação de corante, penetração de UV e adsorção de moléculas de corante em superfícies fotocatalíticas.

Fonte. Adaptado de Wetchakun, 2018.

Além dos parâmetros expostos na tabela 6, outro parâmetro bastante importante é o tipo de material que constitui o reator. É evidente que a escolha do material deve ser o máximo de transparente à luz solar e, ao mesmo tempo, absorver a menor quantidade das fontes de radiação. Outro aspecto são as limitações de tamanho, problemas de

vedação, risco de quebra e custo. Dessa forma, os materiais comuns que atendem a esses requisitos são polímeros fluorados e acrílicos, e vários tipos de vidro. Em particular, os fluoropolímeros são uma boa escolha de materiais devido à sua alta transmitância de luz UV e estabilidade química. Quanto ao quartzo, um tipo especial de vidro, possui excelente transmitância UV, boa resistência térmica e química. Todavia, seu alto custo o torna completamente inviável para aplicações fotocatalíticas em larga escala. Um vidro convencional é inadequado, porque absorve parte da radiação UV que atinge a superfície do fotorreator devido ao seu alto teor de ferro. No entanto, o vidro com borossilicato têm um baixo teor de ferro e boa transmitância no espectro solar, além de um custo acessível (SPASIANO *et al.*, 2015).

Neste sentido, diferentes tipos de fotorreatores e suas aplicações usuais em tratamento de efluentes têxteis exibem certas dificuldades, tais como: agitação dos fluidos; ativação do catalisador por meio da energia solar, a sua iluminação (é uma complexidade adicional, pois os fluxos solares mudam com o tempo) a concentração inicial ou volume do reator; área irradiada do reator e vazão (BAHNEMANN; LAWTON; ROBERTSON 2013).

2.9.1 Tipos de Fotorreatores

Os reatores podem ser classificados, quanto a fonte de luz com base no comprimento de onda escolhido para ativar o catalisador: radiação visível ou ultravioleta; quanto ao tipo de fonte de luz: lâmpadas convencionais ou diodos emissores de luz.

Os reatores fotocatalíticos também são classificados com base na luz natural (fotorreatores solares) e na fonte de luz artificial usada para irradiação com base no uso do sistema de concentração de luz. Os reatores também são classificados de acordo com a forma do catalisador - sistemas de catalisadores suspensos ou imobilizados e tamanho do catalisador. Os suspensos são bem conhecidos por seu design e eficiência simples, enquanto que os reatores imobilizados são conhecidos pela fácil separação do catalisador. Já os adicionais são classificados com base no modo de recirculação, contínuo ou em batelada e também por seu regime hidrodinâmico (reator tanque completamente agitado (CSTR) e reator plug flow (PFR) (SUNDAR; KANMANI, 2019).

Tabela 7 - Eficiência de alguns reatores utilizados na literatura.

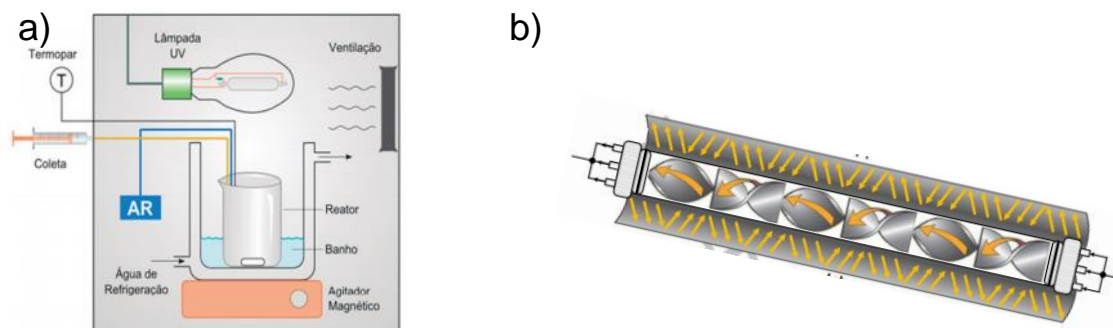
Tipo de Reator	Fotocatalisador / Formato	Corante	Máx. Degradação	Fonte	tempo	Referência
Batelada	Zn ₂ SnO ₄ / Barra unidimensional	RhB e MO	98% e 82% (respectivamente)	Lâmpada de halogéneo de tungstênio - irradiação com luz visível 350W	60 e 75 min	Jain; Shah; Shimpi, (2020)
Contínuo	TiO ₂ /NO ₃ -@TC / Cerâmica	RhB	100%	Lâmpada Philips TUV 36W / G 36 T8 UV	5 h	Neolaka <i>et al.</i> , (2019)
Batelada	ZnO	RB5	100%	lâmpadas UV-C de 96W	20 min	Lee; Lai; Juan (2018)
leito compactado rotativo	Ag ₃ PO ₄ / AgBr / Ag-HKUST-1-MOF	MB, AO e EY	92,01%, 89,57% e 89,96% (respectivamente)	LED Azul	75 min	Mosleh <i>et al.</i> , (2017)
Contínuo	Carvão ativado - TiO ₂ /Nanocompósito	AR131	100%	Lâmpada UV 196W	3 h	Singh <i>et al.</i> , (2016)

Fonte: A autora (2019).

Alguns trabalhos na literatura (Tabela 7) mostram a busca pela melhoria de novos fotorreatores, ainda que é um grande desafio para a reprodução em escala industrial.

Na fotocatalise heterogênea, a combinação de fotorreatores e estudos de diferentes fotocatalisadores têm sido muito pesquisados. Uma das vantagens está em um fotocatalisador que possa ser recuperado e reutilizado. Dentre os reatores citados na Tabela 7, o mais utilizado para os estudos em laboratório é o de batelada, como demonstrado na Figura 7 a). Nesse tipo de reator normalmente o fluido tem um contato maior com a fonte, no qual deve-se levar em consideração outros parâmetros, como a evaporação.

Figura 7 - Tipos de fotorreatores. (a) Reator batelada e (b) reator tubular.



Fonte: SCHALENBERGER *et al.* (2018); DÍEZ *et al.* (2018).

Como alternativa aos reatores em bateladas, existem os fotorreatores tubulares com concentradores parabólicos compostos (CPCs), como mostrado na Figura 7. Estes que fornecem uma mistura intensa, melhora a difusão de poluentes/reagentes para alcançar a interface líquido-fotocatalisador e aumenta os locais de superfície ativos no meio reacional, além disso, os CPCs aumentam a eficiência da iluminação, permitindo maior incidência de ftons no fotocatalisador (DÍEZ *et al.*, 2018).

Os fotorreatores tubulares oferecem alternativas ao emprego de fotocatalisadores estruturados. Pois, sabe-se em geral, que os processos fotocatalíticos utilizando suspensões de catalisadores, apresentam maior eficiência por disponibilizar uma maior área de superfície no meio reacional. No entanto, trabalhar com suspensões de catalisadores tem desvantagens significativas, como: alta dificuldade na separação do meio aquoso, pode ocorrer forte dispersão / absorção de luz e alto custo de manutenção do sistema operacional (CORONADO *et al.*, 2013; DÍEZ *et al.*, 2018).

Diante do exposto, diversos autores têm explorado diferentes técnicas para a deposição de fotocatalisadores sobre suportes. Já foram testados, os baseados em sílica, argilas, cerâmica, polímeros orgânicos, aço inoxidável, quartzo (CORONADO *et al.*, 2013), e diversas estruturas para suporte foram adotadas, como placas (CHANG *et al.*, 2016), malhas metálicas (PORSIN *et al.*, 2016), fibras (NEVES *et al.*, 2019), nanotubos (DOONG; LIAO, 2017), e estruturas monolíticas (RIBEIRO *et al.*, 2020).

Logo a utilização de fotorreatores estruturados e imobilizados na fotocatalise heterogênea, ainda requer alguns aprimoramentos, tais como: mistura do fluido dentro do reator; redução da distância de difusão do volume para a superfície do catalisador;

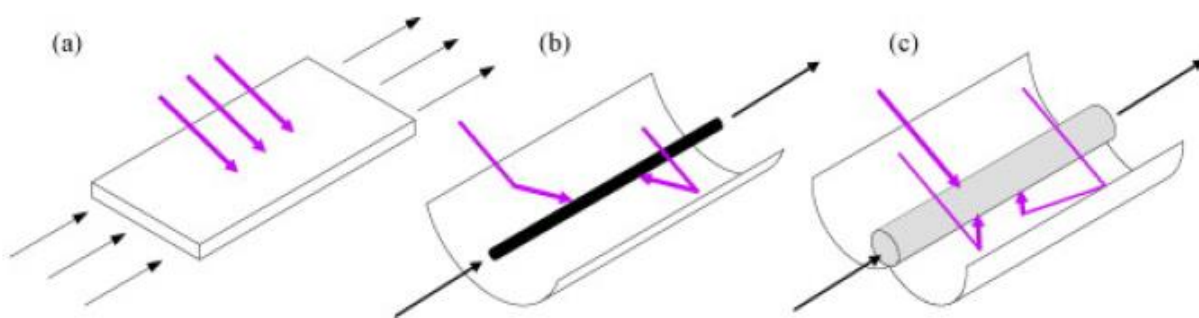
aumento da área de superfície iluminada por unidade de volume do reator; maximização da razão entre a potência da luz incidente e a potência emitida no fotocatalisador, e boa distribuição espacial dos fótons (LEBLEBICI, STEFANIDIS; GERVEN, 2015).

Diante de algumas dessas limitações, os CPCs surgem como um acessório aos fotorreatores, a fim de aumentar a eficiência da iluminação, permitindo maior incidência de fótons no fotocatalisador (DÍEZ *et al.*, 2018).

2.9.2 Concentradores

Um dos parâmetros mais importante no projeto de um foto-reator é a distribuição uniforme da luz solar e/ou fótons de energia (iluminação artificial) no interior do reator, pelo fato do efeito de absorção, reflexão e espalhamento das partículas do catalisador ou do material de suporte. Portanto, os fotorreatores solares podem ser classificados em três tipos de acordo com a distribuição de luz irradiada. Como apresentado na Figura 8 abaixo, eles podem ser: concentradores de energia, não concentradores e os concentradores parabólicos compostos – CPC (MALATO *et al.*, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015).

Figura 8 - Conceitos de projetos para calhas refletoras: (a) não concentrador, (b) concentrador e (c) coletor parabólico composto.



Fonte: MALATO *et al.* (2009).

Diante do exposto, um refletor ideal, para qualquer radiação que incide entre os ângulos $\pm \theta_c$ será refletida para o receptor. O Coletor parabólico composto (CPC) é

considerado como ideal, devido ao seu formato e sua capacidade de maior incidência. É considerado ideal quando o seu ângulo de aceitação de $23,5^\circ$ ter a concentração geométrica (C) = 2,51 ou com ângulo de aceitação de $11,75^\circ$, $C = 4,91$ (WEI *et al.*, 2017).

2.10 MODELO CINÉTICO

A modelagem cinética de reações fotocatalíticas assim como outra técnica relacionada a eventos químicos, para que seja eficiente e ideal, segue um modelo cinético aceitável. Alguns parâmetros muitas vezes são relacionados a modelagem, como: a determinação do campo de intensidade de radiação no interior do reator; a geometria; tamanho do reator; o tamanho das partículas do catalisador e a concentração inicial de poluentes (SARKAR, BHATTACHARJEE, CURCIO, 2015; AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

Diante do exposto, pode-se propor e calcular o modelo cinético para obter um processo desejável, para o processo de fotocatalise heterogênea, mediante a cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este é um modelo cinético adequado para os processos de fotodegradação de muitos compostos orgânicos como corantes (MOSLEH *et al.*, 2017).

De acordo com Amorin, Leão e Moreira (2009) é possível determinar a ordem das reações (α) e suas velocidades específicas (k), para os processos oxidativos por meio da Equação 8.

$$-r_0 = k \cdot C_0^\alpha \quad (8)$$

Onde $-r_0$ é a velocidade inicial, sendo determinada pela diferenciação numérica da curva de decaimento da concentração do corante em função do tempo, extrapolando-se o resultado para o tempo zero.

Mosleh e seus colaboradores (2017), afirmaram que comumente, a cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedece à uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde a relação $\ln(C/C_0)$ em função do tempo apresenta um comportamento aproximadamente linear, desde que os dados experimentais ajustados, apresente um $R^2 > 0,99$. Este modelo é representado pela Equação 9.

Tabela 8 - Equação cinética mais utilizada na literatura para fotodegradação de corante.

Referência	Corante	Equação cinética	Melhores Condições Obtidas		
			Fotocatalisador	Máx. Degradação / tempo	Constante de Velocidade (k)
Ayesha <i>et al.</i> , (2020)	MO	$-\ln \frac{C}{C_0} = kt$	NPs Zn ₂ SnO ₄	73% / 1h	0,0326 min ⁻¹
Belayachi <i>et al.</i> , (2019)	RB5	$-\ln \frac{C}{C_0} = kt$	GMAC + Anatase-TiO ₂	98,9% / 1h	0,024 min ⁻¹
Rodrigues <i>et al.</i> , (2018)	MB	$-\ln \frac{C}{C_0} = kt$	Ce _{0,85} In _{0,15} O ₂	52% / 2h	0,0057 min ⁻¹
Di Mauro <i>et al.</i> , (2017)	MB	$-\ln \frac{C}{C_0} = kt$	NRs de ZnO extra-fina (3 nm)	60% / 4h	0,0043 min ⁻¹

Fonte: A autora (2019).

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (9)$$

Nesta equação, k é a constante da taxa de reação (min⁻¹), C é a concentração (mg.L⁻¹) em um dado tempo (t); C₀ é a concentração inicial (mg.L⁻¹) e t é o tempo (min).

Logo, a degradação fotocatalítica de diversos compostos orgânicos, dentre eles o corante. Podem ser descritos pelo modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood, como demonstrado pela literatura (Tabela 8).

2.11 TOXICIDADE

A aplicação das técnicas de processos oxidativos avançados em contaminantes orgânicos pode formar compostos químicos intermediários e produtos finais mais tóxicos do que os compostos iniciais. Diante disto, autores afirmam a necessidade de avaliar o potencial tóxico após a aplicação dos POAs. Visto, a importância de garantir a qualidade das águas e mensurar a carga poluidora dos efluentes, uma vez que, as análises físico-

químicas não são suficientes para determinar o potencial risco dos contaminantes (COSTA *et al.*, 2015; HUANG *et al.* 2017; NAPOLEÃO *et al.* 2018).

Os ensaios de toxicidade consistem em expor organismos-teste representativos do meio ambiente a concentrações diferentes de uma ou mais substâncias durante um determinado período de tempo (COSTA *et al.*, 2015). Alguns organismos são comumente usados no bio-monitoramento ecotoxicológico, são eles: as algas; invertebrados aquáticos; vertebrados aquáticos, dentre outros. E não menos utilizadas, e bastante explorada nos últimos anos, as espécies de plantas (PRIAC ; BADOT; CRINI, 2017).

As plantas são organismos fotossintetizantes, eucariontes, e de metabolismo complexo. Em sua fase de germinação, as sementes passam alterações fisiológicas bastante intensas, permanecendo sensíveis a qualquer fator de estresse ambiental. Desta maneira, espécies de plantas sensíveis às substâncias tóxicas podem ser utilizadas como indicadores da qualidade do meio. (MORALES, 2004; CUNHA, 2011).

Em estudos que realizam ensaios de toxicidade são utilizadas diversas espécies como as: *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celosia cristata* (cockscomb) e grãos de trigo (*Americano Hard*) e o alface (*Lactuca sativa*). A *Lactuca sativa* é frequentemente utilizada nos bioensaios de toxicidade, por possuir alta sensibilidade ao estresse químico, alto índice de germinação e reidratação rápidas, o que garante a reprodutibilidade do ensaio. Outras vantagens do uso das sementes nestes ensaios são; custo baixo, a fácil cultura e a não necessidade de manutenção entre os experimentos (SOBRERO; RONCO, 2004; VIANA *et al.*, 2017; GRYCZAC *et al.*, 2018).

Outros organismos utilizados para avaliação da toxicidade são as algas, microcrustáceos, peixes e bactérias. Uma espécie bastante explorada é a *Artemia salina*, um microcrustáceo da ordem Anostraca. Um teste que tem sido bastante aceito, devido sua alta sensibilidade, baixo custo e facilidade de manuseio (CARVALHO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2009).

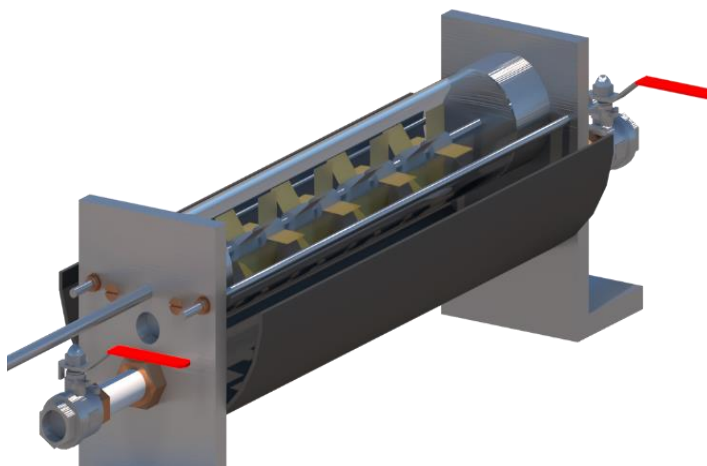
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, está descrito a linha metodológica da pesquisa, destacando, equipamentos, materiais e metodologias necessárias à realização da mesma. O capítulo mostra o desenvolvimento e construção do fotorreator. Detalha o tratamento térmico do latão, a caracterização dos materiais, a matriz do planejamento experimental e os ensaios fotocatalíticos (fonte de energia solar e artificial). Ainda traz as caracterizações físico-química e de toxicidade dos efluentes utilizados. E, por último, descreve a coleta, caracterização e testes fotocatalíticos com o efluente real.

3.1 CONSTRUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO FOTORREATOR

O estudo de fotodegradação de efluentes ligados a indústria têxtil foi realizado no sistema apresentado na Figura 9. A construção e desenvolvimento baseou-se no aprimoramento de características de reatores tubulares já existente na literatura.

Figura 9 – Fotorreator Tubular



Fonte: A autora (2019).

Ainda como um dos parâmetros mais importante neste projeto, foi confeccionado um concentrador parabólico composto (CPC) como mostrado na figura 9, item localizado abaixo do tudo de vidro, a fim de aproveitar a distribuição uniforme da fonte de energia

provedora do sistema, direcionando mais fótons para o interior do reator, assim como descrito por Malato *et al.*,(2009), proporcionando o aumento do efeito de absorção, reflexão e espalhamento das partículas do catalisador.

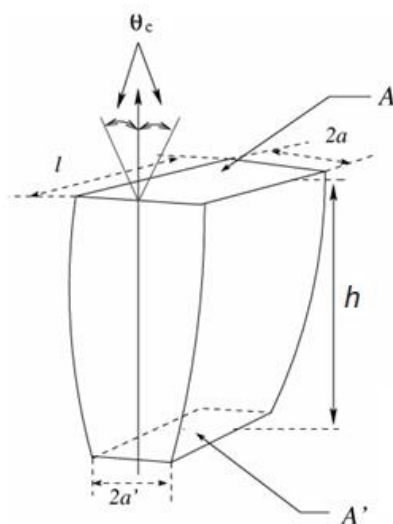
3.1.1 Cálculo do concentrador parabólico composto

O CPC foi incluído no sistema desenvolvido a fim de aumentar a concentração dos fótons de radiação, bem como melhorar a eficiência do sistema. Para tal fim, a partir das equações propostas nos estudos de Tapia e Del Rio (2009) e Duffie e Beckman (2013). Determinou-se a concentração da radiação do CPC, a partir da concentração geométrica (C_{geom}), (Equação 11).

$$C_{geom} = \frac{A}{A'} \quad (11)$$

Onde, A é a área de abertura do concentrador, A' é a área de saída do concentrador. A representação geométrica de um CPC pode ser observada na Figura 10.

Figura 10 - Aspecto geométrico do concentrador parabólico composto e seus parâmetros.



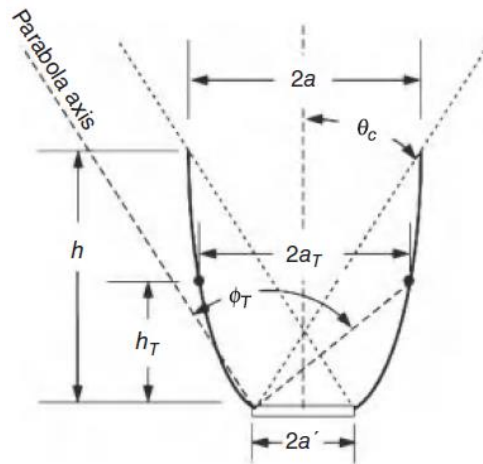
Fonte: TAPIA, DEL RIO (2009).

Observa-se na Figura 10, que o CPC é formado por um perfil extrudado, integrado por dois segmentos de parábola, no qual espelham-se um ao outro, e expostos simetricamente em relação a um eixo vertical no centro. Os parâmetros geométricos são: comprimento de abertura de saída (a'), comprimento de abertura de entrada (a), comprimento da altura do CPC (h), comprimento da largura do dispositivo chamado de (l); as áreas são indicadas por A no caso da área de incidência de raios superiores e a área de saída dos raios por A' . Utilizando a definição de concentração geométrica aplicada ao CPC foi possível obter a Equação 12.

$$C = \frac{A}{A'} = \frac{a \cdot l}{a' \cdot l} = \frac{a}{a'} \quad (12)$$

Esses concentradores, aumentam a capacidade de refletir ao receptor (Fotorreator tubular), a partir da radiação incidente na abertura do ângulo de aceitação (θ_c), no qual a radiação difusa dentro desse ângulo é considerada útil para o concentrador. Ou seja, o ângulo de aceitação está entre o eixo do CPC e a linha que liga o foco de uma das parábolas com a borda oposta da abertura, como mostra a Figura 11.

Figura 11 - Aspecto geométrico do concentrador parabólico composto truncado.



Fonte: DUFFIE, BECKMAN (2013).

Dessa forma, a concentração da radiação pode ser calculada a partir do ângulo de aceitação, de acordo com a Equação 13.

$$C = \frac{1}{\sin \theta_c} \quad (13)$$

3.2 MÁTERIAIS E REAGENTES

A aplicabilidade do fotorreator desenvolvido foi aplicado a partir da fotodegradação do corante *Reactive Black 5* (RB5), adquirido com a indústria de tintas ExataCor. Outros materiais e reagentes, bem como suas finalidades são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Materiais e Reagentes utilizados ao decorrer da pesquisa.

Materiais e Reagentes	Finalidades
Latão C260	Material precursor para obtenção do fotocatalisador estruturado - formação do semicondutor (ZnO).
Hidróxido de amônia (NH ₄ OH)	Ajuste do pH para básico
Ácido nítrico (HNO ₃)	Ajuste do pH para ácido
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Limpeza das placas após serem utilizadas
Sulfato de zinco (ZnSO ₄)	Controle positivo do Bioensaio de Toxicidade
Detergente neutro	Limpeza das Placas de Latão
Álcool etílico PA	Limpeza das Placas de Latão
Dispersão aquosa de óxido de zinco	Nanopartículas de ZnO para a impregnação em placas de latão calcinadas
<i>Lactuca sativa</i> (alface) e <i>Erica sativa</i> (rúcula)	Bioensaios para avaliar a toxicidade

Fonte: A autora (2019).

3.3 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A folha de latão comercial C-260, foi cortada em formato de placas com dimensões de 2,4 cm por 2 cm, sendo a área disponível (fotoirradiada) de 2 cm x 2 cm. Em seguida, as placas foram lavadas com uma solução 10% de detergente neutro e enxaguadas com água destilada. A fim de garantir completa eliminação de resíduos e gorduras, foram mergulhadas em álcool etílico PA durante 30 minutos, e por fim, secadas em um jato de ar comprimido. Em seguida, foram pesadas e colocadas em uma espécie de “varal” (Figura 12) para etapa de calcinação para obtenção do ZnO. O tratamento térmico foi

realizado em um forno mufla, a uma temperatura de 500°C com uma faixa de aquecimento de 5°C por minuto, durante 2 horas (adaptado de CHANG *et al.*, 2016; CHOU *et al.* 2017).

3.3.1 Procedimento de Imobilização do ZnO

As placas de latão foram imobilizadas com *binder* de nanopartículas de óxido de zinco (NPs ZnO, DP5370), cedido pela NYACOLTM. Os filmes foram preparados usando a técnica de *washcoating* sucessivos. Os recobrimentos foram realizados utilizando uma máquina de *washcoating* (Figura 13). As placas eram imersas na solução de NPs ZnO em uma velocidade constante de 3 cm.min⁻¹, mantendo-se submersa por 1 min, depois retiradas na mesma velocidade da imersão. A cada recobrimento, as placas foram centrifugadas por 1 min, para eliminar o excesso, em seguida, foram levadas a estufa e secas por 15 minutos a 120°C. Ao final do procedimento as placas foram pesadas. Este procedimento repetiu-se por três vezes. Por fim, as placas foram calcinadas em forno mufla a 500°C por 2 h, utilizando uma faixa de 5°C.min⁻¹.

3.3.2 Caracterizações

Para evidenciar o efeito do tratamento térmico e do recobrimento de NPs de ZnO por washcoating nas placas de latão, foram realizadas diversas técnicas de caracterização. Para efeito de identificação, os materiais foram nomeados como: latão sem calcinar (LSC); latão calcinado a 500°C (L500°C); e latão calcinado recoberto com nanopartículas de óxido de Zinco (LRZnO NPs). A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada, para determinação da estrutura cristalina de seus elementos formados. Para a caracterização da morfologia destes materiais; microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS) a fim de analisar a concentração dos metais de óxido de cobre (CuO) e óxido de zinco (ZnO) na superfície das placas; e, para determinar o *band gap* dos semicondutores foi utilizado a técnica de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) usando espectroscopia na região UV-Vis.

3.3.2.1 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X, teve como objetivo verificar se o tratamento térmico na preparação dos semicondutores evidenciou a estrutura cristalina do ZnO. Foram analisados em um Difratorômetro de Raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE), por meio de uma fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se os parâmetros de varredura na faixa de 2θ de 20 - 80°, passo 0,02° e velocidade de 0,02° passo/s⁻¹.

As medições foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife-Pernambuco.

3.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A análise de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras, ocorreu através de um feixe de elétrons e interação com o material analisado gerando vários sinais que são utilizados para a geração de imagens e análise da composição da amostra. Foi analisado por meio do modelo MIRA 3 da marca TESCAN. Operado nas condições: tensão de aceleração de 15 kV, foco de 20.000 vezes, imagens obtidas com escala de 2 μ m. O equipamento foi disponibilizado pelo Departamento de Física – UFPE.

3.3.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros foram obtidos no equipamento UV-Vis Spectrophotometer UV-2600 Shimadzu, na faixa do comprimento de onda 200 nm a 800 nm, a um passo de 0,5 nm, realizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa, localizado na Universidade Tiradentes (UNIT), Aracaju-SE.

Com base no espectro obtido, pela espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi possível calcular o *band gap* (E_g) para as amostras, usando a equação de Tauc (14) (MODWI *et al.*, 2018).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção correspondente ao $F(R)$, no qual representa o gap óptico da banda, B é o parâmetro de rejeição da banda, $h\nu$ é a energia do fóton; em que h é constante de Planck e ν , a frequência de vibração; $n = \frac{1}{2}$, está relacionado com a diferença de banda direta e natureza da transição da amostra; E_g - energia de *band gap* (eV).

3.3.2.4 Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

A concentração da solução aquosa de RB5 foi medida em termos percentuais usando o Spectroquant® Merck Prove 300 UV-Vis. A descoloração percentual foi calculada usando a Equação 15.

$$Degradação (\%) = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100 \quad (15)$$

Onde, C_i é a concentração inicial e C_0 é a concentração final da solução.

3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL – ESTUDO PRELIMINAR

Com o intuito de otimizar e obter o máximo de informações dos ensaios realizado no novo sistema fotocatalítico, foi realizado um levantamento acerca dos fatores que influenciaram em outros sistemas semelhantes.

Os níveis da área irradiada, foram determinados e adaptados a partir do estudo realizado por Chang *et al.*, 2016. No qual, baseou-se no estudo das áreas 1cm x 2 cm, 2cm x 2cm e 2cm x 3cm, a fim de observar a influência desta variável. Os níveis de pH, foram determinados de acordo com a literatura levando-se em consideração os melhores pH de estudo para o semicondutor em estudo (ANUPAMA *et al.*, 2017), embora estudos com placas de latão não levem em consideração a influência do pH.

Na Tabela 10, esta apresentada a matriz do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central em duplicata. Utilizada para o estudo das variáveis pH e área irradiada aplicadas nos ensaios fotocatalíticos da solução aquosa do corante RB5 (SA-RB5) com concentração inicial de 40 mgL^{-1} .

Tabela 10 - Matriz de planejamento para o fatorial 2^2 com ponto central em duplicata para estudo do processo de degradação da solução do corante *reactive black 5*. (continua)

Ensaio	Área irradiada (cm^2)	pH
1	-1 (160)	-1 (4-5)
2	+1 (224)	-1 (4-5)
3	-1 (160)	+1 (9-10)
4	+1 (224)	+1 (9-10)
5	0 (192)	0 (6,5-7,5)
6	0 (192)	0 (6,5-7,5)

Fonte: A autora (2019).

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados aleatoriamente de acordo com o planejamento experimental, as amostras foram analisadas por meio de espectrofotometria de UV/Vis, sendo quantificadas antes e após realização dos experimentos. Logo, a eficiência do fotorreator foi avaliada em função do percentual de degradação da solução do corante RB5. Foi usada como fonte de radiação uma lâmpada *Sunlight* (comprimento de onda na região do ultravioleta A e B) com potência de 300 watts. Detalhes do espectro da lâmpada podem ser encontrados no Anexo A.

3.5 ESTUDO FOTOCATALITICO DO SOLUÇÃO AQUOSA A BASE DO CORANTE *REACTIVE BLACK 5* (SA-RB5)

❖ 1ª Etapa

Ao findar-se o estudo preliminar e identificada a melhor condição para os níveis abordados, foi realizada a avaliação da concentração inicial de corante com 10 mg.L^{-1} e 25 mg.L^{-1} .

A evolução fotocatalítica de degradação dos efluentes, SA-RB5 e ER, consistiu em duas etapas. Inicialmente, o efluente foi posto em contato com o fotocatalisador na

ausência de irradiação durante 30 minutos. Posteriormente, o fotorreator foi exposto a irradiação (artificial ou solar). Sendo coletadas alíquotas de 1 mL a cada 10 min durante a primeira hora. Nas duas horas seguintes, as alíquotas foram coletas a cada 30 min, totalizando 3 h de exposição à radiação, e 3 h e 30 min de contato efluente-fotocatalisador.

❖ 2ª Etapa

Nesta etapa foi realizada a recuperação das placas para sua posterior reutilização, denominada como teste de reúso. A etapa, após os ensaios fotocatalíticos, consistiu na lavagem das placas com solução 0,5 mol.L⁻¹ de Hidróxido de Sódio (NaOH) a pH 10 e água destilada. E, as placas foram levadas a estufa por 1 h a uma temperatura de 120°C. O procedimento utilizado foi baseado em Di mauro *et al.*, (2017), objetivando a retirada da máxima quantidade de impurezas proveniente das reações fotocatalíticas.

❖ 3ª Etapa

A terceira etapa consistiu na avaliação do desempenho do fotorreator mediante a fotodegradação empregando fonte de energia artificial e solar observando a influência dos fotocatalisadores: L500 °C e LRZnO NPs.

3.6 EFLUENTE TÊXTIL

O efluente têxtil foi coletado diretamente de um corpo de água receptor, os pontos de amostragem seguiram a ABNT/NBR 9897 e foi armazenado em um recipiente plástico de polipropileno. Ainda, de acordo com a ABNT/NBR 9898, foi coletado amostras para as análises físico-química e refrigerado.

O efluente real foi coletado na lavanderia A, localizada no pólo têxtil do Agreste pernambucano, na cidade de Caruaru. A empresa, é especializada na customização das peças jeans. Ou seja, as peças chegam na empresa já tingidas, e no local tomam o destino para a transformação do design, caracterizadas pela mudança de tonalidade, detalhes de rasgos, clarear, manchar e escurecer, partes específicas dos jeans.

O efluente foi coletado nos pontos de saída ao fim da produção (efluente bruto, sem nenhuma espécie de tratamento, exceto a etapa de gradeamento) e após tratamento convencional realizado na estação de tratamento de efluente (ETE).

Na ETE o tratamento convencional é realizado por meio do método físico-químico. O tratamento consiste na remoção dos sólidos (lãs, fiapos, partículas) em suspensão adquiridos durante os processos, separados por meio de um gradeamento (o qual foi identificado em nosso trabalho de ERb). Em seguida o efluente é destinado para o tanque de equalização para a etapa de homogeneização, coagulação (sulfato de alumínio) e floculação (polímero coagulante). A próxima etapa resume-se a filtração e decantação, que consiste numa etapa de filtração do efluente com auxílio de filtros de areia e brita, seguido da etapa de decantação dos sedimentos. A ETE gera dois tipos de “resíduos”: (1) efluente líquido tratado, caracterizado por um odor forte e com tonalidade mais fraca, onde parte deste é reutilizado como água de produção (o qual chamou-se neste trabalho de ERt); (2) lodo, que é encaminhado para leitos retangulares onde é seco ao ar livre sob a temperatura ambiente, no qual se forma uma fase sólida, sendo depois destinado para aterros.

Deste modo, a dopagem consistiu em utilizar o efluente ERt, no qual ainda retém uma coloração desconhecida. Logo, foi adicionada uma concentração de corante RB5 conhecida, com a finalidade de evitar interferência de intermediários e acompanhar a concentração do contaminante dopado, conhecido no trabalho como ERtD-RB5.

3.6.1 Caracterizações

Para este tipo de efluente foram realizadas análise físico-química, para determinação da demanda química de oxigênio pH, DBO, DQO, materiais sedimentares, óleos e graxas totais, sólidos suspensos totais, metais, cloretos e alcalinidade. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), localizado na UFPE/Recife. Os ensaios foram realizados conforme *Standard Methods For Examination Of Water and Wasterwater*, 21th, 2005.

3.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Para a avaliação de toxicidade frente a sementes, foram realizados os experimentos de melhor condição da SA-RB5 e da ERt-RB5. Para tanto foram empregas

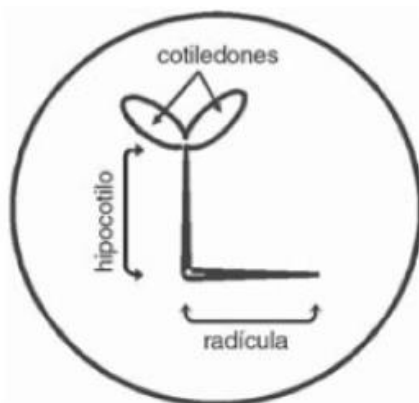
sementes de alface da espécie *Lactuca sativa* (alface) e *Eruca sativa* (rúcula) da marca Feltrin.

3.7.1 Toxicidade crônica frente a sementes

Os bioensaios consistiram na exposição das sementes a um volume de 2 mL da amostra do efluente de descarte antes e após o tratamento por fotocatalise heterogênea com um filme fotocatalítico de ZnO, presente em placas de latão calcinadas. As amostras do efluente tratado foi analisada para a concentração de 100% em quintuplicata. Para tal, foram utilizadas placas de Petri, com diâmetro 9 cm e papéis filtro quantitativo como meio de suporte para as sementes. Dez sementes foram espalhadas nas placas de petri, e em seguida foram adicionadas as soluções-teste, depois cobertas com parafilm e papel filme para impedir a perda de umidade. As placas foram identificadas e incubadas por um período de 120 h a uma temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. A água destilada foi utilizada como controle negativo, enquanto uma solução de sulfato de zinco 3% foi empregada como controle positivo.

Após o período de incubação, foi contabilizada a quantidade de sementes que germinaram nos controles negativos e positivos, assim como para as amostras antes e pós o tratamento, seguido da medição do o alongamento das raízes de acordo com a Figura 12.

Figura 12 - Esquema do crescimento da *Lactuca sativa*.



Fonte. Morales (2004).

Logo, foi possível avaliar a germinação e o índice de crescimento radicular, de acordo com as Equações 16 e 17, respectivamente (YOUNG *et al.*, 2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (16)$$

$$IG (\%) = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} \times 100 \quad (17)$$

Onde, *ICR* é o índice de crescimento relativo, *CRA* é o comprimento da raiz total (hipocotilo + radícula) da amostra, em cm, *CRC* é o comprimento da raiz do controle negativo, em cm, *IG* é o índice de germinação em porcentagem, *SGA* é o número de sementes germinadas da amostra e *SGC* é o número de sementes germinadas no controle negativo.

3.7.2 Toxicidade aguda frente a microcrustáceos

Para a avaliação de toxicidade frente aos microcrustáceos, foram realizados os experimentos de melhor condição da SA-RB5 e da ERt-RB5. Conforme metodologia descrita por Xu *et al.*, (2015), os cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução de NaCl na concentração igual a 25 g.L⁻¹, com aeração e iluminação constantes, por 24 horas. Os ensaios de toxicidade com microcrustáceos foram realizados para as mesmas concentrações de 100%, 50%, 25% e 12,5%. Após as 24 horas, os cistos eclodidos foram colocados em tubos de ensaio, sendo transferidos 10 cistos de *Artemia salina* para cada tubo, em quintuplicata. Em cada tubo de ensaio adicionou-se 2 mL de solução salina e mais 2 mL do efluente tratado, antes e após a degradação. Para o controle negativo utilizou-se solução de NaCl com concentração 25 g.L⁻¹, enquanto que para o controle positivo foi realizado uma solução de dicromato de potássio com concentração de 0,02 % m/v.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, estão dispostos os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 com ponto central em duplicata, seguido da aplicação unilateral para a escolha da melhor concentração a ser estudada para o efluente RB5 com água destilada. Além do estudo cinético e os testes de toxicidade com sementes para efluente sintético e real.

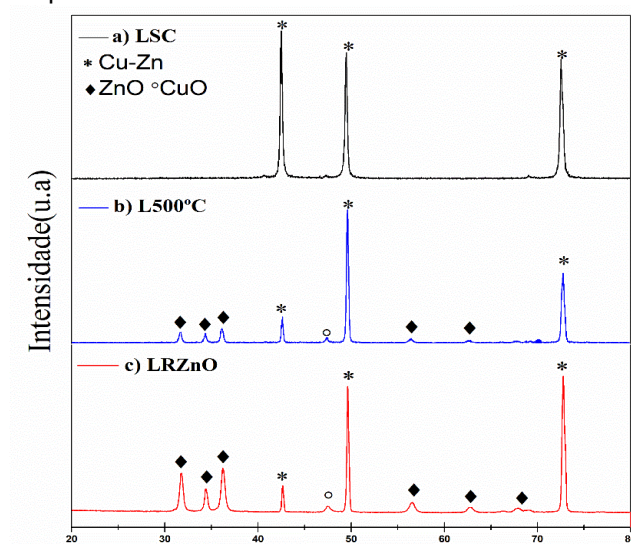
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LATÃO

A liga metálica C260 (latão) foi analisado perante as técnicas de Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS e Espectroscopia de reflectância difusa, a fim de averiguar os semicondutores aplicados na fotocatalise heterogênea.

4.1.1 Difração de raios-X

O Latão foi caracterizada através da técnica de difração de raios X (DRX). Na Figura 13, pode-se observar os padrões de raios x referentes das amostras estudadas.

Figura 13 - Padrão de Raios X das amostras: a) latão sem calcinar; b) latão calcinado a 500°C e c) e placa de latão recoberta com NPs ZnO



Fonte: A autora (2019).

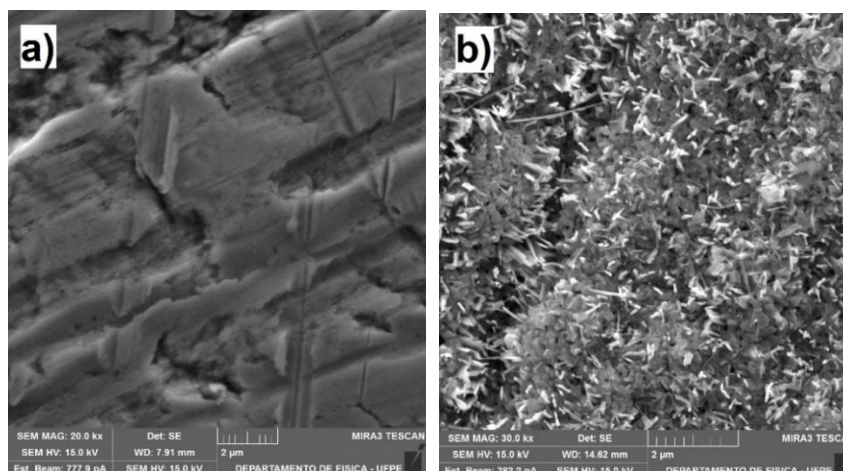
Na figura 13a, foi possível observar os picos de difração característicos da liga Zn/Cu em ambos padrões de raios X, com reflexões de Bragg nos ângulos de difração $2\theta = 42,5^\circ$; $49,5^\circ$; $72,4^\circ$. Nas placas L500°C e LRZnO NPs é possível observar a presença de picos de difração característicos do ZnO apresentando reflexões de Bragg nos ângulos de difração $2\theta = 31,7^\circ$; $34,4^\circ$; $36,2^\circ$; $47,44^\circ$; $56,44^\circ$; $62,84^\circ$ e $68, 24^\circ$. Os picos de difrações estão de acordo com a ficha catalográfica de número 26170 do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Os padrões analisados são característicos do perfil cristal wurtzita hexagonal, corroborando com CHANG *et al.*, (2016); CHOU *et al.*, (2017).

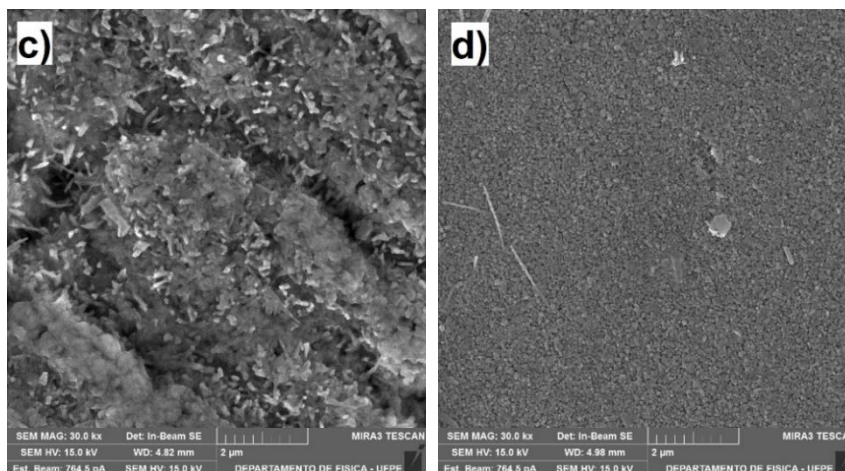
Na Figura 13b) observa-se a formação do ZnO após oxidação a 500°C do latão. Ela mostra uma formação da fase de ZnO com baixa intensidade, provavelmente devido à pequena quantidade do semiconductor formado na superfície do latão, corroborando com as imagens de MEV (Figura 14b). A Figura 13c) mostra uma maior intensidade nos picos de ZnO, evidenciando uma maior quantidade de ZnO presente na superfície do latão, provavelmente devido a NPs impregnadas após a etapa de *washcoating*.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do fotocatalisador foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) como exposto na Figura 14.

Figura 14 - Imagens de Microscopia: a) Latão sem tratamento térmico, b) Latão calcinado a 500°C, c) Latão após cinco reusos e d) Latão recoberto com NPs ZnO.





Fonte: A autora (2019).

Na Figura 14a é possível observar na placa de latão sem calcinar uma superfície relativamente rugosidade e com profundas ranhuras, provavelmente provocadas pela esponja usada na etapa de lavagem das placas. A Figura 14b mostra a placa com tratamento térmico a 500°C, em que se pode evidenciar a formação de nanofios de óxido de zinco (ZnO) na superfície do latão. Já a micrografia da Figura 14c mostra uma placa utilizada no reuso após ser utilizada durante cinco ciclos. É possível observar que os nanofios de ZnO estão em menor quantidade, aparentemente mais densos. Isto pode estar relacionado com algum tipo de desgaste, provavelmente uma sinterização devido ao tipo de tratamento que foi adotado para a recuperação das placas. A Figura 14d mostra uma superfície do latão mais homogênea devido a presença das NPs ZnO impregnadas, porém, ainda é possível observar a presença de poucos fios de ZnO, evidenciando uma pequena camada de óxido de zinco depositada.

4.1.2.1 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A partir da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi determinada a composição do latão c-260 adquirido, do latão após o tratamento térmico e do latão impregnado com ZnO. A Tabela 11, mostra a composição química dos elementos presentes do substrato.

Tabela 11 - Percentagem dos elementos presentes no substrato.

Material	Elementos			
	Cu(%)	Zn(%)	O(%)	C(%)
Sem Calcinar	71,2	28,2	0,6	-
Calcinada	5,8	75,9	18,3	-
Impregnada ZnO	-	76	19,3	3,5

Fonte: A autora (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 11, comprovam com uma pequena margem de erro, a composição de elementos do latão informada pelo fabricante com 70% de Cu e 30% de Zn. Após a calcinação a 723K quantidade observada na superfície do substrato é prioritariamente de Zn. Isto pode estar relacionado com a temperatura de Tamman (temperatura na qual os átomos ou moléculas do sólido adquirem energia suficiente para sua mobilidade e reatividade. Essa temperatura é a definida como a metade da temperatura de fusão do metal, uma vez que a temperatura de fusão do zinco (692 K) é menor que a do cobre (1358 K). Outro aspecto é que o oxigênio encontrado na superfície do substrato, provavelmente, reagiu quase que completamente com o Zn, já que o zinco é mais redutor ($E^{\circ}_{\text{red}} -0,76 \text{ V}$) do que o cobre ($E^{\circ}_{\text{red}} = 0,34 \text{ V}$), corroborando com o resultado do DRX, onde mostra a formação de ZnO e ausência do CuO.

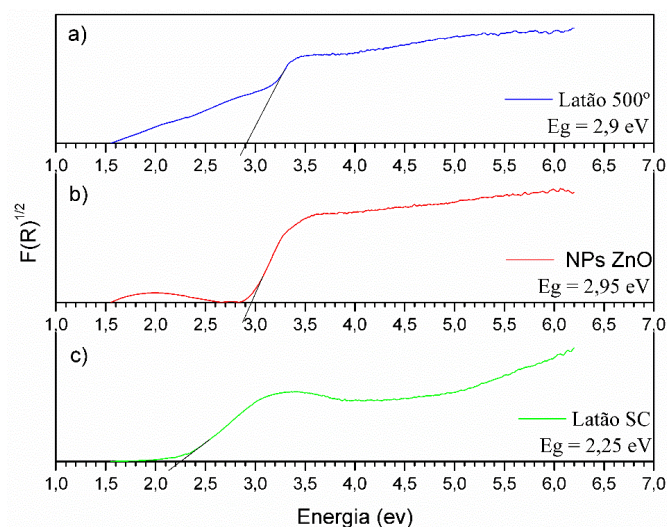
Ainda sobre a composição química do nanofio analisada por EDS, segundo Chou *et al.*, (2017), apesar do Zn ter uma maior afinidade com oxigênio para formar uma camada de ZnO durante o processo de oxidação térmica. Podem-se formar em temperatura maiores e tempos de crescimento maiores, nanofios de ZnO dopado com Cu, atribuído a uma geração de tensão compressiva a partir da transformação interfacial ZnO / latão e relaxamento da tensão compressiva. Uma vez que este, utilizou um maior tempo para a temperatura 500°C, conseguindo identificar o CuO no seu padrão de DRX. Diante do exposto, a pequena percentagem de Cu na composição do nanofio de ZnO, apresentada pelo EDS na Tabela 11, pode proporcionar um possível efeito sinérgico entre os elementos Cu-Zn-O, podendo acarretar à uma diminuição do *band gap* e proporcionar um aumento na atividade fotocatalítica.

Quanto a placa impregnada com NPs ZnO apresentados na Tabela 11, apresentou uma pequena percentagem do elemento carbono. Este resultado pode estar relacionado aos aditivos poliméricos presentes na solução de óxido zinco fornecida pela NYACOL™ - DP5370, usados para manter a estabilidade da suspensão de nanopartículas.

4.1.3 Espectroscopia de reflectância difusa - band gap

A espectroscopia de reflectância difusa foi utilizada para determinar os band gaps dos fotocatalisadores, placa sem calcinar, L500°C e LRZnO. Foram estimados os valores de energia necessária para promover uma transição eletrônica por meio dos valores de absorção óptica, juntamente com as constantes apresentadas na Equação 14, item 3.3.2.3. A Figura 15, apresenta as curvas provenientes a partir do coeficiente de absorção, dado pelo $(F(R)^{1/2} = (ah\nu)^2)$ versus a energia (eV = $h\nu$), que permitem obter os valores de band gap, com a extrapolação da porção linear da curva, em direção ao eixo x, contendo os valores de energia.

Figura 15 - Representação do cálculo dos *Band gaps*.



Fonte: A autora (2019).

A partir da Figura 15a é possível observar, o valor de energia obtido para o fotocatalisador calcinado a 500°C, correspondente a um *band gap* de 2,9. De acordo com Chang *et al.*, (2016), a diminuição da energia pode estar relacionada com os íons de Cu^{2+}

que substituem os sítios de Zn^{2+} no nanofio de ZnO, ou seja, podendo assim induzir a formação de defeitos na superfície e uma influência na emissão óptica, ocorrendo assim uma sinergia entre estes elementos. Essa diminuição do *band gap* comparado com o da literatura (3,3 eV para ZnO puro), corrobora com o EDS demonstrado na Tabela 12, onde apresenta uma pequena percentagem de Cu presente no nanofio de ZnO. Quanto a Figura 15b, o fotocatalisador recoberto com NPs de ZnO obteve um *band gap* de 2,95. Segundo Luque et al., (2018), os *band gaps* obtidos em sua pesquisa para NPs ZnO sintetizadas foram entre 2,85 e 2,92 eV. De acordo com Rao et al., (2018), o *band gap* do CuO é estimado entre 1,2 e 1,5, uma vez que, o latão é uma liga metálica composta por Cu e Zn, neste tipo de material pode haver sobreposição das bandas de valência e condução, acarretando valores intermediários entre seus respectivos *band gap*.

4.2 FOTORREATOR TUBULAR ESTRUTURADO

O sistema fotocatalítico desta pesquisa foi desenvolvido baseado em uma configuração singular, capaz de suportar diferentes condições experimentais, tais como temperatura, pressão, exposição à radiação, resistência mecânica, química, e sobretudo, testar fotocatalisadores estruturados com diferentes materiais, geometrias e composições, dentre outros aspectos.

Sua estrutura foi confeccionada em alumínio, devido a sua excelente resistência à corrosão e alta durabilidade por conta de sua camada protetora de óxido. É composto por duas peças de alumínio que formam a base do fotorreator, nelas contém um suporte confeccionado de poliuretano. O poliuretano, é a base para encaixar o tubo, é um material inerte e com ótima resistência para acoplar as faces do tubo. Em seu envoltório, há orings nas paredes para que não exista estresse entre a estrutura e o tubo. O tubo utilizado para o fotorreator, foi o formado por vidro borossilicato, é um vidro com custo acessível e permite quase que total transmitância de fótons, não completamente por existir na sua composição uma pequena percentagem de ferro.

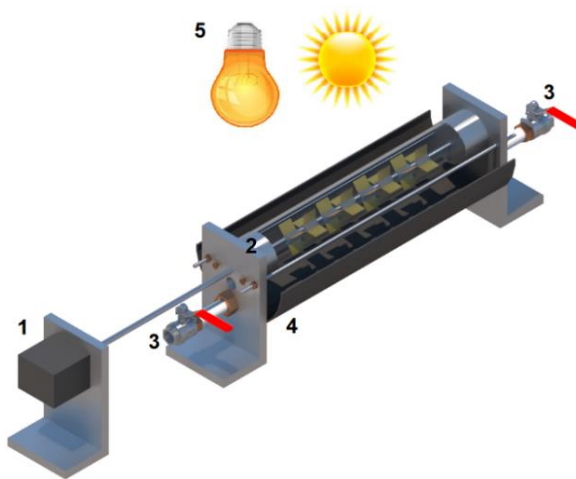
Ter uma estrutura móvel, permitiu a facilidade de guardar, locomover e montar, bem como, o uso de diferentes comprimentos do tubo. Quanto a montagem o tubo é encaixado nos suportes facilmente e é apertado com o auxílio de duas hastes rosqueadas, onde

aperta-se cuidadosamente para se obter vedação ideal. O reator possui, numa extremidade, o suporte de poliuretano que está composto por uma valvula tipo globo para permite a entrada do líquido, enquanto que na outra extremidade há uma válvula que permiti a saída do líquido, bem como controle da vazão. Desta forma, o fotorreator proposto pode operar de forma contínua ou batelada. Ainda, ao se trabalhado de forma continua, há como acessório um *Chiller* que bombeia o efluente mantendo sua temperatura constante. Em uma destas extremidades, existe um septo hermeticamente fechado para amostragem com auxílio de uma seringa. Estes suportes permitem o encaixe da haste, e esta encontra-se acoplada a um motor de rotação controlado. Nesta haste são inseridos os suportes cilindricos que possui quatro ranhuras para encaixe das placas de latão (fotocatalisadores). Podendo estes fotocatalisadores serem na forma de placa, malha, filme ou qualquer material que seja estruturado.

Como principal versatilidade, está o uso sob fonte de radiação solar ou fonte de radiação artificial (Figura 16). Esta última, deve ser utilizada em uma caixa bem fechada e tem como vantagem, a flexibilidade de mover a altura da fonte artificial até o reator, bem como a escolha do tipo de fonte de radiação conforme classe de fotocatalisador. Ainda, como periférico do fotorreator foi confeccionado um coletor parabólico composto (CPC), a fim de aumentar a incidência de fótons direcionado ao tubo.

Logo, o fotorreator tubular desenvolvido permite uma rotação do eixo central a fim de assegurar a homogeneidade a partir das placas de latão, seja ele solução aquoso ou real.

Figura 16 - Fotorreator Tubular - 1. Motor; 2. Tubo de Borosilicato hermético com rolha de polipropileno; 3. Entrada e Saída de líquido; 4. Concentrador parabólico composto; 5. Luz artificial e luz solar



Fonte: A autora (2020).

Foi construída uma caixa (Figura 16) para o uso de fonte de luz artificial. Nesta caixa encontra-se uma lâmpada *sunlight* 300w Osram. Além de dois exatores e uma placa de peltier, ambos trabalham para garantir uma temperatura constante ao longo dos testes de adsorção e reacionais.

As características do fotorreator pode ser observada na Tabela 12, onde pode-se obter as especificações do fotorreator desenvolvido.

Tabela 12 - Especificações geométricas do fotorreator, refletor e fontes

Item	Parâmetro	Especificação
FOTORREATOR	Diâmetro interno	5,6 cm
	Diâmetro externo	6,4 cm
	Espessura da face iluminada (Vidro borocilicato)	0,8 cm
	Comprimento Útil	20 cm
	Comprimento Total	26 cm
	Volume do reator	492,6 cm ³
	Motor	Máx. 50 rpm
	7 Suportes	4 placas/suporte
CP C	Distância do vértice da parábola para entrada ótica do fotorreator (face iluminada)	9,5 cm

	Comprimento	27,5 cm
FONTE	Ultra Vitalux Osram®	300 W
	Distância do bulbo da lâmpada ao reator	28 cm
	Sol	-

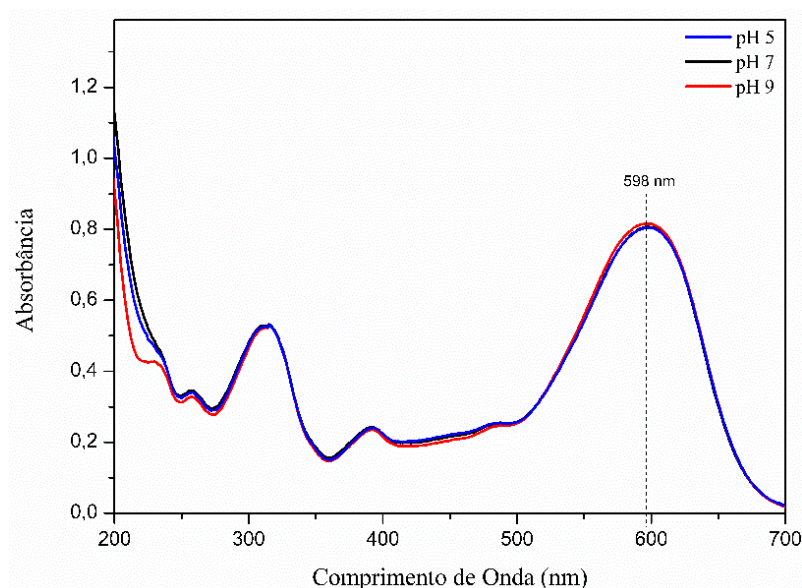
Fonte. A autora (2019).

4.3 ENSAIOS FOTOCATALITICOS

Inicialmente, antes da realização dos ensaios fotocatalíticos, foram realizadas algumas avaliações acerca do comportamento do corante RB5. Realizou-se uma varredura em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 190 a 700 nm para os três pH a serem estudados (5, 7 e 9). Avaliou-se também, os testes de fotólise e adsorção; a fim de determinar a parcela de contribuição da radiação, bem como o equilíbrio de adsorção e dessorção do fotocatalisador sob o corante RB5. Os ensaios fotocatalíticos em seguida foram estudados, por meio de um estudo preliminar para obter melhor condição de trabalho. Em seguida, estudado concentração inicial do corante, bem como influência da fonte, reuso do fotocatalisador e influência da calha nos experimentos.

Na Figura 17, encontra-se a varredura para o corante RB5 para a verificação dos principais picos nos comprimentos de onda (λ) característicos do corante RB5.

Figura 17 - Espectro característico do corante *Reactive Black 5* nos pH 5, 7 e 9.



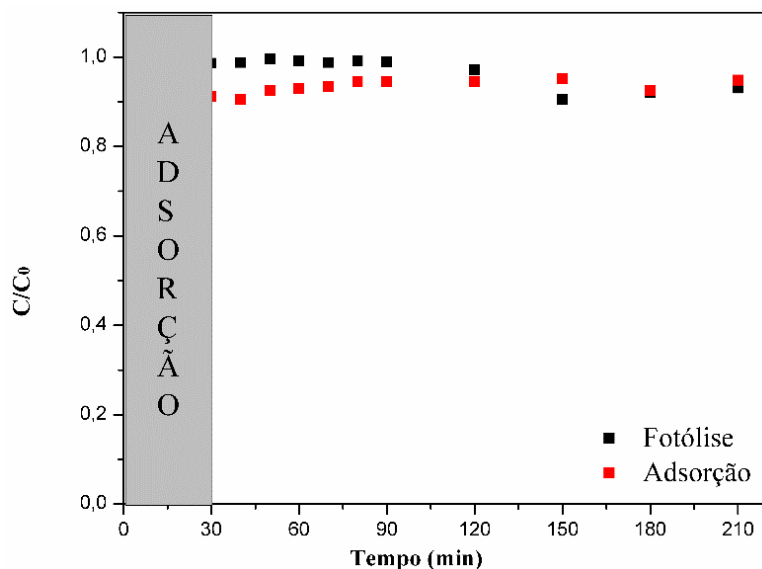
Fonte. A autora (2019).

De acordo com a literatura, os picos correspondentes ao corante RB5 são: o pico 598 nm referente ao grupo cromóforo $-N=N-$, responsável pela cor e os picos 254 nm e 312 nm, correspondentes ao benzeno e anéis de naftaleno, respectivamente (Popli; Patel, 2017). Ainda de acordo com Belayachi *et al.*, (2019), o comprimento de onda em 385 nm está relacionado com os grupos sulfonato (SO_3^-). É importante mencionar, que não houve deslocamento dos picos, podendo-se trabalhar em qualquer pH.

4.3.1 Fotólise e Adsorção do SA-RB5

A fotólise direta foi realizada na ausência de um fotocatalisador e na presença de uma fonte de radiação, este caso, *sunlight*. Este estudo permitiu avaliar uma possível fotodegradação do efluente por meio da ação de uma fonte de luz, uma vez que este processo depende do tipo de efluente e do tipo de radiação utilizada. Já o processo de adsorção avaliou a retenção do sólido na superfície do fotocatalisador, etapa anterior para o processo de fotodegradação. Os experimentos foram realizados para as concentração 25 mg.L^{-1} e pH 9 durante 3 h, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18 - Teste de Fotólise e Adsorção do SA-RB5.



Fonte. A autora (2019).

Na Figura 18, no ensaio de adsorção, houve uma diminuição na concentração do RB5 de 5,18%. Este decrescimento pode estar relacionado com o ponto isoelétrico do ZnO reportado pela literatura, em pH próximo a 9,0 (UDAYABHANU *et al.*, 2016; LEE; LAI; JUAN; 2018). Nestas condições, o fotocatalisador carregado negativamente em contato com os ânions da molécula do corante RB5 promove uma repulsão ocasionando uma baixa adsorção.

Ainda na Figura 18, a fotólise da solução de corante RB5 realizada na presença de fonte artificial UV-A e UV-B e na ausência do fotocatalisador, é possível observar uma redução de apenas 6,9%, demonstrando a resiliência do corante a este tipo de radiação. Resultados semelhantes foram observados na literatura (SOLTANI; ENTEZARI, 2013; BELAYACHI *et al.*, 2015; SHAFAWI *et al.*, 2020). Ainda de acordo com Joseph e seus colaboradores (2017), a fotólise do corante RB5 usando UV-A, UV-B e irradiação solar é diminuta, e que o uso da UV-C obteve valores significativos na degradação do RB5. Logo, a ineficiência da reação sob UV-A e UV-B e da fotólise solar, está atribuída à baixa energia dos fótons, correspondendo aos seus respectivos comprimentos de ondas, bem como, a falta de geração insuficiente de radicais $\bullet\text{OH}$ no sistema reacional. Em suma, nas condições estudadas, a fotólise e adsorção não interferiram durante o tratamento de fotocatalise heterogênea.

4.3.2 Estudo Preliminar – Planejamento Experimental

Um planejamento experimental 2^2 com duplicata do ponto central foi realizado. As variáveis de entrada foram pH e área irradiada, enquanto que a variável de saída foi a percentual fotodegradação do corante RB5 em solução aquosa (SA-RB5) (Tabela 13). O experimento foi realizado utilizando como fonte artificial *Sunlight*. A análise estatística foi realizada com auxílio do programa *Statistica* (versão 8.0) a fim de determinar a melhor condição de trabalho.

Tabela 13 -Percentual de degradação dos ensaios realizados no planejamento fatorial 2^2 com ponto central em duplicata.

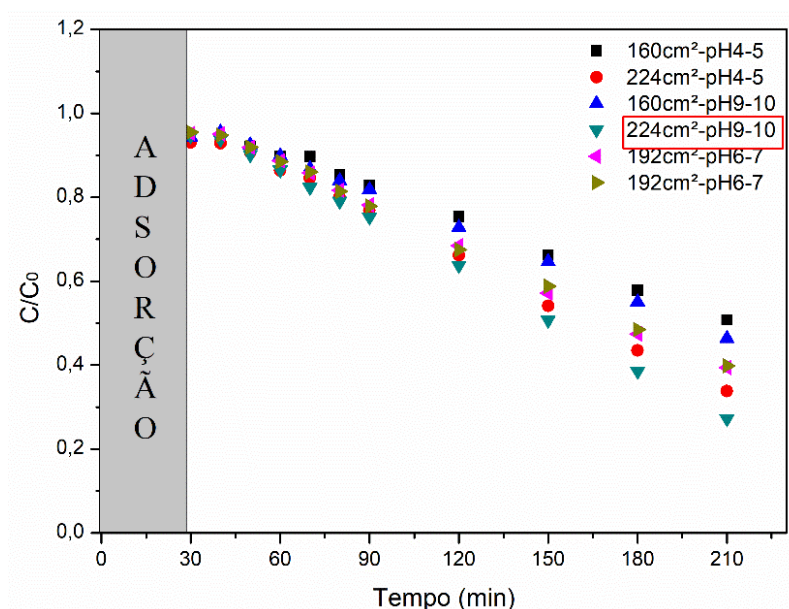
Ensaio	Área irradiada (cm ²)	pH	Degradação (%)
1	-1 (160)	-1 (4-5)	49,15
2	+1 (224)	-1 (4-5)	66,14
3	-1 (160)	+1 (9-10)	53,74
4	+1 (224)	+1 (9-10)	72,84
5	0 (192)	0 (6,5-7,5)	60,54
6	0 (192)	0 (6,5-7,5)	60,17

Fonte. A autora (2019).

Na Tabela 13, estão presentes os percentuais de degradação do SA-RB5, com concentração inicial de 40 mg.L⁻¹. Onde, foi possível observar, que em pH ácido e menor área (160 cm²), foi onde obteve menor degradação (49,15%), enquanto que a melhor condição de trabalho obtida, foi a pH básico e maior área irradiada (224 cm²). Ainda, na Tabela é possível notar uma maior influência dada área das placas do que a influência do pH no meio.

Os ensaios fotocatalíticos realizados, podem ser acompanhados por meio da Figura 19, onde mostra a evolução da degradação do corante com o tempo diante dos experimentos realizados no planejamento experimental.

Figura 19 - Ensaio fotocatalítico realizado no estudo preliminar.

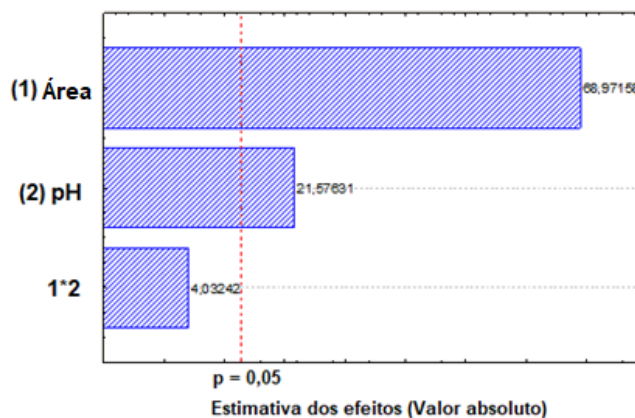


Fonte. A autora (2019).

Os resultados do planejamento mostraram que a área apresentou um efeito bastante significativo e positivo. De acordo com Chang et al., (2016), uma elevada área superficial desempenha um papel primordial na atividade fotocatalítica. Este parâmetro está diretamente relacionado com a quantidade de ZnO formado na superfície do substrato para que o processo fotocatalítico ocorra de forma eficaz. Portanto, à medida que aumenta a área irradiada de 160 cm² para 224 cm² no mesmo pH, há um ganho efetivo de 17% para o pH=5 e de quase 20% para o pH=9 na degradação do efluente ESA-RB5 (Figura 19). Isto confirma que a área está diretamente relacionada com a quantidade de semicondutores inserida no sistema reacional, ou seja, a quantidade de sítios ativos disponíveis (RANJBARI, MOKHTARANI, 2017). Enquanto que a variável pH, mostrou menor eficiência do fotocatalisador. Como pode-se observar na tabela 14, para as mesmas área irradiadas, houve um aumento de 4,59% (160cm²) e 6,7% (224cm²).

Desse modo, pode-se calcular os efeitos principais e de interação entre os fatores, para um nível de 95% de confiança, bem como mensurar o erro puro. A análise, pode ser melhor visualizada na carta de Pareto gerada na Figuras 20.

Figura 20 - Carta de Pareto da degradação da solução de corante RB5 com concentração inicial de 40 mg.L⁻¹.



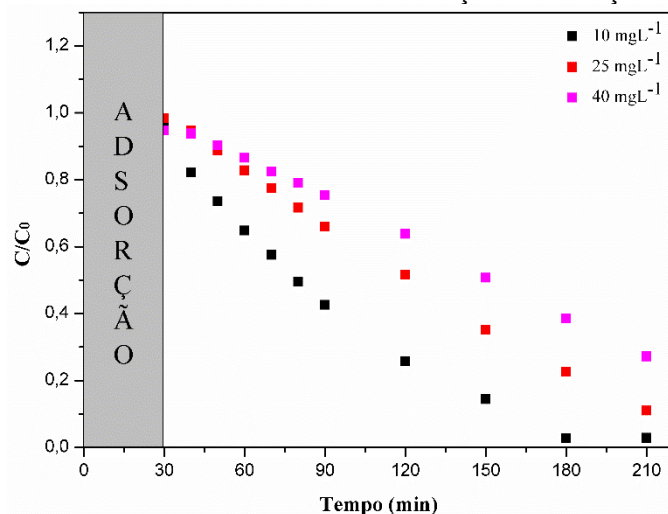
Fonte. A autora (2019).

Por meio da análise da carta de Pareto (Figura 20), verificou-se que os efeitos principais foram estatisticamente significativos para 95% de confiança. Os efeitos positivos (área e pH), para os maiores níveis dos fatores tem-se uma maior degradação. Ainda, os resultados mostraram uma repetição satisfatória da duplicata do ponto central, obtendo um erro puro de 0,068.

4.3.3 Efeito da Concentração inicial de RB5

Com as variáveis de pH e área irradiada definidas pelo planejamento experimental, pH igual a 9 e área irradiada 224 cm², a próxima variável estudada foi a concentração inicial do RB5. Para tal, foram avaliadas as concentrações de 10, 25 e 40 mg.L⁻¹, como demonstrado na Figura 21.

Figura 21 - Estudo unilateral de diferentes concentrações da solução de corante RB5.



Fonte. A autora (2019).

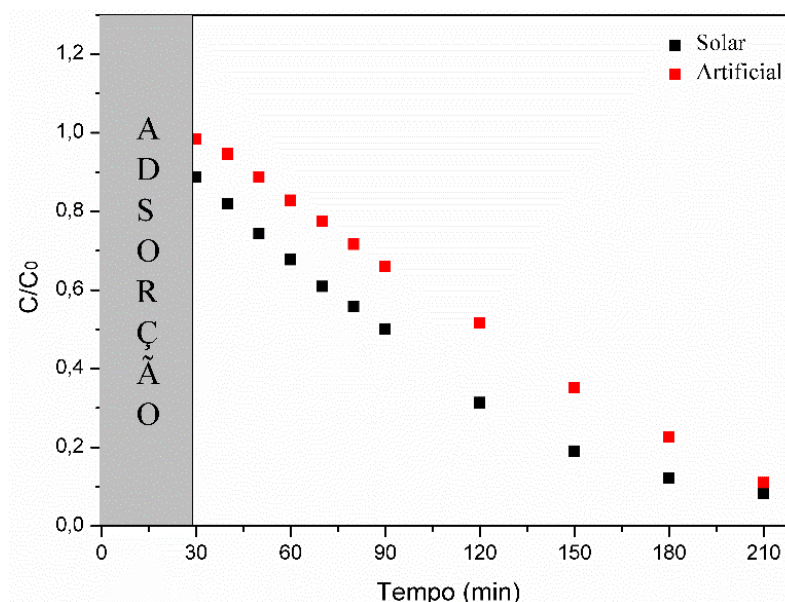
A Figura 21 apresenta a comparação das três concentrações iniciais utilizado nas soluções de RB5. Ela mostra um decaimento mais acentuado da concentração de 10 mg.L⁻¹ em relação as demais concentrações. Onde, foi possível observar uma degradação de 97,13%. Para o SA-RB5 com concentração de 25 mg.L⁻¹ e 40 mg.L⁻¹, houve um decrescimento de 89,02% e 72,84%, respectivamente. De acordo com Subramani *et al.*, (2007), o aumento na concentração do corante, fez com que haja um comprimento mais longo do caminho dos fótons até superfície do catalisador, assim, diminuindo a atividade fotocatalítica. No mesmo sentido, Lee e seu colaboradores (2018), argumentaram que a diminuição da eficiência de degradação com um aumento na concentração inicial de RB5 é devido a solução mais concentrada impedir a penetração da luz UV. Portanto, os resultados desta pesquisa e os encontrados na literatura apontam para uma redução de radicais hidroxila devido a ineficiencia do fotocatalisador, e assim, reduzindo a porcentagem de descoloração.

A concentração intermediária de 25 mg.L⁻¹, apresentou uma melhor fotodegradação comparada com a de 40 mg.L⁻¹. Logo, foi escolhida para a continuação da pesquisa e explorar outras variáveis no fotorreator, como o tipo de fonte de radiação e tipo de fotocatalisador.

4.3.4 Comparação entre fonte de irradiação: artificial e solar

Na fotocatalise heterogênea, a energia para estimular os elétrons de um semicondutor é promovida por meio da radiação eletromagnética, e mais comumente utilizada é a ultravioleta (UV-A, UV-B e UV-C com comprimentos de onda, 320 nm a 400 nm; 280 nm a 315 nm e 200 nm a 280 nm, respectivamente). Mas, sabe-se também, que alguns materiais podem admitir a ativação eletrônica em comprimentos de onda mais elevados como na região do visível do espectro eletromagnético (comprimento de onda de 400 nm a 780 nm, Anexo A). O que permite a aplicação de diferentes materiais utilizando a luz solar ou outros tipos de fontes de energia, em que não se empregam radiações tão energéticas como a radiação UV (HEZAM *et al.*, 2017). Sendo assim, foi realizado o estudo da influência do tipo de fonte de energia incidente - natural e artificial utilizando os valores definidos nos estudos anteriores: área irradiada (224 cm²); pH (9); concentração inicial de RB5 (25 mg.L⁻¹). A Figura 22 mostra a fotodegradação do efluente ESA-RB5 em função do tempo para fonte solar e artificial.

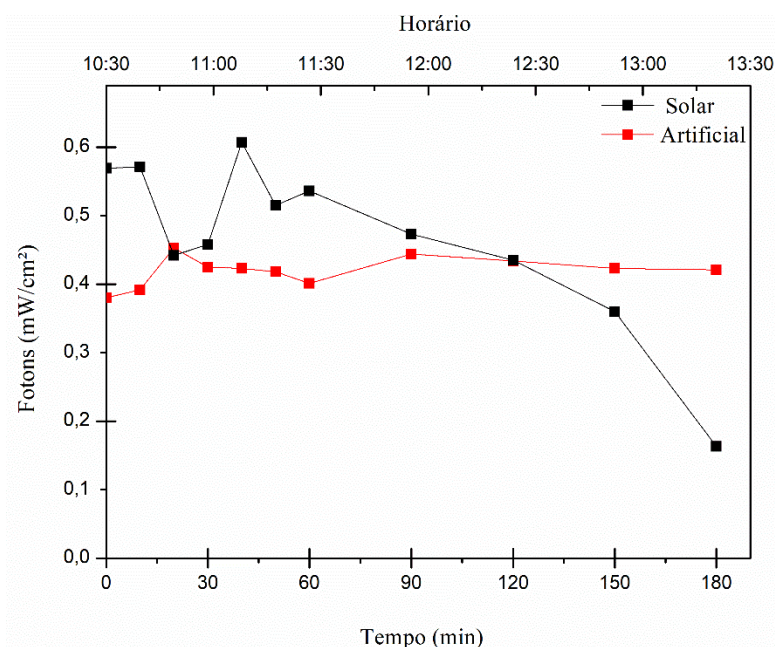
Figura 22 - Efeito da fonte de radiação



Fonte. A autora (2019).

A Figura 22 mostra que os resultados obtidos para a fonte artificial foram semelhantes aos obtidos sob irradiação solar, para 180 minutos de radiação, com uma degradação de 89,02% e 91,84%, respectivamente. Isso deve-se, ao fluxo de fótons obtido nos dois processos se equivalerem. Ainda que a fonte solar, possua uma maior parcela de luz visível, segundo a literatura somente o ZnO absorve fótons apenas na região do ultravioleta. Logo, a pequena sinergia ZnO-CuO, justificaria o pequeno aumento na degradação, uma vez que o CuO é fotoativado na luz visível, apesar de as caracterizações não confirmarem a total ausência do óxido de cobre. Visando uma melhor compreensão dos resultados, foram medidos os fótons das radiações UV-A e UV-B ao longo de ambos experimentos (Figura 23). É possível notar uma variação da incidência da luz solar no período em que foi realizado o experimento, entre 10:30h da manhã e 13:30h da tarde, realizado no mês de outubro. Isto se deve a presença de nuvens, diminuindo a incidência de fótons em alguns momentos sobre o fotorreator.

Figura 23 - Incidência de fótons de UV-A E UV-B das fontes solar e artificial



Fonte. A autora (2019).

De acordo com a Figura 23, a média de incidência ao decorrer do tempo foi 0,419 mW.cm⁻² para a fonte artificial e 0,466 mW.cm⁻² para a fonte natural. Demonstrando que

a média de fótons entre os dois processos foram muito semelhantes. Uma vez que, os picos característicos obtidos na fonte artificial se mantiveram constante, obtendo apenas uma pequena variação, devido algum erro do operador ao posicionar o equipamento para medir, bem como no ponto inicial devido a lâmpada levar alguns minutos para alcançar a estabilidade do filamento.

Ainda sobre os experimentos realizados quanto a fonte de radiação foi possível inserir uma variável resposta muito importante para este tipo de estudo, a demanda química de oxigênio (DQO). A Tabela 14 mostra a quantidade em mg de O₂ por litro da solução poluidora, uma vez que essa análise é uma indicação indireta da quantidade de matéria orgânica total presente (biodegradável + oxidada quimicamente).

Tabela 14 - Análise de DQO do SA-RB5 para diferentes tipos de radiação

Tipo de Radiação	Inicial (mgO₂.L⁻¹)	Final (mgO₂.L⁻¹)	Redução de DQO (%)
Luz Solar	76,09	13,58	82,15
Luz Artificial	76,09	12,4	84,04

Fonte. A autora (2019).

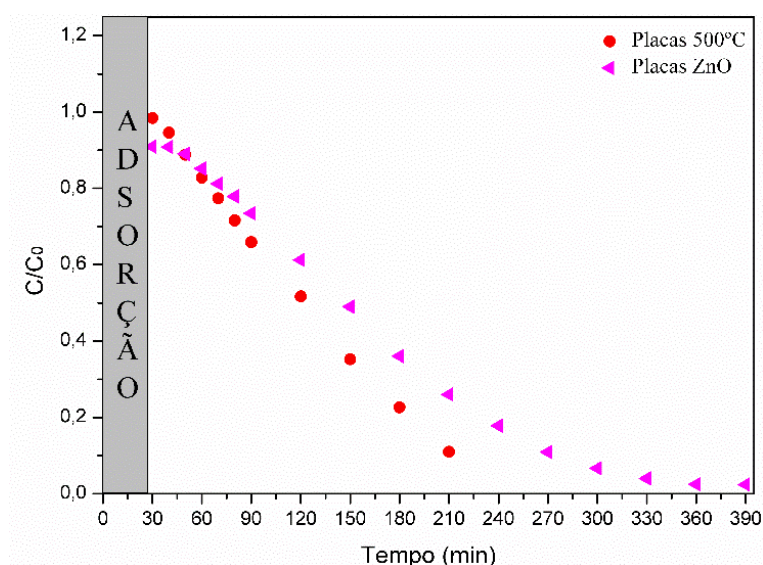
Segundo a CPRH norma nº 2.001 (Anexo B), ela estabelece critérios e padrões de emissão que controla a redução da carga orgânica industrial lançada direta ou indiretamente nos recursos hídricos do estado de Pernambuco. Esta norma exige, um percentual de redução em 80% de DQO, para então os efluentes serem lançados. Logo, diante do exposto na Tabela 14, as análises de DQO realizadas para ambos sistemas apresentaram resultados bastantes satisfatórios. Corroborando, com o ensaio fotocatalítico, a análise de DQO foi muito próxima quanto a redução de matéria orgânica nos diferentes sistemas.

4.3.5 Efeito de NPs Óxido de Zinco sobre as placas de latão

A aplicação de um binder de óxido de zinco sobre a placa calcinada a 500°C foi realizada com o intuito de aumentar a eficiência da degradação do corante RB5. Para

efeito de comparação, as variáveis obtidas nos estudos anteriores foram mantidas constantes (224 cm² de área irradiada, concentração inicial de 25 mg. L⁻¹ e pH 9). Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 24.

Figura 24 - Aumento da massa de óxido de zinco na área irradiada



Fonte. A autora (2019).

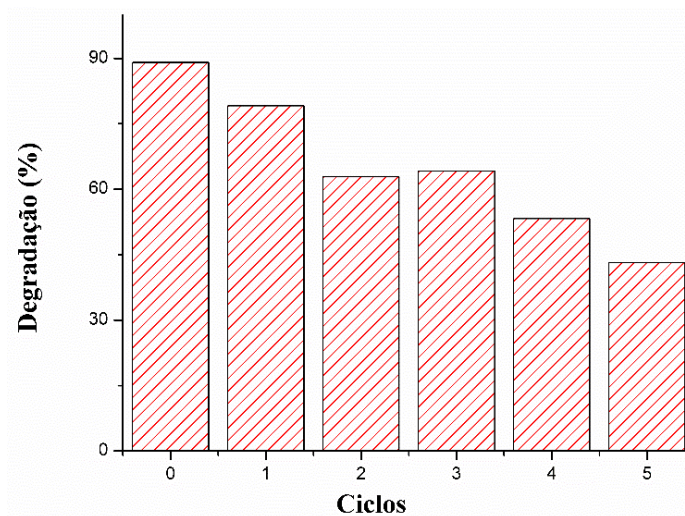
Na Figura 24 é possível observar que o experimento realizado com a placa recoberta com ZnO, apresentou uma fotodegradação (73%) mais lenta do que a placa calcinada (90%) em 210 minutos. A Figura ainda mostra que a quantidade adsorvida para as placas com NPs de ZnO é 10% maior do que as placas apenas calcinadas devido a porosidade das nanopartículas. Desta forma, contabilizou-se apenas a diminuição da concentração do corante em virtude da presença de fótons emitidos, a diferença entre os tipos de placas seria de aproximadamente 25%. Supondo a presença do cobre na superfície do latão, este resultado poderia se explicado pela sinergia entre ZnO e Cu e/ou CuO. Apesar da técnica de DRX, não ter comprovado a presença de sobre na superfície do latão, a análise de EDS mostrou uma pequena percentagem de cobre, representada por uma parcela de 5,8%. De acordo com Kumar *et al.*, (2017), uma sinergia CuO / ZnO apresentaram uma atividade fotocatalítica significativamente superior em comparação com CuO, ZnO, uma mistura de NPs CuO e NPs ZnO. Ainda de acordo com Augugliaro *et al.*, (2019), a aglomeração de camadas sobre a placa e o aumento da massa de ZnO

na superfície exposta, sobre uma resistência mecânica, sobre condições térmica e/ou estresse de pressão, podem ocasionar uma degradação mais lenta.

4.3.6 Reúso

A possibilidade de reutilização do fotocatalisador foi estudada por cinco ciclos consecutivos a fim de analisar a reutilização e a funcionalidade do catalisador. Na Figura 25, pode-se observar o acompanhamento da eficiência do fotocatalisador de acordo com o reuso, as condições foram solução de RB5 com concentração de 25 mg.L^{-1} , área irradiada com 224 cm^2 e pH básico (9).

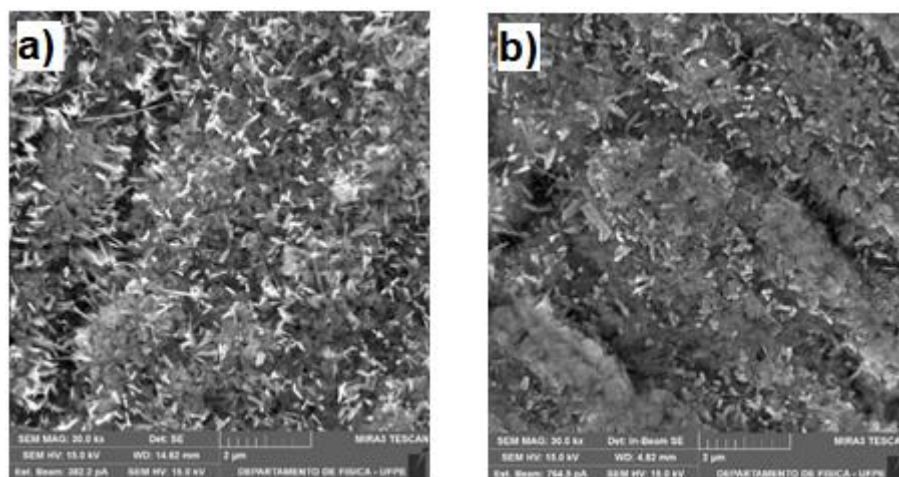
Figura 25 - Acompanhamento da eficiência do fotocatalisador com o reuso



Fonte. A autora (2019).

Pode-se observar na Figura 25, que a atividade fotocatalítica no processo reutilizado, diminuiu significativamente. Visto que, os resultados expostos, mostram claramente que após cinco ciclos, a atividade de fotodegradação foi reduzida em 45%. Na Figura 26, pode-se observar a morfologia da placa de latão calcinada utilizada nos ensaios experimentais após o 5º ciclo.

Figura 26 - Imagens de Microscopia utilizadas no experimento do reuso: a) Latão calcinado a 500°C e b) Latão após 5º ciclo de reuso.



Fonte. A autora (2019).

Esta diminuição da eficiência pode estar relacionada a um efeito de fotocorrosão dos fios de ZnO. De acordo com Cao et al., (2020), a irradiação com luz UV resultou em uma diminuição dos filmes de ZnO sobre o substrato. Estes resultados podem ser corroborados com as micrografias de MEV a apresentadas na Figura 26, onde se pode observar uma diminuição significativa dos nanofios de ZnO após o 5º ciclo de reuso.

4.3.7 Influência do CPC na Fotodegradação do RB5

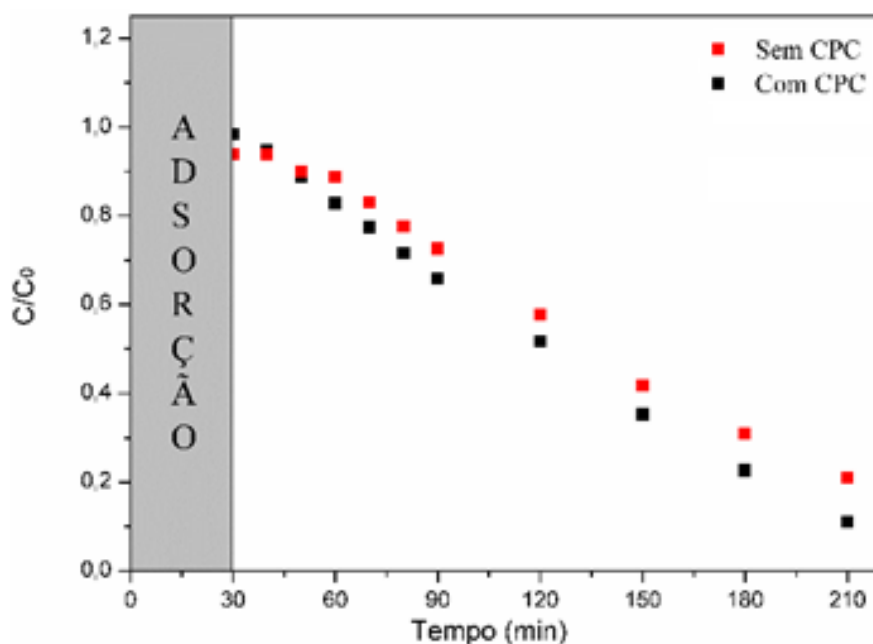
A concentração da radiação e o ângulo de aceitação foram determinados a partir dos CPCs disponibilizados. A concentração da radiação do CPC, foi determinada a partir da concentração geométrica (C_{geom}), por meio da Equação 11. As dimensões foram medidas mediante demonstrado na figura 10. Onde, A é a área de abertura do concentrador equivalente a 605 cm² e A' é a área de saída do concentrador igual a 247,5 cm². Logo, pode-se calcular a concentração da radiação $C_{geom} = 2,44$.

Dessa forma, foi possível calcular o ângulo de aceitação a partir da Equação 13, no qual foi possível obter um ângulo de aceitação (θ_c) = 24,19 °. De acordo com Wei et al., (2017), um refletor ideal, para qualquer radiação que incide entre os ângulos $\pm \theta_c$ será refletida para o receptor. Assim sendo, é considerado ideal quando o seu ângulo de

aceitação de $23,5^\circ$ ter a concentração geométrica (C_{geom}) = 2,51 ou com ângulo de aceitação de $11,75^\circ$, $C_{geom} = 4,9$.

Diante do exposto, o Coletor parabólico composto (CPC) desenvolvido pode-se considerar semelhante ao proposto pela literatura, evidenciando uma melhor eficiência na degradação, corroborando com os valores obtidos. Prontamente, a fim de saber a eficiência e influência sobre os experimentos, foi realizado ensaio fotocatalítico com as condições: concentração de 25 mg.L^{-1} de solução de RB5, área irradiada com 224 cm^2 e pH básico (9); sem o auxílio do CPC ao fotorreator, como demonstrado na Figura 27.

Figura 27 - Relação da influência do CPC nos experimentos fotocatalíticos



Fonte. A autora (2019).

Como pode-se observar na Figura 27, os experimentos realizados sob a ausência e na presença do CPC, demonstrou um aumento de 10,03% na degradação do SA-RB5.

4.4 ESTUDO CINÉTICO

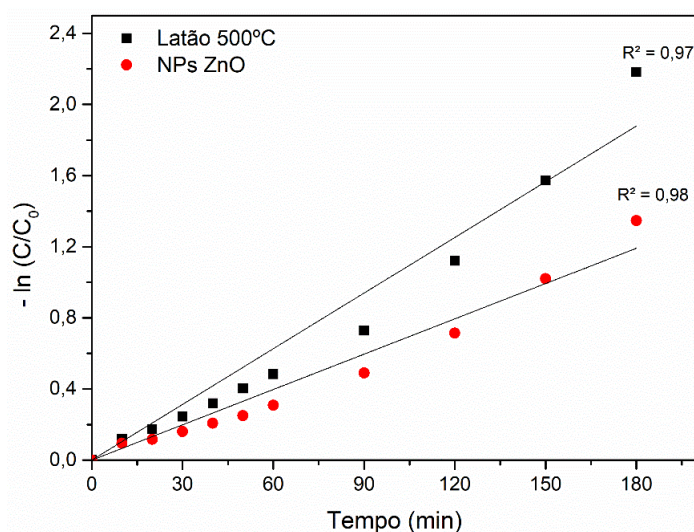
A cinética de fotodegradação do SA-RB5 foi analisada usando o modelo de Langmuir – Hinshelwood (L – H) a partir da Equação 9, descrita no item 2.10. A partir

dele, foi possível obter a constante de velocidade (k) mediante regressão linear dos valores de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo para as influências de fotocatalisador e fonte de radiação.

4.4.1 Influência do tipo de fotocatalisador na eficiência da degradação

A Figura 28 mostra a influência do fotocatalisador na eficiência da degradação do SA-RB5, analisada utilizando as placas de latão calcinada a 500° C e o latão impregnado com NPs ZnO, para as condições pH 9, área irradiada de 224 cm² e concentração inicial do corante RB5 de 25 mg.L⁻¹.

Figura 28 - Cinética de fotodegradação do SA-RB5 quanto ao uso do fotocatalisador

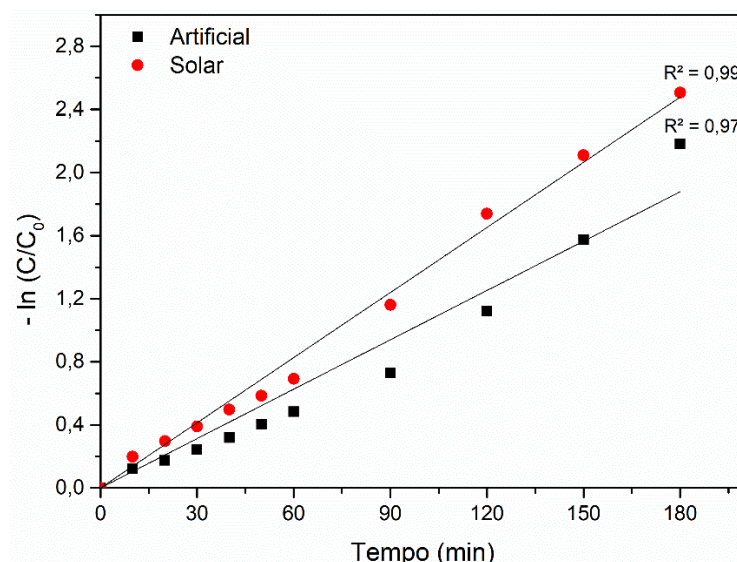


Fonte. A autora (2019).

A partir do modelo cinético proposto para os dados experimentais, foram determinadas constantes cinéticas de $k=0,01044 \text{ min}^{-1}$ e $k=0,00662 \text{ min}^{-1}$, para o Latão 500°C e NPsZnO, respectivamente. Logo, o Latão 500°C utilizado como fotocatalisador apresentou uma cinética mais rápida durante os 180 min de reação, supostamente devido a sinergia que existe entre ZnO-CuO. De acordo Chang *et al.*, (2016) os nanofios de ZnO dopados com Cu obtidos em folhas de latão favorece um melhor desempenho fotocatalítico.

Também foi aplicado o modelo Langmuir – Hinshelwood (L – H) de pseudo-primeira ordem em função do tipo de fonte de radiação, fonte artificial e do solar, na fotodegradação do efluente ESA-RB5, conforme pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 - Cinética de fotodegradação do SA-RB5 quanto ao uso da fonte de radiação



Fonte. A autora (2019).

Por meio da Figura 29, foi encontrado constantes cinéticas de $k=0,01044 \text{ min}^{-1}$ e $k=0,01377 \text{ min}^{-1}$ fontes artificial (UV-A E UV-B) e solar, respectivamente. A fonte solar mostrou uma cinética cerca de 32% mais rápida do que a fonte artificial. Este resultado pode estar relacionado com a presença do cobre sobre a superfície do latão, uma vez que este tipo de metal tem absorção na luz visível (presente na fonte solar apenas), e pode ter contribuído com uma maior taxa de elétrons gerados na superfície do ZnO. Este resultado corrobora com Kumaresan *et al.*, (2019), onde eles afirmaram que a presença do cobre em partículas de ZnO contribuiu para o aumento de 33 % na eficiência fotocatalítica.

4.5 ESTUDO DE CASO: FOTODEGRADAÇÃO DO EFLUENTE REAL.

A lavanderia A, situada em Caruaru-PE, tem como principal ramo de atividade, a “lavagem de peças jeans”, de tonalidades azul forte. Onde, é responsável pelo

beneficiamento do jeans, proveniente das indústrias têxteis. Ela confere ao produto, através de processos químicos e físicos, um aspecto visual despojado, um toque de maciez, bem como a mudança de tonalidade e “rasgos”.

Para tanto, o processo nas dornas (Figura 30) para modificar as peças e deixa-las com aspecto da ocorre da seguinte maneira: quando a roupa chega na lavanderia, a primeira etapa consiste na etapa chamada de “desengomagem” para a retirada da goma, permanecem nas dornas por 20 a 30 min, a uma temperatura de 40°C. A partir daí, são inseridos os produtos químicos: desengomante, deslizante e anti-migrante. Em seguida, é adicionado uma enzima, responsável pela diminuição do “pelo” da peça, dessa forma diminui a sujeira da roupa durante o processo. Depois disso, as peças são secas e encaminhadas para o pistolagem, no qual adiciona-se o permanganato de potássio, e posteriormente neutralizadas com metabissulfito de sódio. A próxima etapa, chamada de limpeza, consiste em inseri-las nos tanques de produção, onde são adicionados os produtos: alvejante, anti-migrante, peróxido, e branco ótico (ativador do alvejante). Até então, toda água do processo é constituída de 50% de reciclo da ETE e 50% da compesa. Em seguida, as peças são lavadas novamente com água da compesa, para retirar o cheiro forte em virtude da reutilização da água recirculada da ETE. A continuação, são adicionadas as peças amaciante e silicone seguido de secagem. Por ultimo, as peças recebem um aromatizante.

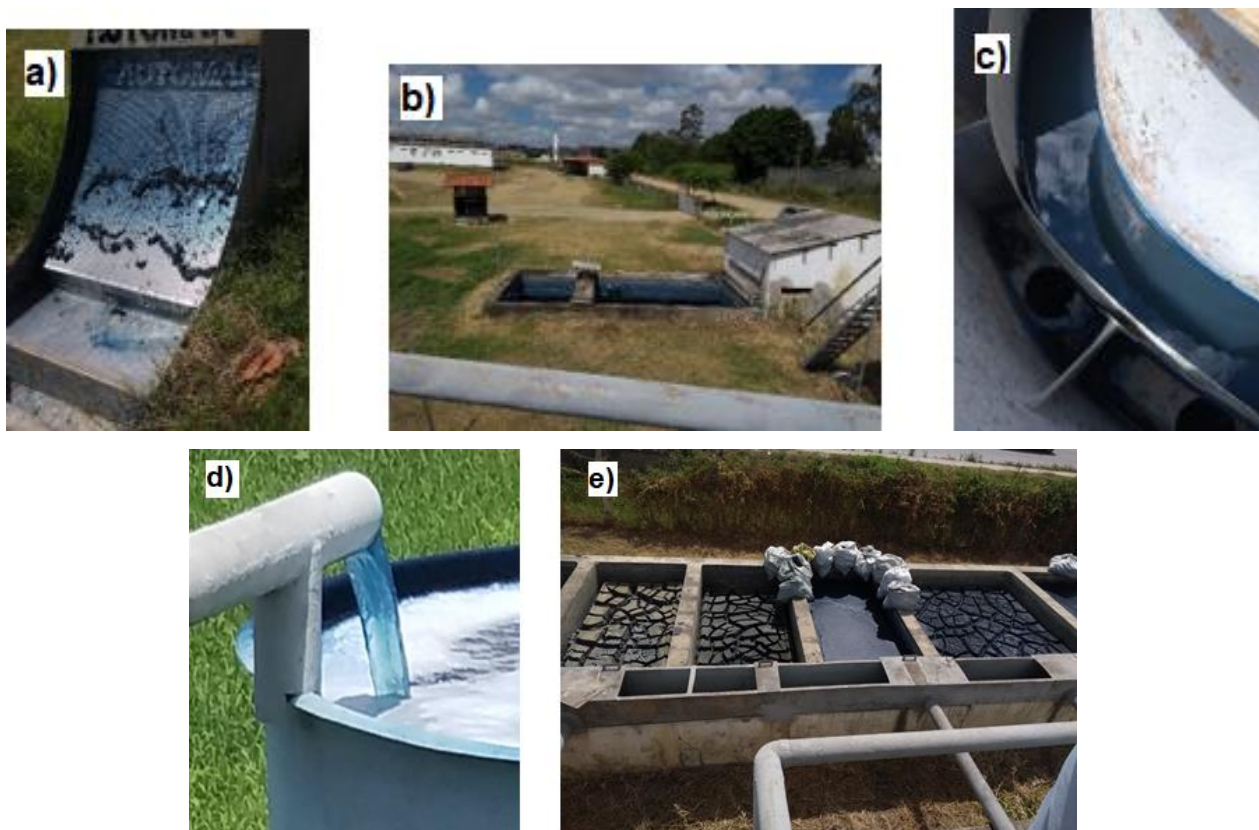
Figura 30 - Dornas utilizadas no processo de lavagem dos jeans



Fonte: A autora (2019).

Em média a Lavanderia A utiliza 93.000 L/dia de água para realizar esse tipo processo. A empresa presa pela política ambiental, logo ela conta com uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) (Figura 31) composta pelas etapas de: gradeamento, tanque de equalização, coagulação, floculação, filtração e secagem.

Figura 31 - Estação de Tratamento de Efluentes da lavanderia A



Fonte: A autora (2019).

Diante do exposto, o propósito deste estudo de caso foi realizar o tratamento de um efluente real gerado pelo processo descrito acima. Foram realizados dois tipos de coletas: o efluente da entrada, antes do tanque de equalização, figura 29a (coloração forte e sem tratamento) e o efluente da saída – Figura 31 d (após tratamento convencional). As caracterizações físico-química destes efluentes encontram-se no Apêndice A. Visando a fotodegradação do efluente real (ER) em condições inalteradas, os ensaios fotocatalíticos sob fonte artificial e solar, foram realizados no mesmo dia da coleta. A

Tabela 15 mostra os resultados obtidos da fotodegradação do ER no fotorreator proposto utilizando dois tipos de radiação, solar e artificial.

Tabela 15 - DQO do Efluente Real

Sistema	Inicial (mgO₂.L⁻¹)	Final (mgO₂.L⁻¹)	Redução de DQO (%)
ERb / Sol	1309	1031,09	21,23
ERt / Artificial	375,5	245,09	34,73

Fonte. A autora (2019).

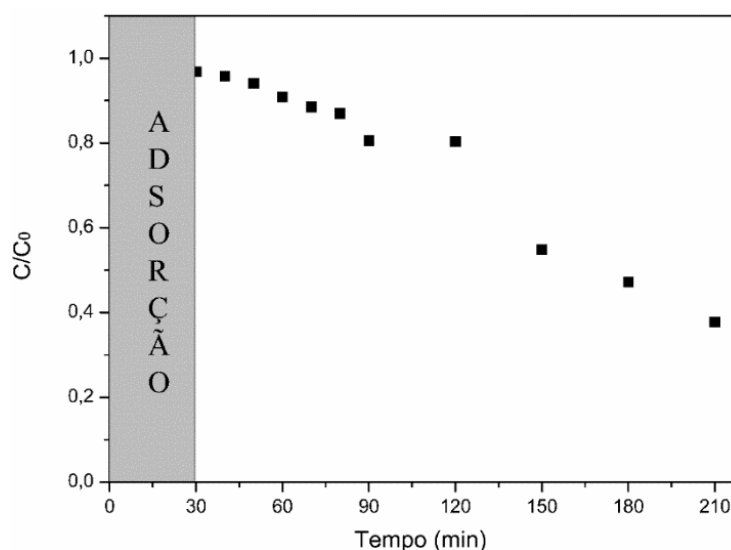
Pode-se observar por meio da Tabela 15, que a redução de DQO ficou a quem do exigido pelo órgão de controle ambiental (CPRH), que exige uma redução de 80%. O efluente real caracterizado (Apêndice A) possui diversos elementos, tais como: óleos e Graxas; sólidos totais; Cádmio; Chumbo; Cobalto; Cobre; Ferro; Manganês; Níquel; Zinco e Cloretos, provenientes do complexo processo e vasto uso de compostos químicos. Logo, deve-se levar em consideração, a grande influência desses efluentes nos tratamentos expostos na Tabela 15. Ainda é possível, observar que o sistema efluente entrada/sol teve uma maior quantidade de elementos presentes no sistema quando comparado ao sistema efluente saída/artificial. Segundo a Lavanderia, parte desta água da saída da ETE é reutilizado na produção juntamente com água bruta (COMPESA), conferindo um forte odor as peças. Sendo necessário uma lavagem com água bruta para retirar o forte odor. Assim sendo, a água da ETE para reuso necessita de um tratamento adicional que venha a diminuir este odor, e, conseqüentemente, reduzir os custos da etapa final da produção.

Quanto a caracterização do efluente real exposto no apêndice A. Conclui-se que a empresa A por meio do tratamento convencional, consegue alcança uma redução de DQO de 71,3 % e DBO de 72,9%, mas não atendeu a CPRH, que exige 80% de redução. Obedecendo a exigência solicitadas pelo CONAMA 430/2011, onde exige redução de DBO de 60% e de pH dentro do limite exigido.

Diante da dificuldade em acompanhar os experimentos realizados na Tabela 15. Foi “sintetizado” um efluente real dopado com uma concentração conhecida do corante RB5

(ERtD-RB5). Uma vez que foi possível acompanhar a degradação do corante RB5, sob a influência de diversos elementos (Anexo A) presentes no efluente tratado da empresa. O estudo de fotodegradação deste efluente foi realizado com a melhor condição de trabalho determinado anteriormente: concentração corante RB5 de 25 mg.L^{-1} , área irradiada de 224 cm^2 e pH 9. O ensaio fotocatalítico foi acompanhado pela percentagem de descoloração da solução, como demonstrado na Figura 32, e através de espectros do UV-Vis durante o processo de tratamento.

Figura 32 - Acompanhamento do decaimento da coloração do efluente dopado com uma concentração de 25 mg.L^{-1} de RB5 (ERtD-RB5)



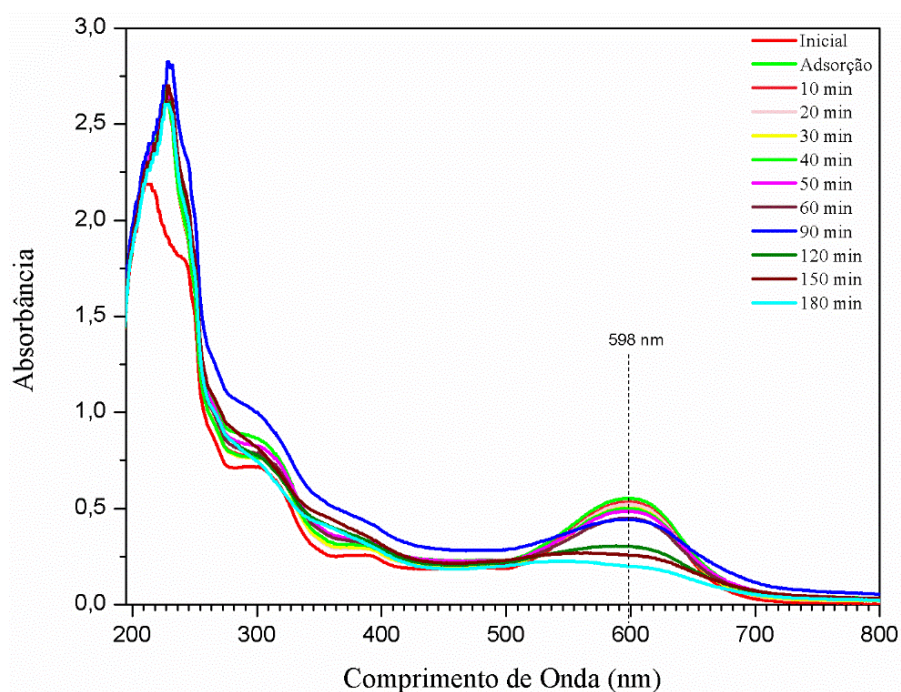
Fonte. A autora (2019).

A partir da Figura 32, observa-se que a adsorção é praticamente nula, 3,18% nos 30min iniciais, seguida de uma fotodegradação muito lenta na primeira hora de tratamento. Entretanto, foi possível obter uma degradação de do corante RB5 de 62,19 % por meio do sistema placa calcinada a 500° C sob iluminação artificial, apesar de todos componentes interferentes no meio reacional. Na Figura 33 foi possível observar diminuição da banda de absorção específica em função do tempo de reação.

Nela é possível observar uma fotodegradação significativa do corante RB5, no comprimento de onda 598 nm característico do grupo cromóforo responsável por sua coloração. Já para os picos entre 255 e 385 nm, característicos dos grupos aromáticos,

houve uma leve diminuição de sua absorbância, mostrando a resistência deste tipo de grupamento em ser degradado. Ainda na Figura 33 nota-se que os picos não são bem definidos, esta característica pode estar relacionado com a presença de outros elementos (Cádmio; Chumbo; Cobalto; Cobre; Ferro, dentre outros) presentes no efluente real (Apêndice A). Desta forma, esse tipo de estrutura orgânica presente no efluente sofre modificação, passando a competir na reação de fotodegradação, justificando assim a baixa eficiência do tratamento.

Figura 33 - Espectro de Varredura do ERtD-RB5



Fonte. A autora (2019).

4.6 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Os ensaios ecotoxicológicos, como os testes com microcrustáceos, e bioensaios com sementes, são frequentemente utilizados para avaliar a toxicidade de efluentes industriais (BENZINA, et al.; 2013; OLIVEIRA, et al., 2018). Desta forma, com o objetivo de avaliar os efluentes após a fotorreação e analisar a formação de produtos intermediários, foram realizado os ensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* (crustáceos), e de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (alface americana) e

Eruca sativa (rúcula apreciatta folha larga), mediante a exposição das sementes dos efluentes.

4.6.1 Toxicidade crônica frente a sementes

Os resultados dos ensaio de toxicidade, para avaliar a toxicidade e a formação de algum intermediário durante o tratamento sob as condições: Placa500°C - 224 cm², luz artificial, pH 9 e concentração de 25 mg.L⁻¹, estão expostos nas tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16 - Quantidade média de sementes germinadas para a solução do corante RB5, efluente real dopado, controle positivo e controle negativo

SA-RB5	Especie	ZnSO ₄	Água	SAT	SDT100%
	<i>L. Sativa</i>	0	10	9,8	9,8
	<i>E. sativ</i>	0	10	9,8	9,8
ERtD-RB5	Especie	ZnSO ₄	Água	EAT	EDT100%
	<i>L. Sativa</i>	0	10	9,6	9,6
	<i>E. sativa</i>	0	10	10	10

Fonte. A autora (2019).

*SAT = solução de corante antes do tratamento; SDT = Solução do corante depois do tratamento; SA-RB5= Solução de corante RB5; ERtD-RB5 = Efluente real tratado dopado com RB5.

Pode-se observar na Tabela 16 que para o controle positivo com solução 3% de sulfato de zinco (ZnSO₄), não houve crescimento das sementes para ambas espécies. Quanto ao controle negativo realizado com água destilada, foi observado uma germinação de todas as sementes incubadas. Ainda, observou-se a germinação regular das sementes, sob a solução de corante sem tratamento (SAT), bem como na solução tratada (SDT100%). Assim, foi avaliado o crescimento radicular total das sementes germinadas, a fim de analisar o desenvolvimento das espécies estudadas, antes e após o tratamento, os valores obtidos estão expostos na Tabela 17.

Tabela 17 - Média do crescimento radicular das sementes para a solução de corante RB5, efluente real dopado e controle negativo. (continua)

SA-RB5	Especie	Água	SAT	SDT100%
	<i>Lactuta Sativa</i>	4,0 ± 0,67	3,2 ± 0,52	3,3 ± 0,81
	<i>Eruca sativa</i>	5,4 ± 0,71	5,0 ± 0,48	4,9 ± 0,21
ERTD-RB5	Especie	Água	EAT	EDT100%
	<i>Lactuta Sativa</i>	4,00 ± 0,67	3,70 ± 0,35	3,60 ± 0,89
	<i>Eruca sativa</i>	5,90 ± 0,71	5,40 ± 0,48	4,8 ± 0,29

Fonte. A autora (2019).

Analisando a Tabela 17, verifica-se que os valores de crescimento das raízes não apresentam regularidade e linearidade para a espécie *Lactuta Sativa* (alface), diferentemente da *Eruca Sativa* (rúcula), que teve um crescimento mais regular. A fim de determinarmos o poder inibidor dos efluentes foram calculados o índice de germinação (IG) e o índice de crescimento radicular (ICR) destas sementes. Os valores obtidos para o IG e o ICR encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 - Valores de ICR e IG das sementes de alface e rúcula para a solução do corante RB5.

SA-RB5	Solução analisada	<i>Lactuta sativa</i>		<i>Eruca sativa</i>	
		ICR	IG (%)	ICR	IG (%)
	Água	1	100,0	1,0	100,0
	SAT	0,8	80,3	0,9	91,75
	SDT100%	0,8	81,3	0,9	89,0
ERTD-RB5	Solução analisada	<i>Lactuta sativa</i>		<i>Eruca sativa</i>	
		ICR	IG (%)	ICR	IG (%)
	Água	1	100,0	1,0	100,0
	EAT	0,9	91,3	0,9	82,6
	EDT100%	0,9	90,7	1,0	89,0

Fonte. A autora (2019).

A partir destes parâmetros mostrados tabela 18, pode-se determinar que as sementes de alface e de rucula não apresentaram inibição do crescimento na concentração de 100% do tratado. Segundo YOUNG et. al (2012), os valores de ICR são classificados em três categorias: o ICR entre 0 e 0,8 significa uma inibição do crescimento, o ICR entre 0,8 e 1,2 expressa um efeito não significativo e ICR maior que 1,2 significa que houve estimulação do crescimento. A partir destes resultados, podemos afirmar que o tratamento empregado nos fluidos poluídos não apresentou risco ao desenvolvimento das espécies. E, portanto, o SA-RB5 e ERtD-RB5 tratados no fotorreator proposto, não apresentaram formação de intermediário tóxico.

4.6.2 Toxicidade aguda frente a microcrustáceos

Na Tabela 19, é possível observar a quantidade média de nauplios de *Artemia salina* mortos após 24 horas de exposição. Nota-se que, para o controle negativo realizado com água destilada houve completa mobilidade dos nauplios de *Artemia salina*. Enquanto que, para o controle positivo realizado com dicromato de potássio 0,02% m/v não houveram resistência.

Tabela 19 - Valores dos nauplios mortos sob avaliação da ecotoxicidade para o efluente EA-RB5 e ERtD-RB5

Amostras	SA-RB5	ERtD-RB5
CN	0	0
CP	10	10
AT	0,2	0
DT12,5%	0,2	0,2
DT25%	0,2	0,2
DT50%	0	0,2
DT100%	0,2	0,2

Fonte. A autora (2019).

*CN= controle negativo; CP= controle positivo; AT = antes do tratamento;
DT = depois do tratamento

Verificou-se também, que em todas as concentrações estudadas a quantidade de nauplios mortos foi aproximada à encontrada no controle negativo, uma vez que, para o ensaio realizado em quintuplicata cada 10 nauplios incubados, 2 não resistiram. Dessa forma, não foi possível calcular o valor da CL50 para a *Artemia salina*, uma vez que não houve aumento de mortos de acordo com as concentrações analisadas. Portanto, o método utilizado não é sensível a baixos níveis de concentração de corante presente no efluente. Este fato foi estudado por Santos, et. al. (2018) na degradação de uma solução a 60 mg.L^{-1} , assim como Moraes; Bidoia (2015) não analisou estatisticamente o teste devido à baixa toxicidade encontrada, bem como Punzi, et al. (2015) utilizando foto-fenton. Logo, pode-se afirmar que não houve a indicação de formação de intermediário mais tóxico durante o processo de tratamento do EA-RB5 e ERtD-RB5.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O trabalho propôs a construção e avaliação de um fotorreator de borosilicato com folhas de latão modificadas termicamente e com adição de NPs de ZnO. As placas de latão acopladas ao eixo central exerceram uma função de homogeneizar a solução ao mesmo tempo fotodegradar diversos tipos de efluentes, sintéticos e reais. De um modo geral, o fotorreator mostrou-se mais eficiente utilizando as placas de latão calcinadas. A partir de um planejamento fatorial para o efluente sintético RB5 aquoso, usando fonte artificial, foi obtida uma melhor eficiência fotocatalítica com área total de latão irradiada de 192 cm² e pH 9. Para este mesmo efluente, foram alcançadas eficiências fotocatalíticas de 97% e 90% para concentrações iniciais de 10 mg.L⁻¹ e 25 mg.L⁻¹, respectivamente. O fotorreator também foi testado sob fonte de radiação solar, e apresentou fotodegradação de aproximadamente 92% para o efluente sintético aquoso do corante RB5 e com uma redução de DQO acima de 80%. A utilização do concentrador parabólico composto elevou a eficiência fotocatalítica do processo em cerca de 10%. Entretanto, os testes de reuso das placas calcinadas indicaram uma queda de eficiência de cerca de 45% após 5 ciclos. Quando a eficiência do fotorreator foi testada com efluente real, houve uma diminuição na DQO de 20%, apenas. Já para o efluente real dopado com o corante textil RB5, foi observado uma fotodegradação de 62% do corante. Os testes de toxicidade descartaram a presença de intermediários tóxicos após as fotorreações. O modelo cinético proposto de Langmuir-Hinshelwood mostrou um bom ajuste aos pontos experimentais, e ainda, evidenciou uma maior eficiência fotocatalítica do reator usando como fonte de radiação o Sol.

Dentre as sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar o estudo do fotorreator sob condições de fluxo contínuo;
- Avaliar o latão sob condição de tratamento térmico com maior tempo de exposição, a fim de aumentar a sinergia CuO-ZnO;
- Estudar a impregnação de outros fotocatalisadores, que permita obter maior eficiência em um dado tempo menor de experimento;

- Promover condições de trabalhos mais bruscas ao sistema, como o estudo da pressão do liquido, vazão e influência da temperatura.

REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. 4º Modavil leva informações sobre negócios da moda de Caruaru. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>> Acesso em 25 de nov. de 2019.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. Perfil do Setor- Dados gerais do setor referentes a 2018 (atualizados em dezembro de 2019). Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em 18 de Dez. de 2019.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR NBR 9897 – Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, 14p, 1987.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, 22p, 1987.

ADAM, R. E.; ALNOOR, H.; POZINA, G.; LIU, X.; WILLANDER, M.; NUR, O.; Synthesis of Mg-doped ZnO NPs via a chemical low-temperature method and investigation of the efficient photocatalytic activity for the degradation of dyes under solar light, **Solid State Sciences**, v. 99, 2020.

AHN, M.-S.; AHMAD, R.; BHAT, K. S.; YOO, J.-Y.; MAHMOUDI, T.; HAHN, Y.-B.; Fabrication of a solution-gated transistor based on valinomycin modified iron oxide nanoparticles decorated zinc oxide nanorods for potassium detection, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 518, p. 277-283, 2018.

ALFANO, O. M., ROMERO, R. L., CASSANO, A. E., Radiation field modelling in photoreactors – I. Homogeneous Media, **Chem. Eng. Sci.**, 41, 421, 2000

AL-GAASHANI, R. et al. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2283–2292, 2013.

AL-MAMUN, M.R.; KADER, S.; ISLAM, M.S.; KHAN, M.Z.H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.7, p. 1-17, 2019.

ALVES, Lorena Costa et al. Redes metalorgânicas à base de zinco e alumínio como catalisadores heterogêneos para a esterificação do ácido oleico. *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.

AMARAL, M. V. et. al. 2012. A Questão Ambiental no Pólo de Confecções de Caruaru: Um Primeiro Ensaio à Luz dos Instrumentos Econômicos de Proteção Ambiental. **Estudos do CEPE**, n. 35, p. 108-132.

AMETA, S.C. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. **Technology** p. 1-12. 2018.

AMORIN, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.

AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M.; FABRIS, J.D.; HENRIQUES, A.B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Journal Chemical Engineering**, v. 224, n. 0, p. 59-66, 2013.

ANGELIS-DIMAKIS, A.; ALEXANDRATOU, A.; BALZARINI, A. Value chain upgrading in a textile dyeing industry, **Journal of Cleaner Production**, v. 138, Part 2, p. 237-247, 2016.

ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂ - based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 183–189, 2016.

ANUPAMA, C.; KAPHLE, A.; · UDAYABHANU, NAGARAJU, G.; Aegle marmelos assisted facile combustion synthesis of multifunctional ZnO nanoparticles: study of their photoluminescence, photo catalytic and antimicrobial activities, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 4238—4249, 2018.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais/Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

ARAUJO, A. R. M.; FERREIRA, L. F.; FERREIRA, D. D. M.. Gestão dos recursos hídricos: estudo sobre práticas ambientais adotadas por uma indústria têxtil. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v.8, n.2, p.99-109, 2017.

AUGUGLIARO, V., PALMISANO, G., PALMISANO, L., SORIA, J. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. In: MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **Heterogeneous Photocatalysis**. Elsevier. 2019. p.1-24.

AYESHA, B.; JABEEN, U.; NAEEM, A.; KASI, P.; MALGHANI, M. N. K.; SAJID ULLAH KHAN, AKHTAR, J.; AAMIR, M.; Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes, **Results in Chemistry**, v. 2, 2020.

BAHNEMANN, D.W.; LAWTON, L.A.;ROBERTSON, P.K.J.; he Application of Semiconductor Photocatalysis for the Removal of Cyanotoxins from Water and Design Concepts for Solar Photocatalytic Reactors for Large Scale Water Treatment. **In New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis**, Elsevier, p. 395-415. 2013.

BELAYACHI, H.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N. BELHAKEM, M.; The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 3018-3027, 2019.

BELVER, C.; BEDIA, J.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; PEÑAS-GARZÓN, M.; RODRIGUEZ, Juan J. Chapter 22 - Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Micro and Nano Technologies, Nanoscale Materials in Water Purification*, **Elsevier**, p. 581-651, 2019.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUG, M.; CHERKAoui, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A.; Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, **Heliyon**, v. 5, ed. 11, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BELLO, M. M.; Y'NG, T. S.; ABDUL RAMAN A. A.; Response surface methodology optimization of integrated fluidized bed adsorption–Fenton oxidation for removal of Reactive Black 5, **Chemical Engineering Communications**, 2019.

BENZINA, O.; DAÂSSI, D.; ZOUARI-MECHICHI, H.; FRIKHA, F.; WOODWARD, S.; BELBAHRI, L.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; MECHICHI, T. Decolorization and detoxification of two textile industry effluents by the laccase/1-hydroxybenzotriazole system, **Environ. Sci. Pollut.** v. 20, p. 5177–5187, 2013.

BHATIA, D.; SHARMA, N. R.; SINGH, J.; KANWAR, R. S.; Biological methods for textile dye removal from wastewater: A Review, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2017.

BUENO, F.; KUPSKI, L.; BRAUN, L.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H. Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação do Corante Reactive Black 5. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7, 2016, Campina Grande, PB. **Resumo expandido**. PB: IBEAS. p 1-10.2016.

BURAKOV, A. E. GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; SHILPI AGARWAL, ALEXEY G. TKACHEV, VINOD K. GUPTA, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

CAO, X.-L.; YAN, Y.-N.; ZHOU, F.-Y.; SUN, S.-P.; Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-wastewater, **Journal of Membrane Science**, v. 595, 2020.

CARVALHO, C. A.; MATTA, S. L. P.; MELO, F. C. S. A.; ANDRADE, D. C. F.; CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; SILVA, M.B; ROSA, M. B. Cipó-cravo (*Tynhanus fasciculatus miers-bignoniaceae*): estudo fitoquímico e toxicológico envolvendo *Artemia salina*. **Revista eletrônica de farmácia**, v. 6, p. 51 – 57, 2009.

ÇINAR, S.; KAYNAR, Ü. H.; AYDEMİR, T.; KAYNAR, S.; Ç.; AYVACIKLI, M.; An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads, **International Journal of Biological Macromolecules**, V. 96, P. 459-465, 2017.

CHACÓN, J. M.; LEAL, M. A.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, n.3, p.144-150, 2006

CHANG, Y.; LIN, P.; LIU, F.; GUO, J.; CHEN, C. One-step and single source synthesis of Cu-doped ZnO nanowires on flexible brass foil for highly efficient field emission and photocatalytic applications, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, Part B, p. 242-251, 2016.

CHOI, Y. I. LEE, S.; KIM, S. K.; KIM, Y.; CHO, D. W.; KHANB, M. M. Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 675, p. 46–56, 2016.

CHOPPALI, U.; GORMAN, B. P.; Effect of annealing on room temperature photoluminescence of polymeric precursor derived ZnO thin films on sapphire substrates, **Optical Materials**, V. 31, P. 143-148, 2008.

CHOU, C.M.; CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K. Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability. **Materials Chemistry and Physics**. v. 201, p. 18-25. 2017.

CHOWDHURY, I. H.; GHOSH, S.; BASAK, S.; NASKAR, M. K. Mesoporous CuO-TiO₂ microspheres for efficient catalytic oxidation of CO and photodegradation of methylene blue, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 104, p. 103-110, 2017.

COPETE-PERTUZ, L. S.; PÉREZ-GRISALES, M. S.; CASTRILLÓN-TOBÓN, M.; LONDOÑO², G. A. C.; GARCÍA³, G. T.; MARTÍNEZ. A. L. M.; Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂ /UV. **Revista Colombiana de Química**, Bogotá , v. 47, n. 2, p. 36-44, 2018.

CORREIA, E. S.; DANTAS, J. M.; ANDRADE, J. E.; Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. **Scientia Plena**, v. 13, 2017.

CORONADO, J.M. A Historical Introduction to Photocatalysis, in: J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela (Eds.) Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, **Springer London**, p. 1-4, 2013,.

COSTA, F.M.; CAMPOS, J.C.; FONSECA, F.V.; BILA, D. M. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processo Fenton, foto-fenton solar. **Revista Ambiente e água**. v. 10, p. 107-116. 2015.

COSTA, E. P. da. Degradação de carbendazim em água por foto-Fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 2017

COTILLAS, S.; CLEMATIS, D.; CAÑIZARES, P. ; CARPANESE, M. P.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. .Degration of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and eletroirradiated Technologies using diamond electrodes. **Chemosphere**. v. 199. p. 445-452. 2018.

CHRISTIE R.; Colour Chemistry. **Royal Society of Chemistry**. 2 ed. Cambridge, 2014.

CUNICO, P.; _FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P. Adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution by zeolite from coal fly ash: Equilibrium and kinetic studies. **Periódico Tchê Química**. v. 6. p. 17. 2011.

CUNHA, B. M. Avaliação ecotoxicológica de distintos tipos de efluentes mediante testes de toxicidade aguda utilizando Artemia salina e Lactuca sativa. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011

DA SILVA, M.R.133f. 2015. **Estudo do efeito da fase β na usinabilidade de ligas de latão livres de chumbo**. Dissertação de mestrado. São Paulo/SP. USP. 2015.

DE ASSUMPÇÃO P., M.; FERRI, F. A.; SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, Editor(s): Alessandra L. Da Róz, Marystela Ferreira, Fabio de Lima Leite, Osvaldo N. Oliveira, In Micro and Nano Technologies, Nanocharacterization Techniques, William Andrew Publishing, p. 1-35, 2017.

DIAS, Fernando Ferreira da Silva et al. Tratamento de efluente da indústria de laticínios aplicando processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, [S.l.], p. 10-15, set. 2018.

DÍEZ, A. M.; MOREIRA, F. C.; MARINHO, B. A.; ESPÍNDOLA, J. C.A.; PAULISTA, L. O.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J.P.; A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support, **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 597-606, 2018.

DILAVER, M.; HOCAOĞLU, S.; M.; SOYDEMIR, G.; DURSUN, M.; KESKINLER, B.; KOYUNCU, İ.; AĞTAŞ, M.; Hot wastewater recovery by using ceramic membrane

ultrafiltration and its reusability in textile industry, **Journal of Cleaner Production**, V. 171, P. 220-233, 2018.

DIJKSTRA, M.F.J.; BUWALDA, H.; DE JONG, A.W.F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J.G.M. A.A.C.M. Beenackers, Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, **Chemical Engineering Science**, Volume 56, Issue 2, Pages 547-555, 2001.

DI MAURO, A.; FRAGALÀ, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G.; ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 69, p. 44-51, 2017.

DOONG, R.-A.; LIAO, C.-Y.; Enhanced photocatalytic activity of Cu-deposited N-TiO₂/titanate nanotubes under UV and visible light irradiations. **Separation and Purification Technology**. 2017.

DUBRONZE. 2018. **Quais as principais características do latão em relação a outros metais**. Disponível em: < <http://dubronze.com.br/789-2/>> Acesso em 11 de out. 2019.

DUTTA, M.; BHATTACHARJEE, S.; DE, S.; Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores, **Separation and Purification Technology**, v. 234, 2020.

EISSA, D.S.; EL-HAGAR, S.S.; ASHOUR, E.A.; ALLAN, N.K. Electrochemical nano-patterning of brass for stable and visible light-induced photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol 44. p. 14588-14595. 2019.

FEBRATEX GROUP, 19 de fevereiro de 2019 <<https://fcem.com.br/noticias/entenda-a-influencia-do-polo-textil-no-agreste-pernambucano/>> Acesso em: 18 de Dez. de 2019

FELTRIN, C. W. 82 f. 2010. **Síntese e propriedades do ZnO: Correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS: UFRS. 2010.

FIGLIORINI, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas** – UFSM, v. 18, n. 1, p79-91, 2014.

FURUKAWA, H., CORDOVA, K. E., O'KEEFFE, M., et al., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", *Science*, v. 341, August 2013.
Food safety brazil, Espectro eletromagnético Disponível:
<<https://foodsafetybrazil.org/sobre-fsb/>> Acesso em 23 jan 2020.

GAJENDIRAN, J.; RAJENDRAN, V. Synthesis and characterization of coupled semiconductor metal oxide (ZnO/CuO) nanocomposite, **Materials Letters**, Volume 116, P. 311-313, 2014.

GUIMARÃES, L. B.; MALAGÓN, L. A. G.; SILVA, J.; BARAÚNA, O. S.; MARQUES, J. J. de S. **Potencial de aproveitamento da energia solar para aquecimento de água nas lavanderias industriais do apl de confecções do agreste de Pernambuco**. VII Congresso Brasileiro de Energia Solar – Gramado, 17 a 20 de abril de 2018

GRABOWSKA, E.; MARCHELEK, M.; PASZKIEWICZ-GAWRON, M.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; Cap 3. Metal oxide photocatalysts, Editor(s): Adriana Zaleska-Medynska, In Metal Oxides, **Metal Oxide-Based Photocatalysis**, Elsevier, P. 51-209, 2018.

GRYCZAK, M.; KILIPPER, J. T.; COSTA, P. D.; MACCARI, A. Sementes de *Lactuca sativa* como bioindicador de toxicidade em resíduos de construção civil. **Revista tecnologia e ambiente**, v. 24, p. 233 – 242, 2018.

HAN, G.; LIANG, C.-Z.; CHUNG, T.-S.; WEBER, M.; STAUDT, C.; MALETZKO, C.; Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater, **Water Research**, v. 91, p. 361-370, 2016.

HEGEDUS, P.; BÁRDOS, E.S; HORVÁTH, O.; SZABÓ, P.; HORVÁTH, K. Investigation of a TiO₂ photocatalyst immobilized with poly(vinyl alcohol). **Catalysis Today**. v. 284, p.179-186. 2017.

HEZAM, A.; NAMRATHA, K.; DRMOSH, Q. A.; YAMANI, Z. H.; BYRAPPA, K. Synthesis of heterostructured Bi₂O₃–CeO₂–ZnO photocatalyst with enhanced sunlight photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 43, p. 5292-5301, 2017.

HUANG, N.; WANG, T.; WANG, W.-L.; WU, Q.-Y.; LI, A.; HU, H.-Y. UV/chlorine as na advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**. v. 114, p. 246-253, 2017.

HAULE, L. V.; NAMBELA, L.; MGANI, Q.; Revisão sobre Fonte, Química, Síntese Verde e Aplicação de Corantes Têxteis, **Journal of Cleaner**, 2019.

HOFFMANN, M. R.; MARTINS, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Enviromental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**. **95**, p. 69-96, 1995.

ISARI, A. A.; PAYAN, A.; FATTAHI, M.; JORFI, S.; KAKAVANDI, B.; Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies, **Applied Surface Science**, V. 462, P. 549-564, 2018.

JAIN, S.; SHAH, A. P.; SHIMPI, N. G.; An efficient photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanorods prepared by microwave irradiation, **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, 2020.

JORFI, S.; BARKHORDARI, M. J.; AHMADI, M.; JAAFARZADEH, N.; MOUSTOFI, A.; RAMAVANDI, B.; Photodegradation of Acid red 18 dye by BiOI/ZnO nanocomposite: A dataset, **Data in Brief**, v. 16, p. 608-611, 2018.

JOSEPH, C. G.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; KRISHNAN, V.; Ultrasonic Assisted Photolytic Degradation of Reactive Black 5 (RB5) Simulated Wastewater, **Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 37-50, 2017.

KUMAR, P. S.; SELVAKUMAR, M.; BABU, S. G.; INDUJA, S.; KARUTHAPANDIAN, S.; CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 562-573, 2017

KUMARESAN, N.; SINTHIYA, M. M. A.; RAMAMURTHI, K.; BABU, R. R.; SETHURAMAN, K.; Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation, **Arabian Journal of Chemistry**, 2019.

LAFLI, R.; GZARA, L.; LAJIMI, R. H.; HAFIANE, A.; Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process, **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 132, p. 105-113, 2018.

LEE, T.H.; NERSISYAN, H.H.; KNOW, S.C.; JOO, S.H.; PARK, K.T.; LEE, J.H. ZnO nanopowder derived from brass ash: Sintering behavior and mechanical properties. **International Journal of Mineral Processing**, v. 153, p. 87-94, 2016.

LEE, K. M.; LAI C. W.; JUAN J. C.; Stability of custom-designed photoreactor for photocatalytic oxidation of Reactive Black 5 dye using zinc oxide, **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 537, p. 462-467, 2018.

LEBLEBICI, M. E.; STEFANIDIS, G. D.; GERVEN, T. V.; Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 106-111, 2015.

LG STEEL, **Ficha técnica do latão**. Disponível <<http://lgsteel.com.br/ficha-tecnica-do-latiao.htm>> Acesso em 29 jan. 2019

LIMA, L. M.; SAMPAIO Y. de Sá B.; FREITAS, M. A. L.; LAGIOIA, U. C. T. Um Estudo Inferencial dos Custos Ambientais e das Estações de Tratamento de Água nas Lavanderias do Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco, **Sociedade, Contabilidade e Gestão**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, 2016.

LIMA, J. M.; SILVA, C. A.; ROSA, M. B.; SANTOS, J. B.; OLIVEIRA, T. G.; SILVA, M. B. Prospecção fotoquímica de *Sonchus oleraceus* e sua toxicidade sobre o microcrustáceo *Artemia salina*, **Revista Planta Daninha**, v. 27, n. 1, p. 7 – 11, 2009.

LIANG, J.; NING, X.; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 56-62, 2018.

LUM, P.T.; FOO, K.Y.; ZAKARIA, N.A.; PALANIANDY, P.; Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review, **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, 2020.

LUQUE, P. A.; SOTO-ROBLES, C. A.; NAVA, O. C.; GOMEZ-GUTIERREZ, M.; CASTRO-BELTRAN, A.; GARRAFA-GALVEZ, H. E.; · VILCHIS-NESTOR, A. R.; OLIVAS, A.; Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2018.

MA, X.; WANG, X.; YIN, X.; KAN, X.; WANG, Z.; Electrochemical stripping of cotton fabrics dyed with Reactive Black 5 in water and wastewater, **Chemosphere**, v. 206, p. 17-25, 2018.

MALATO S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MARANA, Naiara Letícia; SAMBRANO, Julio Ricardo; SOUZA, Aguinaldo Robinson de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Quím. Nova**, v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010.

MARQUES, P.A.; ALBERTIN, K.F.; MONTEIRO, G.Z.; PEREYRA, I. Optimized synthesis for improved TiO₂ NT array surfasse. **Cerâmica**. vol.65, p.327-334.2019.

MILENOVA, K. I.; ZAHARIEVA, K. L.; STAMBOLOVA ,I. D.; BLASKOV, V. N.; ELIYAS, A. E.; Efficiency of ZnO photocatalysts doped with La and Ag Bulgarian, **Chemical Communications**, v. 49, p. 95 – 99, 2017.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.;. DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MODWI, A.; GHANEM, M. A.; AL-MAYOUF, A. M.; HOUAS, A.; Lowering energy band gap and enhancing photocatalytic properties of Cu/ZnO composite decorated by transition metals, **Journal of Molecular Structure**, V. 1173, P. 1-6, 2018.

MOHAMED, V.; ARUNPRASATH, R.; PURUSOTHAMAN, G.; Biological treatment of azo dyes on effluent by *Neurospora* sp isolated and adopted from dye contaminated site. **The Journal of The Textile Institute**. P. 1-7, 2019.

MOHAMMADZADEH, A.; AZADBEH, M.; SHOKRIYAN, B.; ABAD, S.N.K. Synthesis of ZnO nanocombs and tetrapods by catalyst-free oxidation of alpha brass powders in air atmosphere. **Ceramics International**, vol. 46, p. 2552-2557. 2020.

MOOK, W. T.; MOHAMMED, A.; MOHAMED, A.; MAŁGORZATA, S.; The application of iron mesh double layer as anode for the electrochemical treatment of Reactive Black 5 dye. **Journal of Environmental Sciences**, 2016.

MORAES, J.R., BIDOIA, E.D. Colour Degradation of Simulated Textile Effluent by Electrolytic Treatment and Ecotoxicological Evaluation. **Water Air Soil Pollut** v. 226, p. 402, 2015.

MORALES, G. C. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Instituto Mexicano de Tecnología del Agua**. México. 2004.

MOSLEH, S.; RAHIMI, M.R.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; HAJATI, S.; WANG, S.; Ag₃PO₄/AgBr/Ag-HKUST-1-MOF composites as novel blue LED light active photocatalyst for enhanced degradation of ternary mixture of dyes in a rotating packed bed reactor, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, V. 114, P. 24-38, 2017.

MURCIA J.J., HIDALGO M.C., NAVÍO J.A., ARAÑA J., DOÑA-RODRÍGUEZ J.M., Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum supported TiO₂, **Applied Catalysis B**, 2014.

MUNAGAPATI, V. S.; WEN, J.-C. PAN, C.-L. GUTHA, Y.; WEN, J.-H.; REDDY, G. M.; Adsorptive removal of anionic dye (Reactive Black 5) from aqueous solution using chemically modified banana peel powder: kinetic, isotherm, thermodynamic, and reusability studies, **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, p. 267-278, 2020.

MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; MURRI, M.L.; MASCOLO, G. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**. v.318, p. 103-111. 2017.

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; KESKINLER, B.; DIZGE, N.; Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry, **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1437-1445, 2019.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; NOVA ARAÚJO, A.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v.581, p. 23-31, 2018.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, Hari C.; TAYADE, Rajesh J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, **Journal of Environmental Sciences**, Volume 65, P. 201-222, 2018.

NEOLAKA, Y. A.B.; NGARA, Z. S.; LAWA, Y.; NAAT, J. N.; BENU, D. P.; CHETOUANI, A.; ELMSELLEM, H.; DARMOKOESOEMO, H.; KUSUMA, H. S.; Simple design and preliminary evaluation of continuous submerged solid small-scale laboratory photoreactor (CS4PR) using $\text{TiO}_2/\text{NO}_3^-$ -@TC for dye degradation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

NEVES, R. de A.; DA SILVA, F. R.; MENEZES, W. T.; SOBRINHO, R. G. de F.; DE MORAIS, E. B.; GOLIN, R.; Inativação Fotocatalítica de *Escherichia coli* em Sistema Semicondutor de Fibra de Vidro/ TiO_2 e Fibra de Vidro/ TiO_2 -Fe, **Revista DAE**, N. 216, v. 67, 2019.

OLIVEIRA, G. A. R.; LEME, D. M.; LAPUENTE, J.; BRITO, L. B.; PORREDÓN, C.; RODRIGUES, L. B.; BRULL, N.; SERRET, J. T.; BORRÁS, M.; DISNER, G. R.; CESTARI, M. M.; OLIVEIRA, D. P. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes, **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 171-179, 2018.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017: Águas residuais, o recurso inexplorado**. Resumo executivo. Colombella, Itália. 2017.

ORGANIZAÇÃO DA NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2019: Não deixar ninguém para trás, fatos e dados**. Resumo executivo. Colombella, Perúgia, Itália, 2019.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J. MARGALLO, M.; Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes, Editor(s): Charis M. Galanakis, Evita Agrafioti, Sustainable Water and Wastewater Processing, **Elsevier**, P. 161-201, 2019.

PAL, P. Industrial Water Treatment Process Technology, **Butterworth-Heinemann**, Pages 1-19, 2017.

PARIENTE, M.; SEGURA, Y.; MOLINA, R.; MARTINEZ CASTILLEJO, F.; **Wastewater treatment as a process and a resource**. p. 19-45, 2020.

PATEL, H.; VASHI, R.T. Chapter 2 - Characterization of Textile Wastewater, Characterization and Treatment of Textile Wastewater, **Elsevier**, P. 21-71, 2015.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K.; **Corantes Têxteis: Uma revisão. Holos**, v. 5, p. 98-106, nov. 2013.

PERNAMBUCO. Agência Estadual de Meio Ambiente. Norma Técnica – Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. N 2.001, Recife, PE, 2003.

PESTANA, P.M.; MACHADO, C.C.C.; LANG, R.G.; SANTOS, A.R.; ROSENO, K.T. DE C.; Avaliação do uso dos processos oxidativos avançados (POAs) de fotólise e fotocatalise para a degradação de corantes - Parte I: Construção de um reator de fotocatalise. **Unisanta Science and Technology**, v.6, 2017.

PINTO, R. B.; PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F.; Fabrication of ZnO-Zn₂TiO₄ nanocomposite from zinc hydroxide nitrate and its photocatalytic efficiency, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 46-52, 2018.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. **Eng. Sanit. Ambient.** v.22, n.5, p.1413-4152. 2017

POPLI, S.; PATEL, U. D.; Mechanistic aspects of electro-catalytic reduction of Reactive Black 5 dye in a divided cell in the presence of silver nano-particles, **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 494-503, 2017.

PORSIN, A.V.; KULIKOV, A.V.; ROGOZHNIKOV, V.N.; SERKOVA, A.N.; SALANOV, A.N.; SHEFER, K. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications. **Catalysis Today**. v. 273, p.213-220. 2016.

PRIAC, A.; BADOT, PIERRE-M.; CRINI, G.; Treated wastewater phytotoxicity assessment using Lactuca sativa: Focus on germination and root elongation test parameters, **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, p. 188-194, 2017.

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B.M.; JONSSON, K.; MATTISSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**. vol. 292, p. 52-60, 2015.

QUEIROZ, M.T.A.; QUEIROZ, C.A.; ALVIM, L.B.; SABARÁ, M.G.; LEÃO, M.M.D.; AMORIN, C.C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**. v. 26, n.1, p. 1-14. 2019.

RAFIQ, A.; BHATTI, I. A.; TAHIR, A. A.; ASHRAF, M.; BHATTI, H. N.; ANJUM ZIA, M.; Solar photocatalytic treatment of textile effluent for its potential reuse in irrigation, **pakjas** v. 56, p. 993-1001; 2019.

RANJBARI, A.; MOKHTARANI, N.; Post treatment of composting leachate using ZnO nanoparticles immobilized on moving media, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 211-221, 2018.

RANGEL, WELLINGTON M. **Síntese de nanopartícula de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação**. Dissertação de mestrado. Florianópolis, SC: UFSC, 2014.

RAO, M.P.; WU, J.J.; ASIRI, A.M.; ANANDAN, S.; ASHOKKUMAR, M. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution phase method. **Journal of environmental sciences**. v. 69, p. 115-124. 2018.

RIBEIRO, L. N.; FONSECA, A. C.S.; DA SILVA, E. F.M.; OLIVEIRA, E. D.C.; RIBEIRO, A. T.S.; MARANHÃO, L. C.A.; PACHECO, J. G.A.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C.; Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors, **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v.147, 2020.

RODRIGUES, M. H. M.; SANTOS, L. M.; GONÇALVES, R. F.; SANTOS, M. R. C.; GURGEL, M. F. C.; GODINHO, M. J.; Estudo da cinética de degradação do corante azul de metileno utilizando catalisadores de céria dopada com índio, **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 04, n. 01, 2018.

RODRIGUES, J.; HATAMI, T.; ROSA, J.M.; Tambourgi, E. B.; Mei, L. H. I.; Photocatalytic degradation using ZnO for the treatment of RB 19 and RB 21 dyes in industrial effluents and mathematical modeling of the process, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 294-305, 2020.

ROKESH, K.; MOHAN, S. C.; KARUPPUCHAMY, S.; JOTHIVENKATACHALAM, K. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3610-3620, 2018.

SAHINKAYA, E.; TUNCMAN, S.; KOC, I.; GUNER, A. R.; CIFTCI, S.; AYGUN, A.; SENGUL, S.; Performance of a pilot-scale reverse osmosis process for water recovery from biologically-treated textile wastewater, **Journal of Environmental Management**, v. 249, 2019.

SALES, P. B. da P. **Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado**, uma Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, p 130 Recife-PE 2010.

SALEH R., DJAJA NF.; Degradação fotocatalítica por luz UV de corantes orgânicos com nanopartículas de ZnO dopadas com Fe Microestrutura **Superlattice**, v. 74, pp. 217 – 233, 2014.

SANTANA, M. D. F.; RODRIGUES, L. dos S. I.; AMARA T. S.; PINHEIRO, Y. G. Fenoloxidase e biodegradação do corante têxtil azul brilhante de Remazol r (rbbr) para três espécies de macrofungos coletadas na Amazônia. **SaBios: Rev. Saúde e Biol.**, v.11, n.2, p.53-60, 2016

SANTOS, M. M. M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E.; SOUZA, N. B. G.; ROCHA, O. R. S. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental Technology**. v. 40, p. 1-14, 2018.

SANTOS, Emília Maria Alves et al. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 285-292, 2017.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S.; Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.

SCHALENBERGER, M. S.; NASCIMENTO, M. S.; LOURENÇO, J. B.; DOS SANTOS, C.; BRUM, L. F. W.; DOS SANTOS, J. H. Z.; DA SILVA, W. L.; POSSANI, G.; Síntese, Caracterização E Atividade Fotocatalítica De Fotocatalisadores Dopados Na Degradação Do Corante Rodamina B1, **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria**, v. 19, n. 2, p. 249-266, 2018.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWEITZER, L.; NOBLET, J. Chapter 3.6 - Water Contamination and Pollution, **Elsevier**, p. 261-290, 2018.

SHAFAWI, A. N.; MAHMUD, R.; A.; ALI, K. A.; PUTRI, L. K.; ROSLI, N. I. MD; MOHAMED, A. R.; Bi₂O₃ particles decorated on porous g-C₃N₄ sheets: Enhanced photocatalytic activity through a direct Z-scheme mechanism for degradation of Reactive Black 5 under UV-vis light, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, 2020.

SHIRZADI, A.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Enhanced photocatalytic activity of supported CuO–ZnO semiconductors towards the photodegradation of mefenamic acid aqueous solution as a semi real sample, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 222-229, 2016.

SIAHPOOSH, Z.; SOLEIMANI, M. Photocatalytic degradation of azo anionic dye (RR120) in ZnO-Ghezeljeh nanoclay composite catalyst/UV-C system: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 180-193, 2017.

SINGH, P.; VISHNU, M.C.; SHARMA, K. K.; BORTHAKUR, A.; SRIVASTAVA, P.; PAL, D.B.; TIWARY, D.; MISHRA, P. K.; Photocatalytic degradation of Acid Red dye stuff in the presence of activated carbon-TiO₂ composite and its kinetic enumeration, **Journal of Water Process Engineering**, v. 12, p. 20-31, 2016.

SIVARAM, N.M.; GOPAL, P.M.; BARIK, D. Chapter 4 - Toxic Waste From Textile Industries, In Woodhead Publishing Series in Energy, Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation, **Woodhead Publishing**, p. 43-54, 2019.

SKOOG, Douglas, A. **Fundamentos de química analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thonson Learning, 2006.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de L. sativa. in: Castillo, G. (ed), Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: Estandarización, Intercalibración, **Resultados y Aplicaciones**. México, p.71-79. 2004

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M.H.; Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 1245-1253, 2013.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; DI SOMMA, I.; Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, **Applied Catalysis B: Environmental**, vs. 170–171, p. 90-123, 2015.

SUBRAMANI, A.K.; BYRAPPA, K.; ANANDA, S.; LOKANATHA RAI, K.M.; RANGANATHAIAH C.; YOSHIMURA, M.; Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon, **Bulletin of Materials Science**. v. 30 p. 37-41, 2007.

SUNDAR, K. P.; KANMANI, S.; Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 135-150 2020.

SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Unicamp. v. 1, p. 374. 2008.

TAPIA, S. S.; DEL RÍO P, J. A. Concentrador parabolico compuesto: una descripción opto-geométrica. **Revista Mexicana De Física** v. 55, p. 141–153, 2009

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., **Processos oxidativos avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, 3, UNICAMP, Campinas – SP, Brasil, 2004.

TEOH, W.Y.; SCOTT, J.A.; AMAL, R.; Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors, **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p.629-639, 2012.

UDAYABHANU, NAGARAJU, G.; NAGABHUSHANA, H.; BASAVARAJ, R. B.; RAGHU, G. K.; SURESH, D. RAJANAIA, H.; SHARMA, S. C.; Green, non chemical route for the synthesis of ZnO superstructures, Evaluation of its applications towards Photocatalysis, Photoluminescence and Bio-sensing, **Crystal Growth & Design**, v. 16, p. 6828-6840, 2016.

UMA, H. B.; ANANDA, S.; NANDAPRAKASH, M.B.; High efficient photocatalytic treatment of textile dye and antibacterial activity via electrochemically synthesized Ni-doped ZnO nano photocatalysts, **Chemical Data Collections**, v. 24, 2019.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L.; GUARALDO, T.; MIGLIORINI, F. L.; BALDANB, M. R.; FERREIRA N. G.; LANZA, M. R. de V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**, p. 1-8, 2016.

VIANA, L. O.; MARTINS, K. G.; SOUZA, K. V.; STROPARO, E. C. Fitotoxicidade de efluente da indústria cervejeira em sementes de *Lactuca sativa*. **Revista Internacional de ciências**, v. 7, n. 2, p. 269 – 275, 2017.

VOLANTI, D.P. 133f. 2011. **Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol**. Dissertação de mestrado. Araraquara, SP: Universidade Estadual Paulista. 2011

WANG, L.; ZHAO, J.; LIU, H.; HUANG, J. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590-602, 2018.

WEI, Q.; YANG, Y.; HOU, J.; LIU, H.; CAO, F.; ZHAO, L.; Direct solar photocatalytic hydrogen generation with CPC photoreactors: System development, **Solar Energy**, v. 153, p. 215-223, 2017.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N. SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based

photocatalysts used in suspension photoreactors, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19-49, 2018.

WIAME, F.; JASNOT, F.-R.; ŚWIATOWSKA, J.; SEYEUX, A.; BERTRAN, F.; LE FÈVRE, P.; TALEB-IBRAHIMI, A.; MAURICE, V.; MARCUS, P.; Oxidation of α -brass: A photoelectron spectroscopy study, **Surface Science**, V. 641, P. 51-59, 2015.

YUAN, L.; WANG, C.; RONGSHENG, C.; WANG, Y.; ZHOU, G. Spontaneous ZnO nanowire formation during oxidation of Cu-Zn alloy. **Journal of Applied Physics**, p. 114, 2013.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 2, p. 182-186, 2012.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura acadêmica, 2016.

ZIANE, S.; BESSAHA, F.; MAROUF-KHELIFA, K.; KHELIFA, A.; Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1245-1253, 2018.

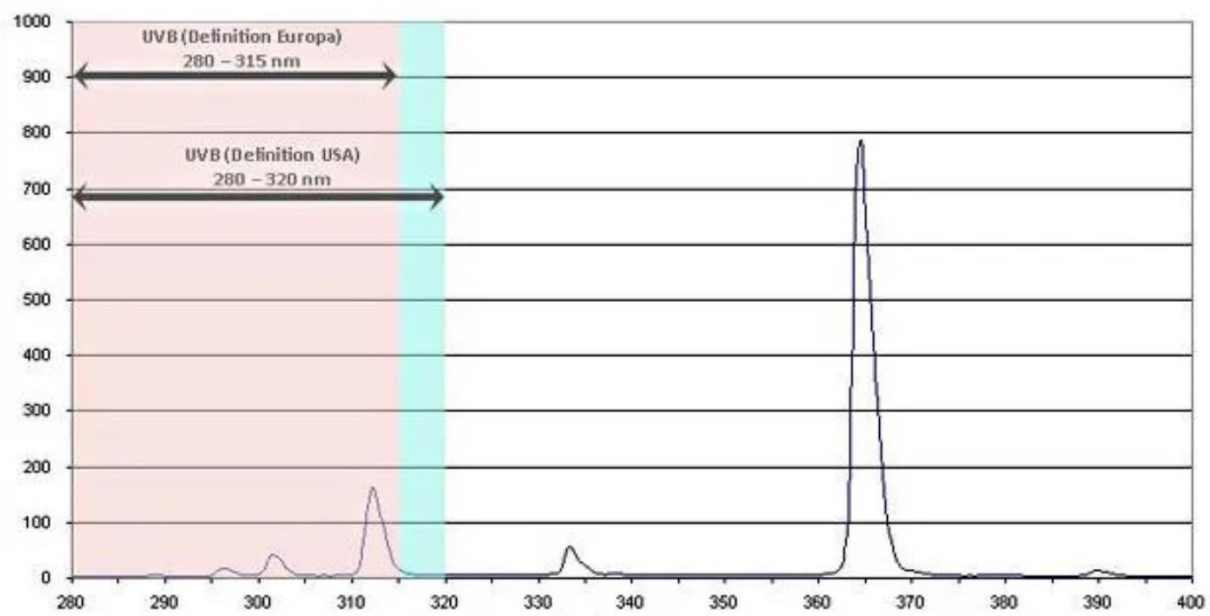
ZHANG, Q.; ZHANG, K.; XU, D.; YANG, G.; HUANG, H.; NIE, F.; LIU, C.; YANG, S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**. v. 60, p. 208-337. 2014.

APÊNDICE A - Laudo da caracterização das amostras do efluente real coletado na empresa A

Parâmetros	ERb	ERt	VMP*
Ph	6,4	4,7	5 a 9*
Condutividade ($\mu\text{.cm}^{-1}$)	5.600	5.500	**
DQO (mg de $\text{O}_2\text{.L}^{-1}$)	1.309	375,5	**
DBO (mg de $\text{O}_2\text{.L}^{-1}$)	169,7	45,9	**
Óleos e Graxas (solúveis em hexano)(mg.L ⁻¹)	14,6	---	**
Sólidos sedimentáveis (mL. L ⁻¹)	0,4	< 0,1	1,0
Sólidos totais (mL. L ⁻¹)	5.767	4.257	**
Sólidos totais voláteis (mL. L ⁻¹)	1.236	716,0	**
Sólidos totais fixos (mL. L ⁻¹)	4.532	3.541	**
Sólidos suspensos totais (mL. L ⁻¹)	445,0	1,0	**
Cádmio (mg.L ⁻¹)	< 0,2	0,05	0,2
Chumbo (mg.L ⁻¹)	2,6	1,2	0,5
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,6	0,9	**
Cobre	0,7	0,3	1,0
Ferro (mg.L ⁻¹)	21,8	10,5	15,0
Manganês (mg.L ⁻¹)	24,9	21,6	1,0
Níquel (mg.L ⁻¹)	<0,4	< 0,4	2,0
Zinco (mg.L ⁻¹)	< 0,4	< 0,4	5,0
Cloretos (mg.L ⁻¹)	82,5	39,0	**
Alcalinidade (mg de $\text{CaCO}_3\text{.L}^{-1}$)	78,0	---	**

*Valor máximo permitido (VMP) pela resolução CONAMA Nº 430/2011

**Ver Norma Vigente

ANEXO A - ESPECTRO DA LÂMPADA SUNLIGHT 300W

ANEXO B - NORMA TÉCNICA PARA O CONTROLE DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS CPRH Nº 2.001

As fontes poluidoras deverão remover a carga orgânica não-biodegradável (DQO), segundo a tipologia industrial, conforme tabela abaixo. Se o percentual encontrado for menor, as empresas deverão realizar mudanças no processo produtivo ou no controle de efluentes orgânicos, para adequar a DQO ao limite fixado.

Item	Tipologia Industrial	Percentual de Redução da DQO em %
1	Laticínios	60
2	Matadouros	60
3	Alimentos / Conservas	60
4	Indústrias de Bebidas	80
5	Agroindústria	80
6	Indústrias de Processamento de Peles - Curtume e Acabamento	80
7	Indústrias de Processamento de Carne	60
8	Indústrias de Processamento de Peixes	60
9	Indústrias de Processamento de Cereais (milho, trigo, etc)	60
10	Indústria Têxtil	80
11	Indústria Siderúrgica	80
12	Termoelétrica	80
13	Refinaria de Petróleo	90
14	Indústria de Acabamento de Superfície Metálica	90
15	Indústria de Cloro - Soda	60
16	Indústria Química Orgânica	80
17	Papel e Polpa de Celulose	80
18	Indústria de Reciclagem de Vidro	60

Fonte: CPRH, 2003.