



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

FERNANDA LIMA DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5 EM EFLUENTE MODELO VIA
PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGRÊNEA E FOTO-FENTON VISANDO O
REUSO DE ÁGUA**

Recife
2019

FERNANDA LIMA DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5 EM EFLUENTE MODELO VIA
PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E FOTO-FENTON VISANDO O
REUSO DE ÁGUA**

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

Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Celmy Maria. Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Recife
2019

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S237d Santos, Fernanda Lima dos.

Degradação do corante têxtil RB5 em efluente modelo via processo de fotocatálise heterogênea e foto-Fenton visando o reuso de água / Fernanda Lima dos Santos. – 2019.

97 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Coorientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui Referências, Apêndices e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Corante têxtil. 3. Efluente. 4. Fotocatálise. 5. Foto-Fenton. 6. Hidrotalcita. I. Barbosa, Celmy Maria. Bezerra de Menezes. (Orientadora). II. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-199

FERNANDA LIMA DOS SANTOS

DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5 EM EFLUENTE MODELO VIA
PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E FOTO-FENTON VISANDO O
REUSO DE ÁGUA

Dissertação apresentada 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: 28/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^a. Dr^a. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, que direcionou a minha vida e esteve sempre comigo.

Aos meus pais e minha irmã, a quem tenho como exemplos de vida. Agradeço pelo amor, carinho e pela compreensão, de muitas vezes, estar ausente.

Aos professores Celmy Maria Barbosa e José Geraldo Pacheco Filho, que dedicaram seus tempos para me orientar em todo o percurso desse trabalho. Agradeço por todo conhecimento repassado.

Aos meus amigos, por toda ajuda e todo apoio, me dando forças até mesmo distantes.

Ao professor Antônio Osimar Silva, pelas análises realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores da Universidade Federal de Alagoas.

A todos que fazem parte do Laboratório de Tecnologias Limpas da Universidade Federal de Pernambuco, pela ajuda e pela troca de aprendizado.

Ao professor Nelson Medeiros, pelas análises realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do estado de Pernambuco pela concessão da bolsa do mestrado.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho. Obrigada!

RESUMO

As indústrias têxteis no Agreste de Pernambuco estão gerando efluentes com elevada carga de corantes que contaminam os recursos hídricos da região. Essas indústrias necessitam descartar esses efluentes de forma correta atendendo as legislações vigentes, sendo assim fundamental o tratamento desses efluentes antes do descarte. O tratamento dos efluentes para a degradação desses corantes não é um processo fácil, porém possível. Os Processo Oxidativo Avançado (POA) têm se destacado nas pesquisas de tratamento de efluentes têxteis, pois eles conseguem converter (mineralizar) os contaminantes promovendo sua degradação. Este trabalho teve como objetivo a degradação do corante RB5 através dos processos photocatálise heterogênea e foto-Fenton. Três óxidos mistos à base de ferro, foram obtidos através de hidróxidos duplos lamelares (HDL) sintetizados pelo método de co-precipitação com pH variável, para serem utilizados como catalisadores em um sistema de reação photocatalítica com o reator em batelada. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C (BET), dessorção termoprogramada (TPD) de CO₂ e NH₃ e espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a fim de obter informações sobre as características estruturais de cada catalisador. Utilizando o planejamento fatorial 2² com o ponto central em triplicata, foi possível verificar qual é a melhor condição de catalisador e de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a ser utilizada no processo de foto-Fenton. Sendo assim, os valores escolhidos foram de 12 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,8 g.L⁻¹ para o catalisador com cobalto, 10 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,8 g.L⁻¹ para o com níquel e 7,5 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,125 g.L⁻¹ para o com zinco. A partir desses valores, experimentos em triplicata para a degradação foram realizados. Assim, os catalisadores apresentaram uma ótima degradação em 30 minutos, sendo elas de 91,81% para o catalisador com cobalto, de 97,44% para com o de níquel e de 91,49% para com o de zinco. Para o processo de photocatálise heterogênea, os catalisadores apresentaram uma baixa degradação, 49,51% para o catalisador com cobalto, de 55,33% para com o de níquel e de 32,42% para com o de zinco também no tempo de 30 minutos. Diante disso, é possível observar a melhor eficiência do método foto-Fenton. Os catalisadores foram reutilizados quadro vezes com uma boa taxa de degradação para todos os catalisadores. O teste de toxicidade foi realizado com sementes de *Lactuca sativa* tendo sido obtida uma baixa taxa de toxicidade dos efluentes tratados. Com o modelo cinético adequado o de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: Corante têxtil. Efluente. Photocatálise. Foto-Fenton. Hidrotalcita.

ABSTRACT

The textile industries in Pernambuco's Agreste region are generating effluents, with high dye loading which contaminate the water resources of the region. Those industries need to discard these effluents correctly complying with the current legislation, thus being fundamental the treatment of those effluents prior to disposal. The treatment of these effluents for the degradation of these dyes is not an easy process, but it is possible. The Advanced Oxidation Process (AOP) method has been highlighted on the effluent treatment researches, because they are able to destroy the contaminants, promoting their degradation. This work had as objective the degradation of the RB5 dye through the heterogeneous photocatalysis and the photo-Fenton processes. Three mixed iron oxides were obtained through lamellar double hydroxides (LDHs) synthesized by the varied pH coprecipitation method, so they can be used as catalysts in a photocatalytic reaction system in a batch reactor. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry analysis (TGA), adsorption/desorption of nitrogen at -196°C (BET), thermoproduced desorption (TPD) of CO_2 and NH_3 and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), to obtain information about each catalyst's structural characteristics. Using the factorial design 2^2 performed in triplicate at the center point, it was possible to check what is the best catalyst and hydrogen peroxide (H_2O_2) condition to be used on the photo-Fenton process. Therefore, the chosen values were of 12 mmol.L^{-1} of H_2O_2 and $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ for the catalyst with cobalt, 10 mmol.L^{-1} of H_2O_2 e $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ for the catalyst with nickel and $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ of H_2O_2 and $1,125 \text{ g.L}^{-1}$ for the one with zinc. With those values, experiments for the degradation were performed in triplicate. The catalysts showed great degradation in 30 minutes, them being of 91,81% for the catalyst with cobalt, 97,44% for the one with nickel and 91,49% for the one with zinc. For the heterogeneous photocatalysis process, the catalysts displayed low degradation. 49,51% for the one with cobalt, 55,33% for the one with nickel and 32,42% for the one with zinc also within 30 minutes. Therefore, it is possible to observe that the photo-Fenton process is more efficient. The catalysts were reused four times with a good degradation rate for all of them. The toxicity test was performed with *Lactuca sativa* seeds, obtaining a low toxicity ratio on the treated effluents. With the kinetic model adjusted from pseudo-first order.

Keywords: Textile dye. Effluent. Photocatalysis. Photo-Fenton. Hydrotalcite.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 - | Distribuição nacional dos estabelecimentos de fabricação de produtos têxteis..... | 17 |
| Figura 2 - | Indústrias da moda no estado de Pernambuco..... | 19 |
| Figura 3 - | Estrutura típica do corante Remazol preto 5..... | 20 |
| Figura 4 - | Fluxo produtivo da cadeia têxtil e de confecção..... | 25 |
| Figura 5 - | Organograma das classes de tratamento de efluentes..... | 29 |
| Figura 6 - | Esquema do mecanismo de fotocatálise heterogênea..... | 32 |
| Figura 7 - | Relação entre a estrutura esquemática da brucita ($Mg(OH)_2$) e da hidrotalcita..... | 37 |
| Figura 8 - | Estrutura esquemática de hidróxidos duplos lamelares..... | 38 |
| Figura 9 - | Representação dos politipos para hidróxidos duplos lamelares..... | 39 |
| Figura 10 - | Esquema do método de coprecipitação em pH constante..... | 42 |
| Figura 11 - | Esquema do método de coprecipitação em pH variável..... | 42 |
| Figura 12 - | Sistema de preparação dos catalisadores com $M^{2+} = Co, Ni$ ou Zn | 47 |
| Figura 13 - | Tipo de isotermas de adsorção física (IUPAC)..... | 50 |
| Figura 14 - | Esquema do sistema reacional..... | 54 |
| Figura 15 - | Posições das sementes colocadas na placa petri..... | 56 |
| Figura 16 - | Medição do comprimento da radícula..... | 57 |
| Figura 17 - | Difratogramas dos materiais HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05..... | 60 |
| Figura 18 - | Difratogramas dos materiais HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 calcinados..... | 61 |
| Figura 19 - | Curvas de TG e DTG de HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05..... | 62 |
| Figura 20 - | Isoterma de adsorção-dessorção de HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05..... | 64 |
| Figura 21 - | Perfil de TPD-CO ₂ das amostras calcinadas..... | 65 |
| Figura 22 - | Perfil de TPD-NH ₃ das amostras calcinadas..... | 66 |
| Figura 23 - | Espectros de FTIR dos precursores não calcinados..... | 67 |
| Figura 24 - | Espectros de FTIR dos catalisadores tipo hidrotalcita..... | 68 |
| Figura 25 - | Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTCoFe_x05 como catalisador | 69 |
| Figura 26 - | Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTNiFe_x05 como catalisador | 69 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 27 - | Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTZnFe_x05 como catalisador | 70 |
| Figura 28 - | Contorno e Superfície de Respostas para o catalisador HTCoFe_x05..... | 70 |
| Figura 29 - | Contorno e Superfície de Respostas para o catalisador HTZnFe_x05..... | 71 |
| Figura 30 - | Espectro de absorção de análise do corante RB5 no Espectrofotômetro UV-vis..... | 72 |
| Figura 31 - | Degradação do corante RB5 através de foto-fenton com HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 como catalisadores heterogêneos..... | 73 |
| Figura 32 - | Imagen da degradação de cor da solução de corante RB5 após o tratamento de foto-Fenton nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos..... | 74 |
| Figura 33 - | Degradação do corante RB5 através da fotocatálise com HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 como catalisadores heterogêneos..... | 74 |
| Figura 34 - | Resultado da comparação dos métodos de reação foto-fenton e fotocatálise heterogênea..... | 75 |
| Figura 35 - | Reutilização do catalisador HTCoFe_x05..... | 77 |
| Figura 36 - | Reutilização do catalisador HTNiFe_x05..... | 78 |
| Figura 37 - | Reutilização do catalisador HTZnFe_x05..... | 78 |
| Figura 38 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTCoFe_x05 o modelo de pseudo primeira ordem..... | 81 |
| Figura 39 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTNiFe_x05 para o modelo de pseudo primeira ordem..... | 81 |
| Figura 40 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTZnFe_x05 para o modelo de pseudo primeira ordem..... | 82 |
| Figura 41 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTCoFe_x05 para o modelo de Langmuir..... | 82 |
| Figura 42 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTNiFe_x05 para o modelo de Langmuir..... | 83 |
| Figura 43 - | Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTZnFe_x05 para o modelo de Langmuir..... | 83 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela 1 - | Propriedades físico-químicas do corante Remazol preto 5..... | 21 |
| Tabela 2 - | Tipos de fixação do corante..... | 21 |
| Tabela 3 - | Classificação dos corantes têxteis de acordo com estrutura química..... | 22 |
| Tabela 4 - | Classificação dos corantes têxteis de acordo com fixação à fibra têxtil..... | 23 |
| Tabela 5 - | Alguns exemplos de matérias-primas têxteis..... | 25 |
| Tabela 6 - | Processos da indústria têxtil..... | 26 |
| Tabela 7 - | Condições de lançamento de efluentes..... | 27 |
| Tabela 8 - | Exigências de controle para lançamento de efluentes..... | 28 |
| Tabela 9 - | Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes..... | 30 |
| Tabela 10 - | Processos oxidativos avançados usualmente utilizados..... | 31 |
| Tabela 11 - | Comparação do sistema foto-fenton homogêneo e heterogêneo..... | 35 |
| Tabela 12 - | Raio iônico de alguns cátions..... | 39 |
| Tabela 13 - | Combinações de cátions que produziram HDLs..... | 40 |
| Tabela 14 - | Níveis utilizados no planejamento fatorial 2^2 | 52 |
| Tabela 15 - | Combinação de experimentos gerados com duas variáveis e em três níveis codificados..... | 53 |
| Tabela 16 - | Equações dos modelos cinéticos..... | 59 |
| Tabela 17 - | Cálculo do parâmetro de rede e plano basal para os cataliadores..... | 61 |
| Tabela 18 - | Resultados da análise termogravimétrica..... | 63 |
| Tabela 19 - | Propriedades texturais através da análise adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C..... | 65 |
| Tabela 20 - | Melhores condições dos catalisadores para o teste de degradação..... | 71 |
| Tabela 21 - | Alguns trabalhos publicados utilizando reação fotocatalítica heterogênea ou foto-Fenton heterogêneo..... | 76 |
| Tabela 22 - | Resultados do reuso dos catalisadores..... | 79 |
| Tabela 23 - | Valores de inibição do crescimento relativo (ICR%), da porcentagem de germinação (AG%) e do índice de germinação (IG%) de sementes de alface..... | 80 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------------------|---|
| ABIQUIM | Associação Brasileira da Indústria Química |
| ABIT | Associação Brasileira da Indústria Têxtil |
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| BET | Brunauer – Emmett - Teller |
| BNDES | Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CPRH | Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DCCR | Delineamento Composto Central Rotacional |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| DRX | Difração de raios X |
| DS | Dodecilsulfato de sódio |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| GR | Germinação de Sementes |
| GRR | Medida de Crescimento das Raízes |
| HDL | Hidróxido Duplo Lamelar |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de hidrogênio |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |
| IG | Índice de Germinação |
| IUPAC | International Union of Pure Applied Chemistry |
| LATECLIM | Laboratório de Tecnologias Limpas |
| LPC | Laboratório de Processos Catalíticos |
| LSCAT | Laboratório de Síntese de Catalisador |
| MB | Azul de metileno |
| MSR | Metodologia de Superfície de Resposta |
| MV | Malaquita verde |
| POA | Processo Oxidativo Avançado |
| RB5 | Remazol preto 5 |
| SISNAMA | Sistema Nacional do Meio Ambiente |
| TPD | Temperatura Programada de Dessorção |
| UFAL | Universidade Federal de Alagoas |

UFPE Universidade Federal de Pernambuco
UV Ultravioleta
VTI Valor de Transformação Industrial

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------|---|
| A^{m^-} | Ânion intercalado com carga m^- |
| k_L | Intensidade de adsorção |
| M^{2+} | Cátion metálico divalente |
| M^{3+} | Cátion metálico trivalente |
| q_e | Capacidade de adsorção do equilíbrio |
| q_{max} | Capacidade máxima de adsorção |
| q | Quantidade adsorvida no tempo |
| β | Largura a meia altura do pico |
| θ | Ângulo de Bragg |
| λ | Comprimento de onda da radiação incidente |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 17 |
| 2.1 | INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL | 17 |
| 2.2 | INDÚSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO | 19 |
| 2.3 | CORANTES TÊXTEIS | 20 |
| 2.3.1 | Tipos de corantes | 22 |
| 2.3.1.1 | <i>Estrutura química</i> | 22 |
| 2.3.1.2 | <i>Fixação à fibra têxtil</i> | 23 |
| 2.4 | PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL | 24 |
| 2.5 | LEGISLAÇÕES PARA EFLUENTES TÊXTEIS | 26 |
| 2.5.1 | CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente | 26 |
| 2.5.1.1 | <i>CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011</i> | 27 |
| 2.5.2 | CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente | 27 |
| 2.5.2.1 | <i>CPRH n° 2.001</i> | 28 |
| 2.6 | MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES | 29 |
| 2.6.1 | Fotocatálise heterogênea | 32 |
| 2.6.2 | Foto-fenton heterogêneo | 34 |
| 2.7 | CATALISADORES | 35 |
| 2.7.1 | Hidróxidos duplos lamelares | 36 |
| 2.7.1.1 | <i>Estrutura e composição</i> | 37 |
| 2.7.1.2 | <i>Cátions metálicos</i> | 39 |
| 2.7.1.3 | <i>Ânions</i> | 41 |
| 2.7.1.4 | <i>Métodos de síntese</i> | 41 |
| 2.8 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 42 |
| 2.8.1 | Planejamento Fatorial | 44 |
| 2.8.2 | Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) | 44 |
| 2.8.3 | Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) | 45 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 46 |
| 3.1 | MATERIAIS | 46 |
| 3.2 | SÍNTESE DE CATALISADORES | 46 |
| 3.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 48 |
| 3.3.1 | Difração de raios X | 48 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3.2 | Análises termogravimétricas | 49 |
| 3.3.3 | Adsorção de Nitrogênio a -196 °C | 49 |
| 3.3.4 | Dessorção termoprogramada de CO ₂ e NH ₃ | 51 |
| 3.3.5 | Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier | 51 |
| 3.4 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 51 |
| 3.5 | TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA | 53 |
| 3.5.1 | Espectrofotometria UV-vis | 54 |
| 3.5.2 | Reuso do catalisador | 55 |
| 3.6 | TESTE DE TOXICIDADE | 55 |
| 3.7 | ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE | 58 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 60 |
| 4.1 | CATALISADORES | 60 |
| 4.1.1 | Difração de raios X | 60 |
| 4.1.2 | Análise termogravimétrica | 62 |
| 4.1.3 | Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a -196 °C | 63 |
| 4.1.4 | Dessorção termoprogramada de CO ₂ e NH ₃ | 65 |
| 4.1.5 | Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier | 66 |
| 4.2 | PLANEJAMENTO FATORIAL | 68 |
| 4.3 | TESTE CATALÍTICO | 71 |
| 4.3.1 | Reação foto-Fenton | 72 |
| 4.3.2 | Reação fotocatálise heterogênea | 74 |
| 4.3.3 | Foto-Fenton <i>versus</i> Fotocatálise | 75 |
| 4.3.4 | Reuso do catalisador | 77 |
| 4.5 | ESTUDO CINÉTICO | 81 |
| 5 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 84 |
| 5.1 | CONCLUSÕES | 84 |
| 5.2 | SUGESTÕES | 85 |
| | REFERÊNCIAS | 86 |
| | APÊNDICE A - REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS | 94 |
| | APÊNDICE B - VALORES PESADOS DOS REAGENTES UTILIZADOS | 95 |
| | ANEXO A – DIFRATOGRAMAS DOS ÓXIDOS | 96 |

1 INTRODUÇÃO

Apesar da crise econômica no Brasil nos últimos anos, o setor têxtil representa uma parcela importante da indústria química e ocupa a quinta colocação na produção têxtil mundial (CALDEIRA E JUNIOR, 2018). De acordo com o Sindicato da Indústria de Confecções do Estado, o polo têxtil pernambucano é o segundo maior do Brasil. Cerca de 70% da produção têxtil de Pernambuco se concentra na região Agreste do estado (CECI, 2018; ARAÚJO, MARIANO E PEDRO, 2018).

As indústrias têxtils vêm ganhando uma atenção especial por gerar grandes volumes de efluentes, os quais, devem ser tratados para não causar contaminação ambiental. Os efluentes líquidos das indústrias têxteis normalmente são coloridos devido ao uso de corantes que não são fixados na fibra durante os processos de tingimento e estamparia (KUNZ *et al.*, 2002). Depois desses processos, uma lavagem em banho corrente é feita visando a retirada do excesso de desencadeadores do desbotamento (VELOSO, 2012), consumindo grandes volumes de água. O tratamento de efluente têxtil não é uma tarefa simples e a degradação dos corantes é prejudicada pela complexidade de sua estrutura (AMORIM, LEÃO E MOREIRA, 2009).

Os corantes têxteis são avaliados como contaminantes perigosos devido a alta solubilidade na água, baixa degradabilidade e uma alta toxicidade (PEIXOTO, MARINHO E RODRIGUES, 2013). A indústria têxtil é a maior consumidora de tipos de corante classificados como orgânicos que apresentam uma ou mais ligações azo (-N=N-) e sistemas aromáticos, entretanto, é necessário ter bastante cuidado, pois alguns corantes azo e seus produtos de reação, ao longo prazo, são mutagênicos e/ou carcinogênicos (AMORIM *et al.*, 2013).

Os métodos de tratamento de efluentes que tem se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologia são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que conseguem converter os contaminantes até a mineralização final através da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO^{\cdot}) (ARAÚJO *et al.*, 2016). Os POA são baseados na formação desse radical, espécie altamente oxidante, capaz de degradar mais efetivamente o efluente a ser tratado (FIOREZE, SANTOS E SCHMACHENBERG, 2014).

O uso de catalisadores vem sendo mais comum nesses tipos de reações, principalmente no processo foto-Fenton. Um desses catalisadores estudados são os hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como hidrotalcita. É um material que

se tem desenvolvido um crescente interesse no campo da catálise e fotocatálise. Através de uma decomposição térmica controlada, as hidrotalcitas são transformadas em óxidos metálicos mistos de alta atividade com grande área superficial específica e estabilidade térmica, sendo eles utilizados com sucesso como fotocatalisadores para a decomposição de poluentes (WANG *et al.*, 2014).

Sendo assim, com o intuito de buscar tecnologias para o reuso de água na indústria, no presente trabalho foi realizado um estudo de foto catalisadores à base de ferro para a degradação de corante têxtil RB5 em processos oxidativos avançados utilizando técnicas do tipo fotocatálise heterogênea e foto-Fenton em efluentes modelo (solução de corante têxtil). Então, inicialmente, sintetizou-se e caracterizou-se os catalisadores à base de ferro e os óxidos de ferro. Com isso, avaliou-se os catalisadores para a degradação de corante têxtil nos dois processos com a realização do planejamento experimental para encontrar a melhor condição de cada catalisador. Os efluentes tratados foram avaliados toxicamente através da espécie *Lactuca sativa* (alface) e realizado o estudo cinético na melhor condição operacional.

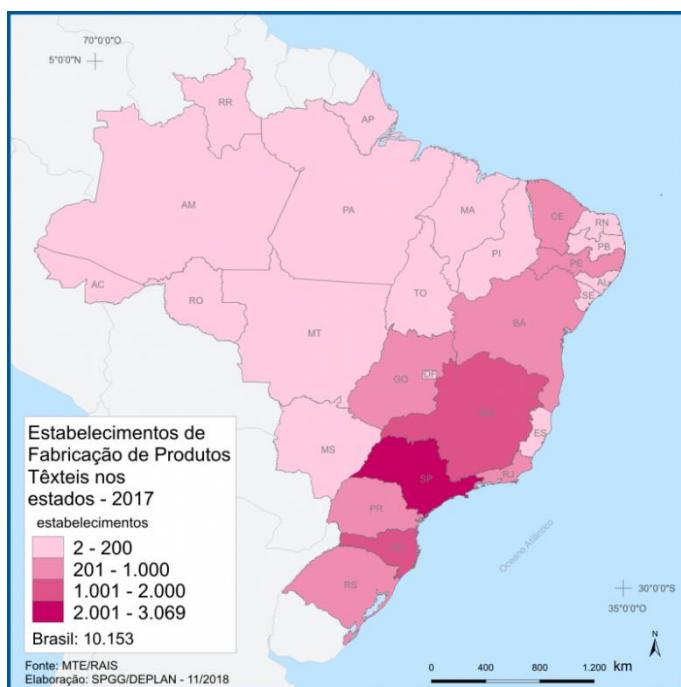
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, é abordada a importância da indústria têxtil no Brasil e em Pernambuco, relatando os corantes usados no processo produtivo dando a importância da legislação ambiental. Como também os eficientes tratamentos dos efluentes industriais com catalisadores heterogêneos.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A indústria têxtil apresenta uma grande importância em diversas áreas de uma região uma vez que influencia nos costumes e tendências das pessoas em épocas diferentes. Atualmente, o Brasil faz parte dos cinco maiores produtores têxteis do mundo, com o cenário do setor têxtil e de confecção em crescimento (CALDEIRA E JUNIOR, 2018). No Brasil, as indústrias têxteis estão distribuídas como ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Distribuição nacional dos estabelecimentos de fabricação de produtos têxteis



Fonte: MTE/RAIS, 2018.

Em 1840 teve início o primeiro centro manufatureiro têxtil brasileiro, com a fundação de diversas fábricas no estado da Bahia, Estado que apresentava matéria prima abundante, população escrava bem satisfatória e várias fontes hidráulicas de energia (WEID, 1995). Em 1882 haviam 45 fábricas instaladas em todo o Brasil, 12 na Bahia, 11 no Rio de Janeiro, 9 em

São Paulo, 8 em Minas Gerais, 1 localizada em Rio Grande do Sul, 1 em Alagoas, 1 em Pernambuco e 1 no Maranhão (ARAGÃO, 2002).

Em 1914 teve início a Primeira Guerra Mundial trazendo prejuízo nas rotas mercantes do Oceano Atlântico, comprometendo as exportações e importações o que ocasionou o fechamento de algumas indústrias têxteis e a redução da jornada de trabalho em outras. Já na Segunda Guerra Mundial, nos anos 1930 e 1940, houve um aumento em 15 vezes da exportação de tecidos que tornou o Brasil o segundo maior produtor têxtil do mundo (FUJITA E JORENTE, 2015).

Na década de 1950 até o fim dos anos 1960, após o crescimento industrial devido a Segunda Guerra Mundial, o Brasil passava por um momento único na sua economia. Assim, a indústria têxtil aproveitou e investiu na qualificação da mão de obra e estruturação do setor, porém foi no mercado da moda que encontrou uma solução para estudar novos processos tecnológicos para a produção e promoção de produtos (TEIXEIRA, 2007).

A partir do Plano Real ocorrido em 1994, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), os investimentos totais na melhoria da indústria têxtil nacional foram em torno de US\$ 6 bilhões (US\$ 4 bilhões somente em importações de equipamentos), mesmo com todas as dificuldades na década de 1990. De acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), o investimento originou grande aumento de produtividade e de capacidade de produção. Na indústria têxtil o crescimento da produtividade, entre 1990 e 1997, alcançou 50%. Em 2000, a indústria têxtil brasileira manteve o crescimento sustentado, a produção de fios e de tecidos cresceu 32% o que pode estar ligado ao aumento de exportações (GORINI, 2000).

Um faturamento de US\$ 55,4 bilhões foi gerado por 33 mil empresas no Brasil (mais de 80% são confecções de pequeno e médio porte), apontando o país como o quarto maior produtor mundial de artigos de vestuário e o quinto maior produtor de manufaturas têxteis. Esses dados foram alcançados com o trabalho de 1,6 milhões de trabalhadores, sendo o segundo maior setor que gerava emprego no país (KROEFF E TEIXEIRA, 2012; ABIT, 2015-2018).

A trajetória da indústria têxtil brasileira leva à análise que existe um potencial de inovação e criação a ser cultivado no país que depende do investimento em tecnologia tendo em conta que a sociedade brasileira evidencia uma diferença em suas classes sociais (FUJITA E JORENTE, 2015).

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO

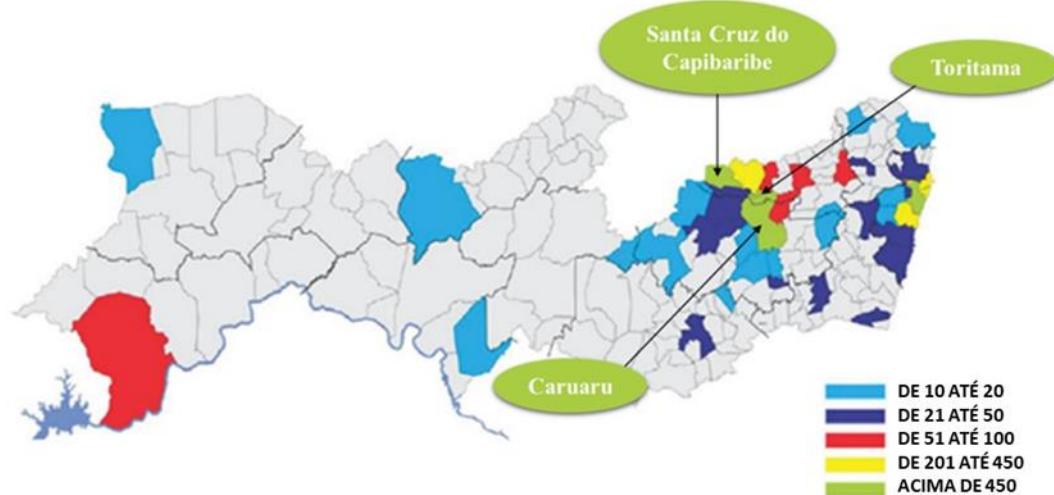
A indústria têxtil de confecções é uma das principais relevâncias para a economia do Estado. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no Nordeste, ela representa 2,3% do Valor de Transformação Industrial (VTI) e 4,6% dos empregos da indústria de transformação regional (MENDES JUNIOR, 2017).

Desde os anos de 1990, o Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco é um dos mais importantes polos produtores de peças voltadas ao mercado regional. Pelos dados obtidos pelo IBGE, 20% das indústrias nordestinas estão situadas no estado de Pernambuco. Destaca-se os municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru que é o principal ponto da produção de confecções do Polo Agreste com o 7º maior PIB do estado de Pernambuco (Figura 2) (ARAÚJO E PEREIRA, 2006).

Figura 2 - Indústrias da moda no estado de Pernambuco

A INDÚSTRIA DA MODA EM PERNAMBUCO

35 MUNICÍPIOS COM MAIS DE 10 INDÚSTRIAS



Fonte: Secretaria de Desenvolvimento Econômico e Agência de Desenvolvimento Econômico do Estado de Pernambuco, 2014.

O Polo de Confecções do Agreste pernambucano nasceu das feiras realizadas nas ruas de Santa Cruz do Capibaribe através das vendas de retalhos de tecidos, ampliando depois para as cidades de Toritama e Caruaru. No agreste pernambucano concentra-se 77% da produção têxtil do estado, sendo 38% em Santa Cruz do Capibaribe, 24% em Caruaru e 15% em Toritama (ARAÚJO, MARIANO E PEDRO, 2018).

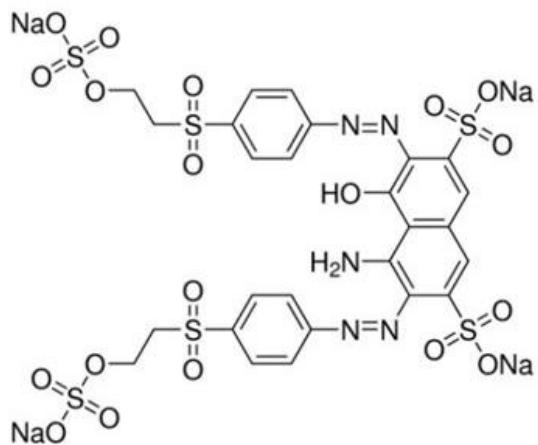
O estado de Pernambuco enfrenta, por outro lado, um grande problema que é a poluição hídrica causada pelo lançamento de efluentes de indústrias têxteis, situadas na região agreste, nos polos de confecções. Esse problema se agrava devido aos descartes serem feitos em corpos hídricos da região, responsáveis pelo abastecimento 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). A maioria desses efluentes descartados de indústrias têxteis estão contaminados com os corantes utilizados no processo produtivo que não foram fixados à fibra.

2.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis são compostos orgânicos ou inorgânicos, obtidos através de fontes naturais ou sintéticas, que tem por finalidade dar cor às fibras sob condições de processos predeterminados. Os corantes estão classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo com que o mesmo é fixado à fibra têxtil (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

O corante utilizado neste trabalho foi o corante Remazol preto 5 (RB5) que apresenta grupo diazo como grupos cromóforos, ligado a dois grupos funcionais reativos sulfatoetilsulfona (CLARK, 2011). Sua estrutura química e algumas propriedades físicas-encontram-se abaixo, na Figura 3 e na Tabela 1.

Figura 3 - Estrutura típica do corante Remazol preto 5



Fonte: SIGMA-ALDRICH

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do corante Remazol preto 5

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| Estado físico | Sólido |
| Solubilidade | 550 g.L ⁻¹ a 20 °C |
| Cor | Castanho escuro |
| Odor | Inodoro |
| Densidade relativa | 1,21 g.cm ⁻³ a 20 °C |

Fonte: HANDBOOK, 2011.

A molécula de corante é fixada às fibras, normalmente, em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (Tabela 2) (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Tabela 2 - Tipos de fixação do corante

| Fixação do corante | Funcionamento |
|----------------------------|---|
| Interações iônicas | Os tingimentos são fundamentados em interações mútuas entre o centro positivos dos grupos amino e carboxilatos existentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa, encontrado na tintura de lã, seda e poliamida. |
| Interações de hidrogênio | As tinturas são oriundas de ligações entre átomos de hidrogênio ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra, encontrado na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose. |
| Interação de Van der Waals | Os tingimentos são baseados na interação derivada da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, as moléculas do corante são fixadas firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita, encontrada na tintura de lã e poliéster. |
| Interações covalentes | São procedentes da formação de uma ligação covalente entre o resíduo nucleofílico da fibra e a molécula do corante que contém o grupo reativo, encontrado em tintura de fibra de algodão. |

Fonte: Adaptado de GUARATINI e ZANONI, 2000.

2.3.1 Tipos de corantes

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou pelo método de fixação à fibra têxtil.

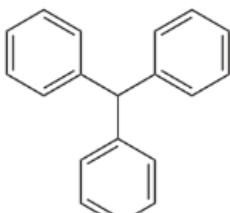
2.3.1.1 Estrutura química

Essa maneira de classificação é praticamente responsável pela coloração apresentada pelo corante. As principais classes são corantes azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano que estão descritas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Classificação dos corantes têxteis de acordo com estrutura química (continua)

| Tipo de Corante | Características |
|-----------------|---|
| Corantes Azo | Substâncias que contém o grupamento (-N=N-) como grupo cromóforo. Podem ser descritos como monoazô, diazô, triazô e poliazô de acordo com o número de grupamentos azo. |
| Antraquinona | Estrutura composta por anéis aromáticos e grupos carbonílicos como grupo cromóforo. Apresentam brilho e estabilidade, incluindo resistência à luz, porém são caros. |
| Ftalocianina | Compostos de coordenação macrocíclicos, conjugados constituídos por quatro anéis isoindóis. Onde esses anéis é a junção de um anel benzênico com um anel pirrol. Assim, o cromóforo constitui de um sistema planar tetra-aza derivado de uma benzotetraporfirina. |

Tabela 3 - Continuação

| | |
|---|---|
| Triarilmetano  | Ramos criados por três anéis arila. Apresentam absorção intensa na região do visível. |
|---|---|

Fonte: Adaptado de ZANONI e YAMANAKA, 2016.

2.3.1.2 Fixação à fibra têxtil

As indústrias normalmente classificam os corantes de acordo com o método de fixação à fibra têxtil detalhado a seguir, na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação dos corantes têxteis de acordo com fixação à fibra têxtil (continua)

| Tipo de Corante | Características |
|-----------------|--|
| Ácidos | Um grupo de corantes aniónicos portadores de um a três grupos sulfônicos. São caracterizados por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona e triarilmetano, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. |
| À Cuba | Corantes que são aplicados praticamente insolúveis em água, mas durante o tingimento são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. |
| Azóicos | A fibra é impregnada com um composto solúvel em água conhecido como agente de acoplamento (por exemplo o naftol). São compostos coloridos e a adição de um sal diazônio (RN_2^+) gera uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra tornando um corante insolúvel em água. Apresenta um alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade. |

Tabela 4 - Continuação

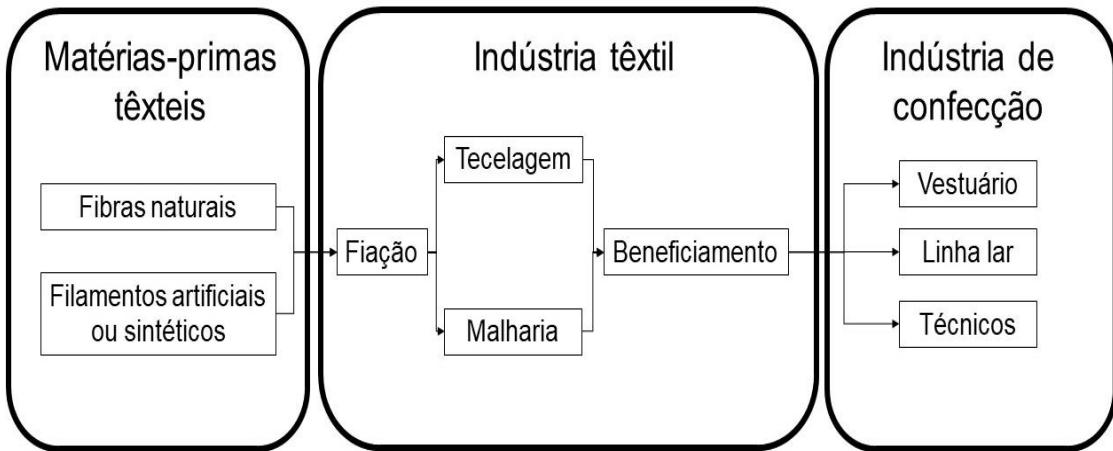
| | |
|-------------|--|
| Básicos | São empregados em fibras sintéticas (acrílico, seda e lã) e em menor quantidade nas fibras naturais (algodão). Possuem cores brilhantes, porém baixa fixação. |
| Diretos | Compostos solúveis em água apropriados para o tingimento de fibras de celulose. Este tipo de corante aumenta sua afinidade quando há uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante e pela dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. |
| Dispersivos | Constituídos de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. |
| Enxofre | São aplicados após a pré-redução em banho de diotionito de sódio que lhes confere a forma solúvel. Caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, apresentam resíduos altamente tóxicos e são insolúveis em água. |
| Reativos | São corantes que possuem uma rapidez na reação de tingimento, baixo consumo de energia na aplicação e facilidade na operação. Os mais utilizados contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos. |

Fonte: Adaptado de GUARATINI e ZANONI, 2000 e ANDRADE e SILVA, 2013.

2.4 PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL

O processo produtivo têxtil inicia na fabricação de fios e só termina com a distribuição e comercialização da peça. A configuração geral do fluxo produtivo na indústria têxtil e de confecção está apresentada, na Figura 4 (FARIA JÚNIOR, 2017).

Figura 4 - Fluxo produtivo da cadeia têxtil e de confecção



Fonte: Adaptado de M JÚNIOR, 2017.

Cada etapa do processo é considerada independente pelo fato de cada uma elaborar um produto intermediário, podendo assim ser dividida por pequenas indústrias. As matérias-primas têxteis são transformadas em fios nas fábricas de fiação. As fibras podem ser classificadas como naturais ou artificiais/sintéticas e alguns exemplos estão expostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Alguns exemplos de matérias-primas têxteis

| Classificação | Fibras |
|------------------------|-----------------------------|
| Naturais | Algodão Lã |
| Artificiais/sintéticas | Viscose Elastano (lycra) |

Fonte: GUIA TÉCNICO, 2014.

Na Tabela 6 a seguir está descrita cada etapa do processo na indústria têxtil.

Tabela 6 - Processos da indústria têxtil

| Processo | Definição |
|--------------------|--|
| Fiação | Etapa de aquisição do fio a partir das fibras têxteis utilizadas como matéria-prima. |
| Tecelagem/Malharia | Produção dos tecidos plano ou tecidos de malha tendo a diferença relacionada com a estrutura e a geometria de cada um. |
| Beneficiamento | Processo que visa a melhoria das características físico-químicas dos substratos têxteis com etapas diferentes para cada um deles, já que cada substrato requer uma preparação específica para o seu melhor aproveitamento. |

Fonte: GUIA TÉCNICO, 2014.

A indústria de confecção é parte final do processo produtivo têxtil que engloba as lavanderias que atuam permitindo melhorias da qualidade e criando efeitos diferentes nas peças confeccionadas. São basicamente dois processos, a lavagem e a secagem de roupas.

Durante o processo de lavagem de tecidos, há um grande uso de água que gera efluentes com complexidade e diversidade química. Os efluentes normalmente são lançados em rios que são responsáveis pelo abastecimento de água nos municípios e com isso os órgãos ambientais tentam enfrentar esse problema criando leis que precisam ser cumpridas pelas indústrias têxteis. Assim, são realizados processos de tratamento de efluentes para atender os padrões de exigência das legislações (PIZATO *et al.*, 2017).

2.5 LEGISLAÇÕES PARA EFLUENTES TÊXTEIS

Como dito anteriormente, existem legislações federais e estaduais com condições padrões de lançamentos de efluentes que devem ser obedecidas pelas indústrias. A seguir serão citadas e descritas algumas delas.

2.5.1 CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

O Conama é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA e foi instituído pela Lei 6.938/81 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

2.5.1.1 CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011

Esta resolução determina as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

O Art. 3º afirma que os efluentes de qualquer fonte geradora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores depois do tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. A sessão II aborda as condições e padrões de lançamento de efluentes que precisam ser obedecidos para que os efluentes de qualquer fonte poluidora possam ser lançados diretamente no corpo receptor. Algumas condições são dispostas na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Condições de lançamento de efluentes

| Parâmetros | Condições |
|---|--|
| pH | Entre 5 e 9 |
| Temperatura | Inferior a 40 °C |
| Materiais sedimentares | Até 1 mL.L ⁻¹ em teste de 1 hora em cone <i>Inmhoff</i> |
| Óleos e graxas | Óleos minerais até 20 mg.L ⁻¹ Óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg.L ⁻¹ |
| Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) | Remoção mínima de 60% |

Fonte: BRASIL, 2011.

O não cumprimento do disposto nesta Resolução sujeitará os infratores, entre outras, às sanções previstas na Lei nº 9.605, de fevereiro de 1998 que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

2.5.2 CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente

A Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos - CPRH é uma agência estadual pernambucana detentora de poder de política administrativa, atuando através da gestão dos

recursos ambientais e sobre as atividades e os empreendimentos utilizadores dos recursos naturais considerados efetiva ou potencialmente poluidores, ou que possam causar, sob qualquer forma, degradação ambiental.

2.5.2.1 CPRH n° 2.001

Esta norma técnica aborda sobre controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais estabelecendo critérios e padrões de emissão que resultem na redução da carga orgânica industrial lançada direta ou indiretamente nos recursos hídricos do estado de Pernambuco. Algumas exigências de controle dispostas nessa norma estão descritas, a seguir, na Tabela 8.

Tabela 8 - Exigências de controle para lançamento de efluentes

| Fontes | Percentual de redução da DBO* em % |
|---|---|
| Fontes poluidoras com a carga igual ou superior a 100 kg dia ⁻¹ | 90 |
| Fontes com a carga inferior a 100 kg dia ⁻¹ | 70 |
| Fontes localizadas nas bacias contribuintes ou à margem de lagos, lagoas, lagunas e reservatórios | Serão exigidos tratamentos adequados para remoção de nutrientes |
| Tipologia Industrial | Percentual de redução da DQO** em % |
| Laticínios | 60 |
| Indústria têxtil | 80 |
| Refinaria de petróleo | 90 |

Fonte: CPRH 2.001, 2003.

*DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

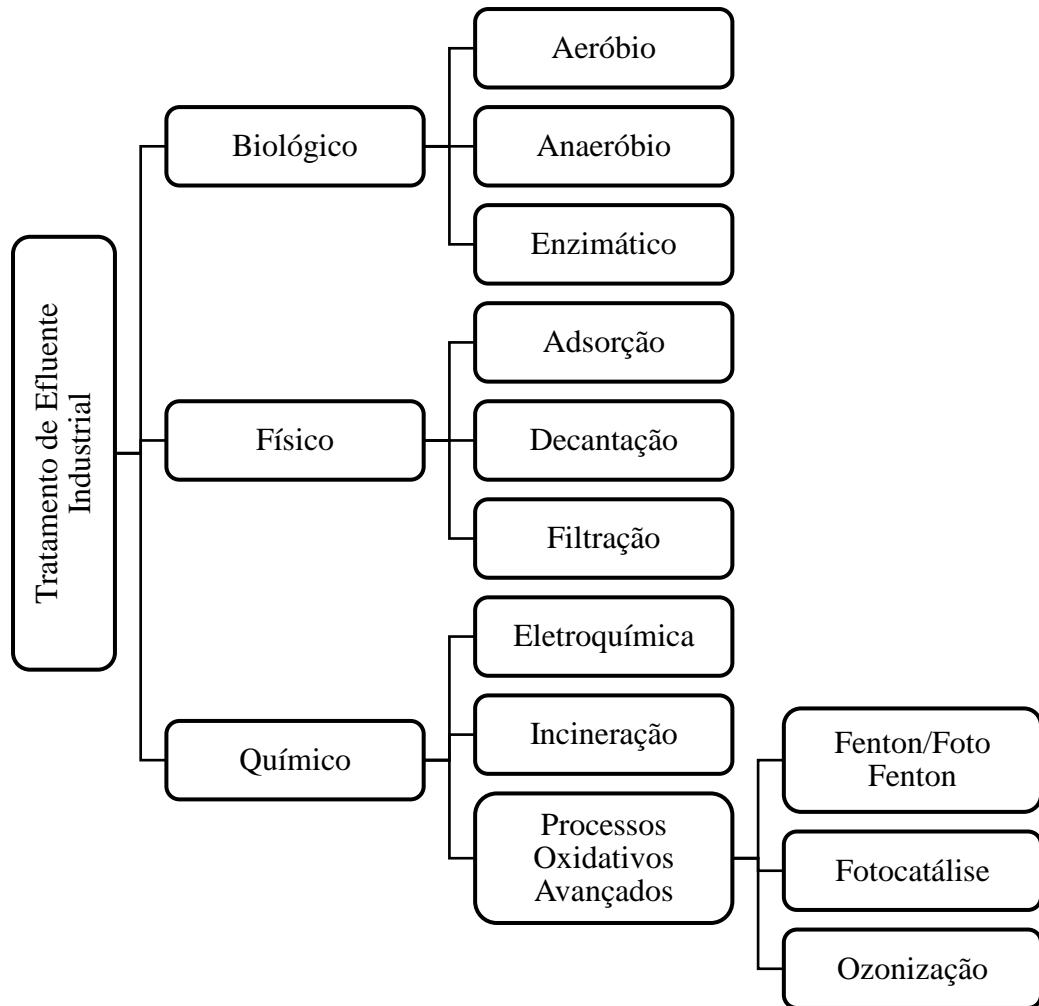
**DQO – Demanda Química de Oxigênio

O não cumprimento as normas e aos padrões de exigências de técnicas ambientais determinarão penalidades de acordo com o artigo 42 da Lei Estadual 14.249, de 18 de dezembro de 2010.

2.6 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento dos efluentes industriais têxteis não são processos fáceis, e estão divididos em três áreas: biológica, física e química (Figura 5).

Figura 5 - Organograma das classes de tratamento de efluentes



Fonte: Adaptado de ANDRADE e SILVA, 2013.

Os métodos mais comuns de tratamento de efluentes, como decantação e filtração, não estão sendo eficazes devido ao fato de apenas causar uma simples mudança de fase dos compostos (BRITO e SILVA, 2012). Os métodos de tratamento biológicos têm sido bastante utilizados, porém a falta de conhecimento das características do efluente, pequena área disponível na indústria para implantar o método e a falta de mão de obra são as principais dificuldades da utilização deste método (BUSS *et al*, 2015). Assim, foi investido em tecnologia fotoquímica e fotocatalítica para o tratamento de efluentes por permitir a conversão de poluentes orgânicos em substâncias que são menos tóxicas e/ou biodegradáveis usando agentes

oxidantes químicos na presença de um catalisador e/ou luz ultravioleta para degradar ou oxidar o poluente de interesse (MACHULEK *et al.*, 2013).

Esses processos são conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA) e são processos que se baseiam na formação de radicais hidroxila. Esses radicais contêm o mais alto potencial padrão de redução (E°), como visto na Tabela 9, em relação a outros oxidantes que dependendo das condições operacionais leva a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes. São responsáveis por aumentar a biodegradabilidade e, ao mesmo tempo, diminuir a toxicidade dos efluentes tratados. O radical hidroxila também apresenta outras vantagens, eles podem degradar praticamente todas as substâncias orgânicas e não introduzirem quaisquer átomos estranhos na matriz de água (URIBE *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016).

Tabela 9 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes

| Espécie | Reação | E° (V) |
|---|--|---------------|
| Radical hidroxila (HO^\bullet) | $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | + 2,80 |
| Ozônio (O_3) | $\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ | + 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,77 |
| Hipoclorito (ClO^-) | $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ | + 1,43 |
| Cloro (Cl_2) | $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,36 |

Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2016; PELAEZ *et al.*, 2012.

Existem vários processos POA que são divididos em sistemas com ou sem radiação (luz ultravioleta-UV) e sistemas homogêneo ou heterogêneo (utilização de catalisadores sólidos) que estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Processos oxidativos avançados usualmente utilizados

| Processo | Homogêneo | Heterogêneo |
|----------|---|-----------------------------|
| | O ₃ /HO [•] | |
| Sem UV | O ₃ /H ₂ O ₂ | O ₃ /catalisador |
| | Fenton | |
| | O ₃ /UV | Fotocatálise |
| Com UV | H ₂ O ₂ /UV | (Catalisador/UV) |
| | O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | |
| | Foto-Fenton | Foto-Fenton |

Fonte: Adaptado de FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBER, 2014.

A alta eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) tem sido muito estudada, pois o principal agente oxidante nos POA pode ser gerado a partir de sistemas que envolvem H₂O₂ e radiação ultravioleta (Equação 1) (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA E LEAL, 2004; FIOREZE, SANTOS E SCHMACHTENBER, 2014).



O radical HO[•] é formado devido à oxidação direta do H₂O₂ através da radiação ultravioleta (Equações 2 e 3) FIOREZE, SANTOS E SCHMACHTENBER, 2014):



porém, o H₂O₂ também pode agir como detentor de radicais hidroxila, prejudicando a eficiência do sistema de degradação (Equação 4) (BRITO e SILVA, 2012):



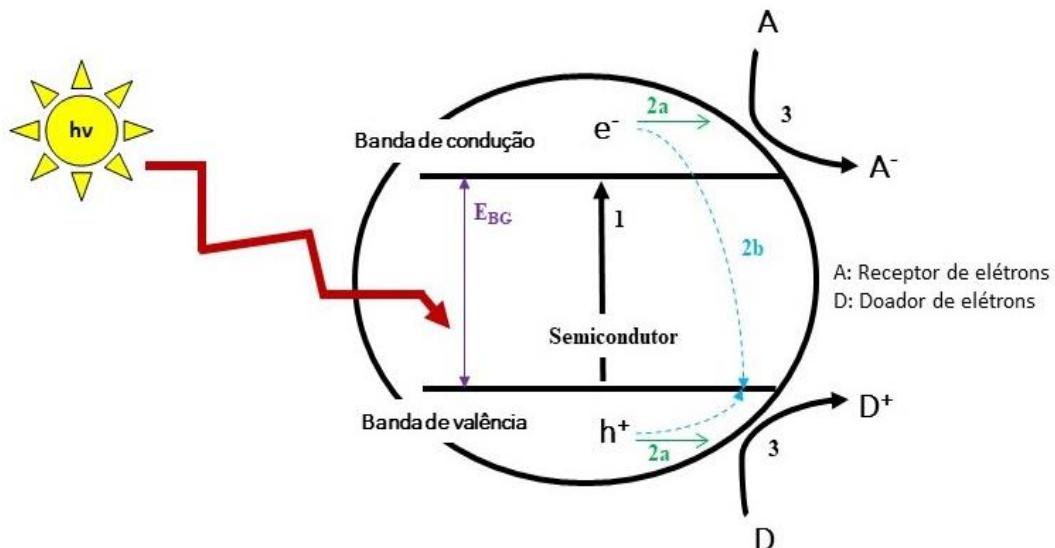
Entre os POA, a fotocatálise heterogênea e foto fenton heterogêneo (processo que utiliza H₂O₂) provaram serem ferramentas eficientes para degradação de contaminantes.

2.6.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea consiste em um processo de foto indução atuando no catalisador sólido semicondutor sob irradiação UV ou luz visível (BRITO e SILVA, 2012; BYRNE *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016). A reação fotocatalítica é iniciada quando o semicondutor é exposto a luz que resulta na absorção de fótons e excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando assim uma lacuna na banda de valência (h^+) e um par de elétrons na banda de condução (e^-). Essa cavidade tem um potencial suficiente positivo para gerar radicais $HO\cdot$ que podem promover a reação de oxirredução (GAYA e ABDULLAH, 2008; ANGELO, ANDRADE, MADEIRA E MENDES, 2013; BANERJEE *et al.*, 2014).

A Figura 6 ilustra o princípio eletrônico de um processo fotocatalítico:

Figura 6 - Esquema do mecanismo de fotocatálise heterogênea



Fonte: Adaptado de ANGELO, ANDRADE, MADEIRA E MENDES *et al.*, 2013 e BYRNE *et al.*, 2015.

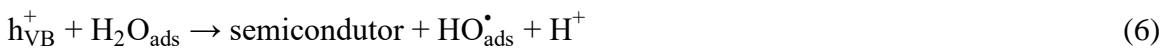
- (1) geração de pares de elétrons-lacuna
- (2a) separação de carga e migração para locais de reação superficial
- (2b) para locais de recombinação
- (3) reação química de superfície em locais ativos

O princípio eletrônico pode ser descrito através das etapas:

- a. Os fótons com energia superior a energia de *band-gap* (diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) do semicondutor geram pares de elétron-lacuna nas bandas de condução e valência:



- b. As lacunas reagem com moléculas e água adsorvidas na superfície semicondutora, resultando na formação e radicais hidroxila:



- c. Os elétrons na banda de condução reduzem o oxigênio adsorvido ao superóxido:



O potencial da cavidade da banda de valência tem que ser suficientemente positivo para que um semicondutor seja fotoquimicamente ativo e para gerar radicais HO^\bullet que podem posteriormente oxidar o poluente orgânico. E para poder reduzir o oxigênio adsorvido para o superóxido, o potencial redox dos elétrons da banda de condução deve ser suficiente negativo. A água adsorvida na superfície do photocatalisador é fundamental para a fotocatálise já que fornece o suporte eletrólito necessário para a reação redox originado pelos pares e^-/h^+ gerados pelo semicondutor excitado (ANGELO *et al.*, 2013).

Trabalhos utilizando a fotocatálise heterogênea são reportados na literatura: Sánchez-Cantú *et al.* (2017) avaliaram dois catalisadores semelhantes a hidrotalcita, com nitrato e acetato como ânions interlamelares, na fotodegradação do corante de azul e metíleno (MB) sob irradiação de luz visível. As amostras obtidas contendo acetato como ânion intermelar, exibiram as melhores características fotocatalíticas.

Miranda *et al.* (2015) sintetizaram dois catalisadores, HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe, modificados com o surfactante aniónico dodecilsulfato de sódio (DS) para a degradação fotocatalítica da solução de 24 mg.L⁻¹ do corante MB. O catalisador com o surfactante apresentou alta atividade catalítica, removendo 96 % da cor e 61 % do carbono total da solução do corante após 120 minutos.

Wang *et al.* (2016) utilizaram óxidos metálicos ternário de Ni, Fe e Cr com diferentes razões de Fe³⁺/Cr³⁺, sintetizados pelo método de coprecipitação com pH na faixa de 7,5 a 11,0, como catalisadores na fotocatálise heterogênea para a degradação do corante MB. O catalisador com razão molar de 2 possuiu a melhor atividade fotocatalítica com 85 % de degradação da solução de corante MB.

Borhan *et al.* (2014) usaram catalisadores de ferrita de zinco composta com cromo ($ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$) na fotodegradação da solução aquosa de corante laranja I. O processo fotocatalítico foi promovido quando os cátions Fe³⁺ foram substituídos por cátions Cr³⁺. O melhor desempenho fotocatalítico foi obtido após 45 minutos de irradiação com luz UV.

2.6.2 Foto-fenton heterogêneo

O processo fenton tem sido muito estudado nos últimos anos e é um dos mais utilizados hoje para o tratamento de diferentes águas residuais e foi inicialmente descrito por Henry John Horstman Fenton em 1894 (FENTON, 1894). É um processo que utiliza metais que ativam o H_2O_2 , sendo o mais utilizado o ferro, e produzem radicais hidroxila. Esse mecanismo acontece segundo a reação (Equação 8) (BOLOBAJEV *et al.*, 2014; DENG e ZHAO, 2015):



No entanto, os íons férricos formados podem decompor cataliticamente com o excesso de peróxido de hidrogênio produzindo radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) (Equação 9):



Assim, a proporção molar ideal de íon de ferro para peróxido de hidrogênio precisa ser determinada experimentalmente para minimização da remoção indesejada (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; DENG e ZHAO, 2015).

Este processo também vem sendo utilizado com a presença de luz UV aumentando sua eficácia e sendo denominado de foto-fenton. Além do processo fenton ocorre a fotorredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} o qual reage posteriormente com o H_2O_2 (Equação 10):



Esta reação ocorre em um ciclo, ou seja, pode iniciar tanto com Fe^{3+} como Fe^{2+} podendo levar ao aumento da absorção da luz UV, da decomposição e a fotólise dos complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição (BORTOTI *et al.*, 2016).

As reações desse processo podem acontecer na presença de catalisadores em solução aquosa (sistema foto-fenton homogêneo) ou na de catalisadores sólidos (sistema foto-fenton heterogêneo). A Tabela 11 descreve algumas diferenças entre o sistema homogêneo e heterogêneo. No processo heterogêneo, as características da superfície dos catalisadores (porosidade e área superficial) são de grande importância pois os fenômenos, tanto físicas como químicas, acontecem na superfície do catalisador, diferentemente do sistema homogêneo que dependem somente da interação entre os reagentes e a substância a ser degradada (SOON e HAMEED, 2011).

Os catalisadores, normalmente, utilizados no processo heterogêneo são argilas intercaladas de ferro, zeólicas de ferro e óxidos de ferro, onde as espécies de ferro são imobilizadas em poros ou dentro da estrutura (LIANG *et al.*, 2013; STEFAN, 2018).

Tabela 11 – Comparação do sistema foto-fenton homogêneo e heterogêneo

| Fenômeno | Homogêneo | Heterogêneo |
|----------------------------|--|---|
| Fase | Mesma fase com os reagentes | Fase sólido-líquido envolvida |
| Mecanismo | A reação química está envolvida unicamente no processo de degradação | São necessários dois processos de adsorção física e dessorção, além da reação química |
| pH | Faixa de pH ácida (2,5 – 3,0) | Ampla gama de pH |
| Perda de catalisador | Alta perda de catalisador | A perda do catalisador é desprezível |
| Recuperação de catalisador | Possível, mas demorado e ineficaz | Facilidade de recuperação e reciclagem é garantida |

Fonte: Adaptado de SOON e HAMEED, 2011.

Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos estão utilizando o processo foto-fenton com distintos catalisadores heterogêneos. Chen e colaboradores (2017) estudaram o uso de bentonita pilarizada com Fe^{3+} como catalisador heterogêneo para a degradação de contaminantes orgânicos através do processo de foto-fenton. Após cinco ciclos de reação, o catalisador ainda mostrou alta atividade catalítica (91%) mostrando que o catalisador magnético era muito estável, altamente reativo e fácil de separar por um campo magnético externo.

Em outro trabalho, Kant *et al.* (2014) compararam o processo de adsorção e foto-fenton na degradação dos corantes malaquita verde (MV) e azul de metileno (MB) com o catalisador $Fe_{0,01}Ni_{0,01}Zn_{0,98}O$ /poliacrilamida (FNZP/PAM), constatando a reutilização do catalisador. O resultado de 97% de degradação do MB e 96,13% do MV foi alcançado pelo catalisador FNZP/PAM na fotocatálise após duas horas de reação.

2.7 CATALISADORES

Catalisadores heterogêneos têm sido estudados para serem utilizados no processo foto-fenton que obtenham um ótimo resultado e possam ser reutilizados em tratamentos consecutivos. Um desses catalisadores é o hidróxido duplo lamelar como precursor para

preparação de óxido misto que vem sido desenvolvido um crescente interesse no campo da catálise de fotocatálise. Através de uma decomposição térmica controlada, os hidróxidos duplos lamelares são transformados em óxidos metálicos mistos de alta atividade com alta área superficial específica, que tem sido utilizado com sucesso como fotocatalisadores para a decomposição de poluentes (WANG *et al.*, 2014).

Em diversos trabalhos são utilizados catalisadores heterogêneos em processos de catálise e fotocatálise, conforme descrito a seguir:

Huang *et al.* (2018) utilizaram dois catalisadores heterogêneos, FeS@LHDs e Fe₃O₄@LHDs, para a degradação do metoxicloro em água pelo processo fenton heterogêneo. Eles sintetizaram através da técnica de ancoragem de nano-FeS e nano-Fe₃O₄ em hidrotalcitas pelo método *in situ*. A remoção máxima alcançada de metoxicloro foi de 57,54% após o tempo de degradação de 120 minutos.

Tang e Liu (2016), sintetizaram hidróxidos duplos lamelares em camadas imobilizados com tetrasulfato ftalocianina de ferro (FePcS-LDH) como catalisadores heterogêneos para a degradação do corante azul de metileno no processo de foto-Fenton. Sob as condições ótimas, as eficiências de descoloração do azul de metileno e de remoção do carbono orgânico total foram de 99,80% e 76,50%, respectivamente, observando-se que a atividade fotocatalítica do catalisador obtido foi basicamente mantida após três ciclos.

Miranda *et al.* (2015), como já mencionado anteriormente, sintetizaram dois catalisadores, HT/TiO₂/Fe e HT-DS/TiO₂/Fe, modificados com o surfactante aniónico dodecilsulfato de sódio (DS) para a degradação fotocatalítica da solução de 24 mg.L⁻¹ do corante MB. O catalisador com o surfactante apresentou alta atividade catalítica, removendo 96% da cor e 61% do carbono total da solução do corante após 120 minutos.

No trabalho de Huang *et al.* (2013), complexos de ferro em hidróxidos duplos lamelares (LDH) em camadas de MgAl como catalisadores heterogêneos foram utilizados na degradação de azul de metileno (MB) pelo processo de foto-Fenton heterogêneo. Os compósitos obtidos exibiram uma alta atividade fotocatalítica em uma faixa de pH de 4,0 a 6,0 com o cátion de Fe³⁺ dissolvido em baixa concentração. Assim, os complexos de Fe intercalados em LDHs servem como catalisadores heterogêneos em processo foto-Fenton para a oxidação de poluentes orgânicos em uma faixa de pH relativamente ampla.

2.7.1 Hidróxidos duplos lamelares

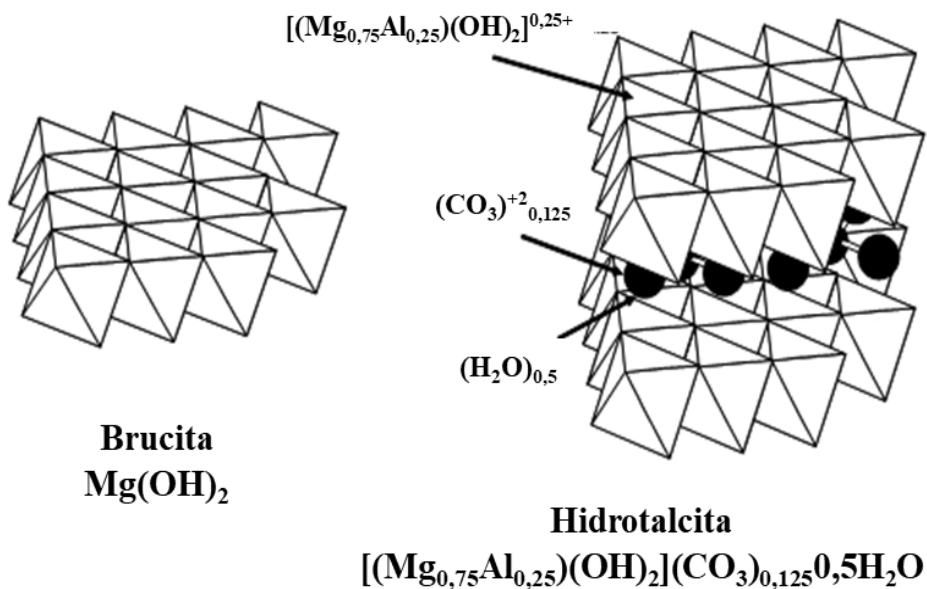
Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são minerais da família das argilas aniónicas encontradas na natureza ou até mesmo sintetizadas em laboratórios a um baixo custo. São

conhecidos também por hidrotalcita, que é uma argila aniónica com ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio de fórmula exata $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (CAVANI, TRIFIRÒ E VACCARI, 1991; VACCARI, 1999).

2.7.1.1 Estrutura e composição

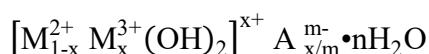
Para compreender melhor a estrutura desses compostos, é preciso partir da estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras, os cátions Mg^{2+} estão localizados no centro de octaedros e os ânions OH^- nos vértices, assim é formada a estrutura como apresentado na Figura 7 abaixo (SERWICKA e BAHRANOWSKI, 2004).

Figura 7 - Relação entre a estrutura esquemática da brucita ($Mg(OH)_2$) e da hidrotalcita



Fonte: Adaptado de SERWICKA e BAHRANOWSKI, 2004.

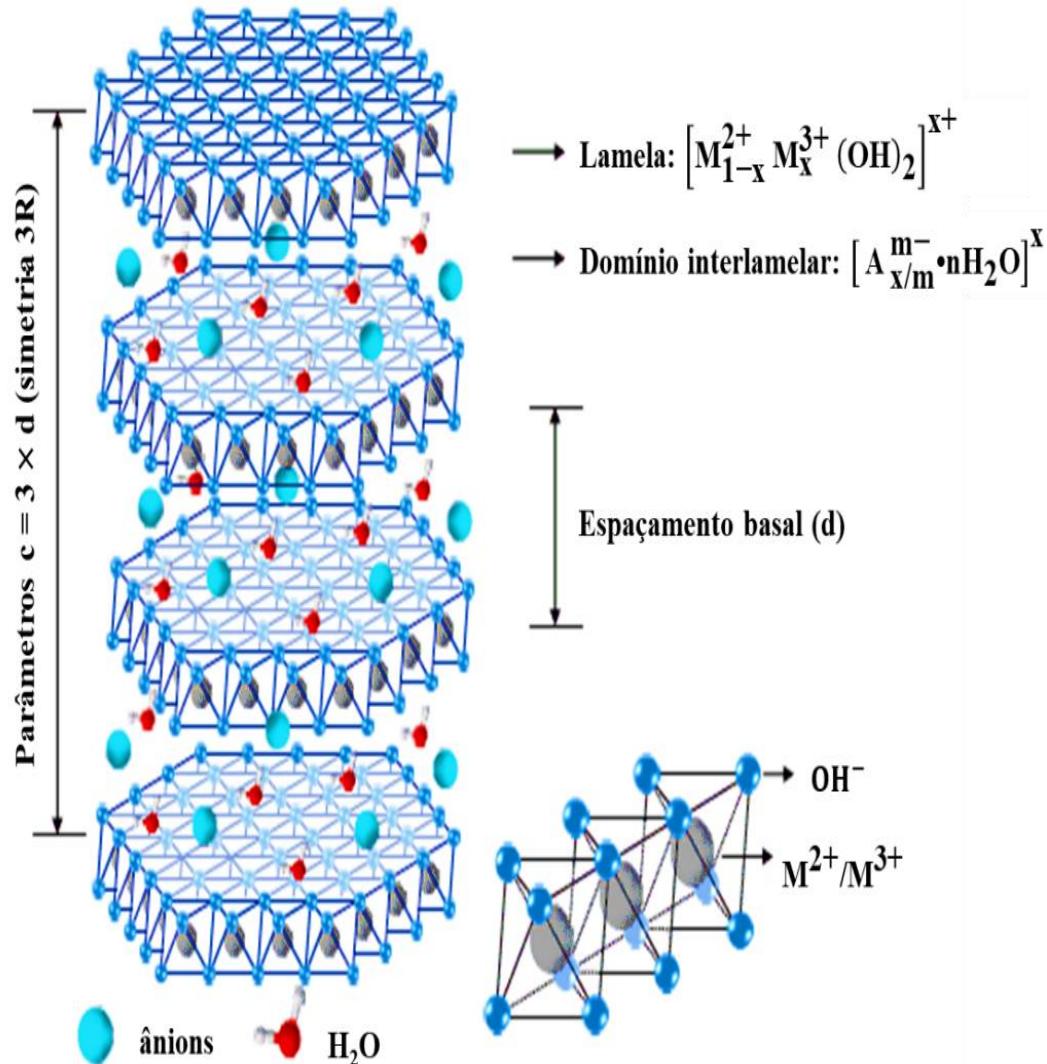
As hidrotalcitas são compostos de ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, a mais conhecida. Porém, esses cátions podem ser trocados e agora chamados de tipo de hidrotalcita que são representadas pela fórmula geral:



em que: M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} representa um cátion metálico trivalente, A^{m-} um ânion intercalado com carga m^- , x é a razão atômica de metal trivalente para total de metais; n é o número de mols de água.

E esquematicamente como apresentado na Figura 8 (CAVANI *et al.*, 1991).

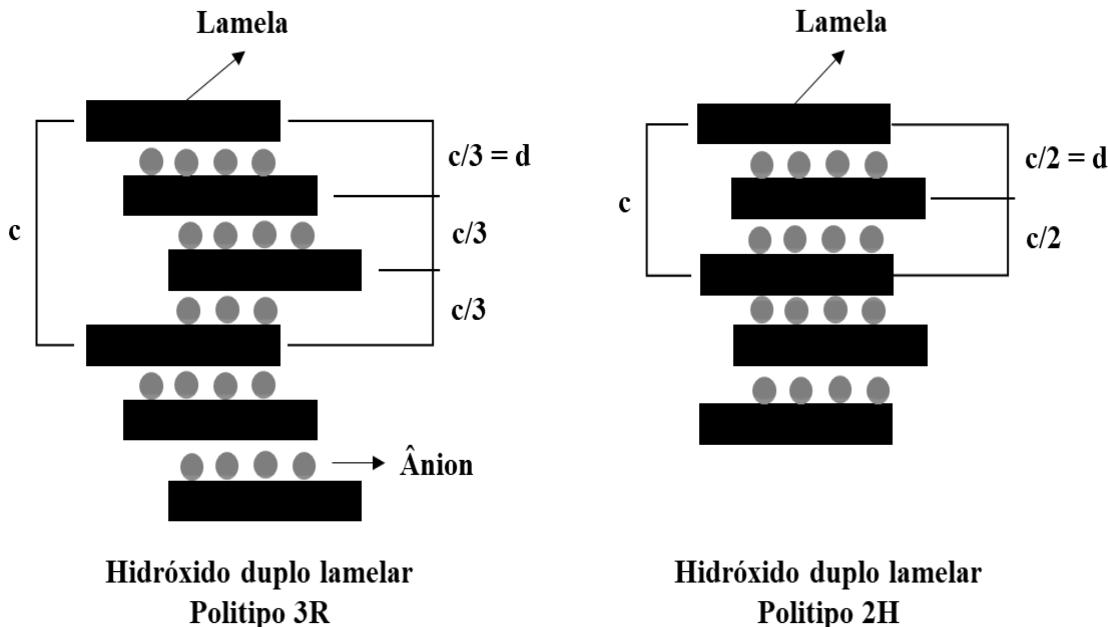
Figura 8 - Estrutura esquemática de hidróxidos duplos lamelares



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

Pelo sistema cristalino, os HDLs são classificados em dois tipos, diferenciando na sequência de empilhamento das lamelas. Quando o parâmetro “c” da célula hexagonal é igual a três vezes o espaçamento basal denomina-se sistema romboédrico (3R) e quando “c” é igual a duas vezes o espaçamento basal, sistema hexagonal (2H). A Figura 9 ilustra a diferença entre os polítipos 3R e 2H (CREPALDI e VALIM, 1998; EVANS e SLADE, 2006).

Figura 9 - Representação dos politipos para hidróxidos duplos lamelares



Fonte: Adaptado de CREPALDI e VALIM, 1998.

2.7.1.2 Cátions metálicos

Vários cátions metálicos podem formar um HDL, desde que o valor do raio iônico esteja perto do valor do raio de Mg^{2+} e Al^{3+} para cátions di e trivalentes, respectivamente. Na Tabela 12 relata-se os raios iônicos de alguns cátions divalentes e trivalentes. Os cátions divalentes mais utilizados são: Mg^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} ; já os trivalentes são: Al^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , Ni^{+3} , Co^{+3} , Sc^{+3} e Ga^{+3} . A razão entre os cátions di e trivalentes é de suma importância pois determina a densidade de carga na lamela do hidróxido duplo, tendo influência nas propriedades do material. Essa razão pode variar de 1 a 8, o que significa que a faixa de x será de $0,14 < x < 0,5$ (CREPALDI e VALIM, 1998, VACCARI, 1999).

Tabela 12 - Raio iônico de alguns cátions

| Cátion M(II) | Mg | Cu | Ni | Co | Zn | Fe | Mn |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Raio iônico (Å) | 0,65 | 0,69 | 0,72 | 0,74 | 0,74 | 0,76 | 0,80 |
| Cátion M(III) | Al | Ga | Ni | Co | Fe | Mn | Sc |
| Raio iônico (Å) | 0,50 | 0,62 | 0,62 | 0,63 | 0,64 | 0,66 | 0,74 |

Fonte: Adaptado de CAVANI *et al.*, 1991.

Para formar um HDL, não precisa necessariamente apenas dois cátions metálicos, pode-se formar como cátion divalente uma mistura de dois cátions divalentes. Várias combinações podem ser feitas através da fórmula geral $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, sendo que algumas já realizadas estão dispostas na Tabela 13 (CAVANI *et al.*, 1991; CREPALDI e VALIM, 1998).

Tabela 13 - Combinações de cátions que produziram HDLs

| Cátions | | Trivalente | | | | | | |
|-----------|----|------------|----|----|----|----|----|----|
| | | Al | Fe | Cr | Co | Mn | Ni | Sc |
| Divalente | Mg | x | x | x | | | | x |
| | Ni | x | x | x | x | | x | |
| | Zn | x | | x | | | | |
| | Cu | x | | x | | | | |
| | Co | x | | | x | | | |
| | Mn | x | | | | x | | x |
| | Fe | x | x | | | | | |
| | Ca | x | | | | | | |

Fonte: Adaptado de CREPALDI e VALIM, 1998.

Desta forma, para prever se um dado par de cátions pode formar um HDL é importante observar quatro aspectos:

- Diferença entre os raios iônicos dos cátions;
- Número de coordenação;
- Tamanho da esfera de coordenação;
- Energia de retículo.

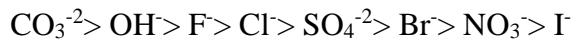
Provavelmente, os cátions com raios iônicos muito distintos não formem HDL e sim hidróxidos simples. Assim, para formar o HDL, o número de coordenação dos cátions precisa ser o mesmo como também os tamanhos dos cátions mais as hidroxilas, onde esses tamanhos são influenciados pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Como também as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions necessitam ser próximas (CREPALDI e VALIM, 1998).

2.7.1.3 Ânions

Várias espécies aniônicas podem compensar a carga positiva da lamela. A mais utilizada é o carbonato pois quando é utilizado outro ânion, acaba também sendo contaminado com CO₂ presente nas soluções aquosas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Várias espécies aniônicas são descritas na literatura, destacando-se:

- a. Ânions complexos: [Fe(CN)₆]⁻⁴, [NiCl₄]⁻²;
- b. Ânions orgânicos: alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas;
- c. Haletos: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻;
- d. Oxo-ânions: CO₃⁻², NO₃⁻, SO₄⁻², CrO₄⁻²;
- e. Polioxo-metalatos: V₁₀O₂₈⁻⁶, Mo₇O₂₄⁻⁶.

É importante observar a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, pois quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL será formado. Assim há uma classificação dos ânions em ordem de estabilização da estrutura lamelar (MIYATA, 1983; CREPALDI e VALIM, 1998):

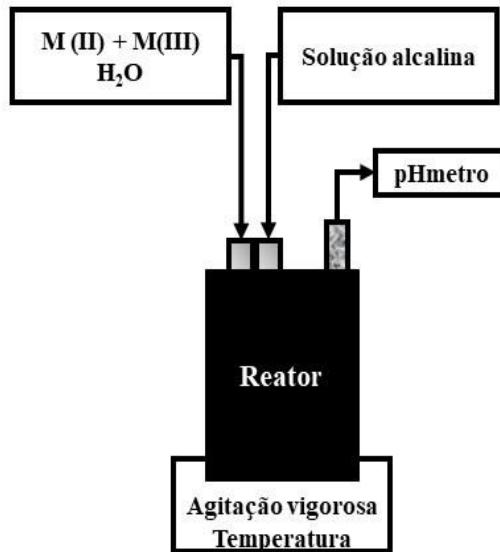


2.7.1.4 Métodos de síntese

Existem vários métodos de síntese para preparação de hidróxidos duplos lamelares, como exemplo, método de coprecipitação, método do sal-óxido, método hidrotérmico e etc., porém o mais utilizado é o método de coprecipitação. Este método pode ser empregado de duas formas: coprecipitação em pH constante ou coprecipitação em pH variável (CREPALDI e VALIM, 1998).

O método de coprecipitação em pH constante constitui-se da adição simultânea e lenta das soluções aquosas de sais de metal di e trivalentes e da solução aquosa alcalina, composta pelo ânion e o hidróxido em um bêquer contendo água ionizada, com a presença de um pHmetro, conforme esquema da Figura 10 (SIKANDER *et al.*, 2017).

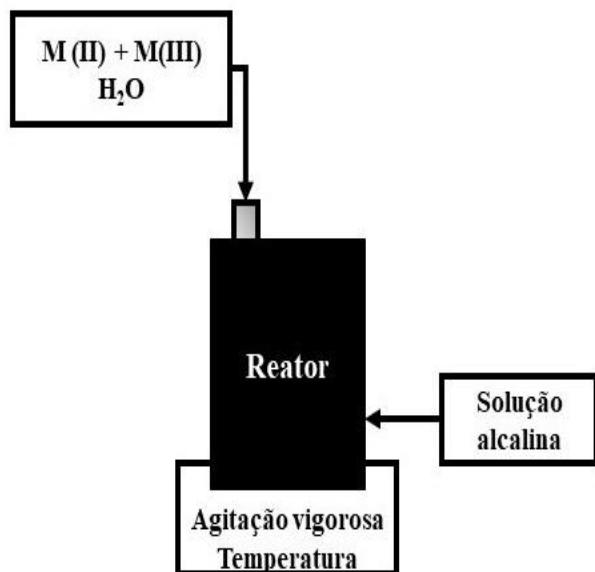
Figura 10 - Esquema do método de coprecipitação em pH constante



Fonte: A Autora, 2018.

Já o método de coprecipitação em pH variável consiste na solução aquosa de sais dos cátions di e trivalentes sendo adicionada na solução aquosa contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado, mostrado também no esquema abaixo (Figura 11) (CREPALDI e VALIM, 1998).

Figura 11 - Esquema do método de coprecipitação em pH variável



Fonte: A Autora, 2018.

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental iniciou-se com o trabalho de Ronald A. Fisher na Inglaterra, no século XX, fornecendo métodos para avaliar os resultados dos experimentos com amostras pequenas e percebendo que se existissem falhas em como os experimentos eram

realizados, a análise dos resultados poderia ser afetada (PULIDO e SALAZAR, 2012). Na maioria dos experimentos há o estudo de diversas variáveis ao mesmo tempo e estas são prejudicadas por vários fatores experimentais. Assim, os planejamentos são utilizados para ajudar a pesquisa a extrair do sistema um estudo com máxima informação útil possível, antes de qualquer experimento, para fazer um número mínimo de experimentos de forma bem econômica (BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2010).

De acordo com Pulido e Salazar (2012), para um estudo experimental ser bem-sucedido, é necessário realizar várias etapas descritas abaixo:

- a. Compreender e delimitar o problema ou objeto de estudo;
- b. Decidir a(s) variável(s) que será medida em cada ponto do experimento e verificar se vai medir de maneira confiável;
- c. Determinar quais os fatores devem ser estudados, de acordo com a suposta influência que tem no resultado e assim selecionar os níveis de cada fator;
- d. Planejar e organizar o experimento;
- e. Realizar o experimento.

Qualquer experimento está ligado ao planejamento experimental e a análise estatística dos dados. Existem três princípios básicos para um planejamento experimental, são eles: aleatorização, realização de réplicas e blocagem (MONTGOMERY, 2004; PULIDO e SALAZAR, 2012).

- a. Aleatorização: baseia-se em realizar experimentos de modo aleatório. É uma maneira de assegurar que as pequenas diferenças provocadas pelos materiais, equipamentos e todos os fatores não controlados se comportem de forma homogênea em todos os experimentos.
- b. Réplicas: é a repetição de um mesmo experimento, ou seja, com as mesmas combinações de fatores. Essa repetição permite diferenciar melhor que parte dos dados se deve ao erro aleatório e quais os fatores.
- c. Blocagem: é uma técnica de planejamento que é utilizada para melhorar a precisão das comparações feitas entre os fatores de interesse, anulando ou bloqueando todos os fatores que podem afetar a resposta observada.

Com o desejo de mostrar como as hipóteses, já pré-estabelecidas, serão verificadas utiliza-se métodos de análise estatística que estão sujeitos às observações que foram obtidas (PERES, MADRUGA E TAVARES, 2000).

2.8.1 Planejamento Fatorial

O objetivo do planejamento fatorial é estudar o efeito de vários fatores sobre uma ou diversas respostas, quando se tem o mesmo interesse sobre todos os fatores (MONTGOMERY, 2004). Para fazer um planejamento fatorial completo, precisa-se realizar experimentos em todas as combinações possíveis dos níveis de fatores. Esses experimentos, cada um deles, é considerado um ensaio experimental. Em cada ensaio ou réplica completa do experimento, é analisada todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores (BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2010). Esses fatores podem ser do tipo quantitativo (temperatura, umidade, velocidade, pressão...) ou do tipo qualitativo (máquinas, tipo do material, operador...).

O estudo através do planejamento fatorial apresenta algumas vantagens:

- a. Proporciona o estudo do efeito individual e de interação dos diversos fatores;
- b. Se desejar um planejamento mais completo, pode-se aumentar. É útil aumentar o planejamento se o comportamento da resposta não é linear aos fatores controlados, por exemplo.
- c. Pode correr frações em planejamentos fatoriais, que são de grande utilidade nas primeiras etapas da análise que envolve muitos fatores;
- d. Os experimentos fatoriais permitem a estimativa dos efeitos de um fator com diversos níveis dos fatores restantes, concluindo que são válidas para várias condições experimentais.

2.8.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A metodologia de superfície de resposta é a estratégia experimental e de análise que permite solucionar o problema de encontrar as condições ótimas de operação de um processo, ou seja, é dizer aquelas que dão por resultado “valores ótimos” de uma ou várias características de qualidade do produto (MONTGOMERY, 2004). Com o intuito de chegar nessa região ótima, a metodologia de superfície de resposta apresenta duas etapas diferentes: modelagem e deslocamento. Na modelagem, os modelos simples são ajustados a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. E o deslocamento, acontece sempre na máxima inclinação de um

determinado modelo, que é onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2010).

De acordo com Pulido e Salazar (2012), a MSR exige em três aspectos: planejamento, modelo e técnica de otimização. O planejamento é o experimento apropriado baseado no conhecimento acerca do possível alcance ao ponto ótimo e o modelo de regressão para ajustar. O modelo é a equação matemática que relaciona a variável de resposta com os fatores estudados no planejamento. E, por fim, a técnica de otimização que é a técnica matemática que serve para extrair a informação sobre o ponto ótimo que o modelo ajustado tem.

2.8.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

O delineamento composto central é um tipo de delineamento de característica simétrica, de segunda ordem e que apresenta um ou mais pontos centrais e os pontos axiais, com o intuito de reduzir a quantidade de ensaios, obtendo assim o erro mínimo nos experimentos (MATEUS, BARBIN E CONAGIN, 2001; TEODOSIO, 2015).

O planejamento composto central é formado por três partes: fatorial (ou cúbica), axial (ou em estrela) e o ponto central. Para ser realizado precisa-se definir como serão essas três partes. Sendo os pontos cúbicos idênticos aos de um planejamento fatorial de dois níveis. Quando a variância da estimativa do planejamento só depender da distância em relação ao ponto central, e a precisão da resposta for a mesma em todos os pontos situados numa esfera com o centro do planejamento, o planejamento composto central é definido como rotacional. Uma das vantagens desse delineamento é que a rotabilidade do planejamento pode ser destruída se precisar fazer transformações das variáveis usando diferentes escalas. A outra é que, por eles serem formados de três partes distintas, de acordo com a necessidade, podem ser construídos sequencialmente (BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais, equipamentos e a metodologia (composta pela definição dos procedimentos experimentais das sínteses dos catalisadores, caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos) utilizados na realização deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados nos experimentos estão dispostos na Tabela A1, no Apêndice A. Nos procedimentos experimentais e nas caracterizações foram usados os seguintes equipamentos:

- a. Agitador magnético com aquecimento (Marca IKA);
- b. Agitador mecânico (Marca IKA);
- c. Analisador Superficial de Área Específica ASAP 2020 (Marca Micromeritic);
- d. Balança analítica AY220 (Marca Shimadzu);
- e. Caixa de reação fotocatalítica;
- f. Difratômetro XRD 6000 (Marca Shimadzu);
- g. Espectrofômetro UV-visível 50 Bio (Varian Cary);
- h. Espectrofômetro FTIR Tensor 27 (Bruker);
- i. Medidor de pH (Marca Tecnal);
- j. Mufla 7000(EDG Equipamentos);
- k. Sistema de análise multipropósito – SAMP3 (Marca Termolab Equipamentos Ltda);
- l. Termobalança DTG-60H (Marca Shimadzu);
- m. Termômetro digital (Marca Incoterm 6132).

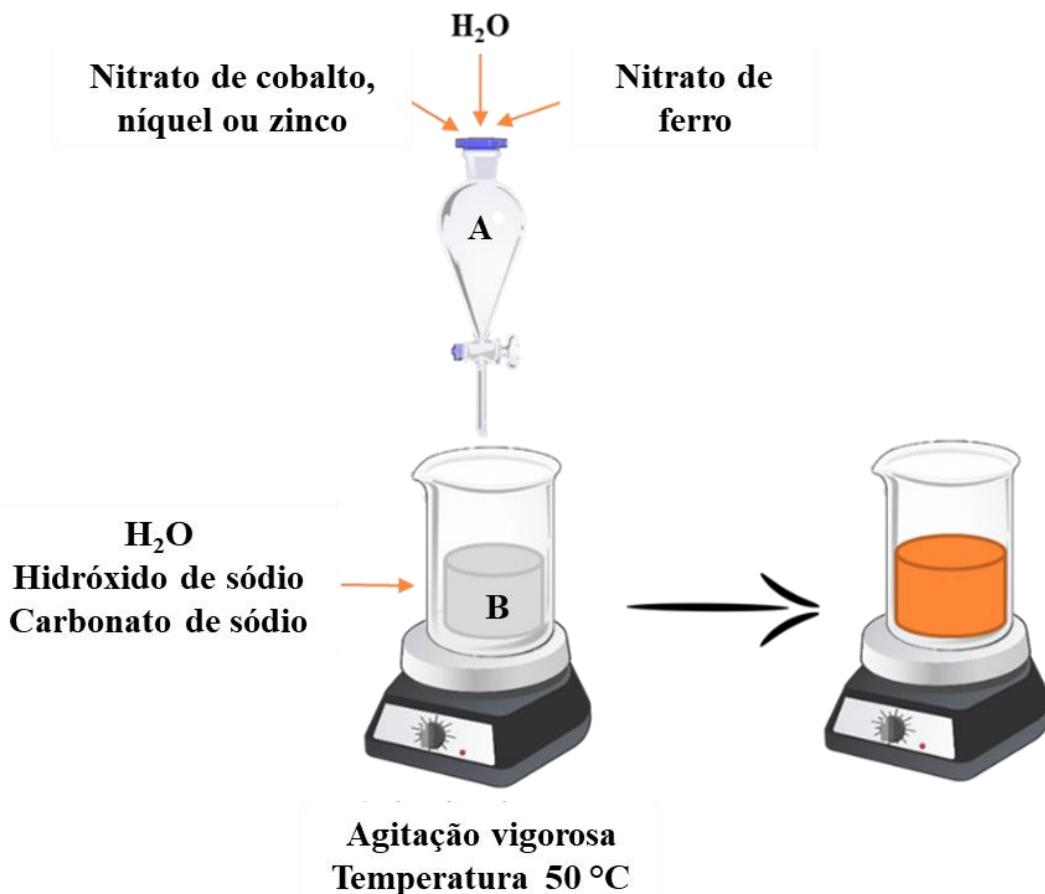
3.2 SÍNTSE DE CATALISADORES

Neste trabalho foram preparados óxidos mistos precursores do tipo hidrotalcita contendo ferro utilizando o método de coprecipitação com pH variável, seguindo o procedimento utilizado por OLIVEIRA (2009) modificando apenas a etapa de envelhecimento. Partindo da fórmula geral $(M^{+2})_{1-x}(M^{+3})_x(OH)_2(A)_{x/2} \cdot mH_2O$ com $M^{+2} = Co$, Ni ou Zn , $M^{+3} = Fe$, $A = CO_3^{2-}$ e $x = 0,5$.

Dissolveu-se em 200mL de água destilada, nitrato de cobalto (ou nitrato de níquel ou nitrato de zinco) e nitrato de ferro III, denominada solução A. Foi preparada uma outra

solução contendo carbonato de sódio e hidróxido de sódio em 200mL de água destilada, denominada solução B. A solução A foi adicionada gota a gota a solução B à temperatura de 50 °C sob agitação vigorosa, usando um funil de separação (sistema exibido na Figura 12). As quantidades dos precursores utilizados encontram-se no Apêndice B.

Figura 12 - Sistema de preparação dos catalisadores com $M^{2+} = \text{Co, Ni ou Zn}$



Fonte: A Autora, 2018.

A agitação foi realizada até que toda a solução A fosse adicionada e permaneceu, após o término da adição, ainda sob agitação durante 4h e à temperatura de 50 °C. Após esse tempo, desligou-se o aquecimento e iniciou-se a etapa de envelhecimento, sob agitação por 18h. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água destilada até o pH da solução ser neutro. Finalizando, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por aproximadamente 24h. As hidrotalcitas foram calcinadas usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , até 400 °C e permanecendo por 3h nesta temperatura para a remoção do material volátil da estrutura do precursor.

Foram preparados três catalisadores. Depois de preparados, os catalisadores foram catalogados com as seguintes nomenclaturas:

- a. Catalisador 1 – HTCoFe_x05;
- b. Catalisador 2 – HTNiFe_x05;
- c. Catalisador 3 – HTZnFe_x05.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os materiais preparados foram caracterizados com a finalidade de identificar a fase cristalina do material, estudar a variação de massa em função da temperatura, analisar as propriedades texturais dos materiais e quantificação da densidade de sítios básicos e ácidos dos catalisadores. Sendo assim foram efetuadas as seguintes análises: Difração de raios X, Análises termogravimétricas, Adsorção de Nitrogênio à -196 °C e Dessorção termoprogramada de CO₂ e NH₃.

3.3.1 Difração de raios X

Difração de raios X é o método mais utilizado para a identificação da estrutura cristalina e identificação de fases contaminantes. Neste método, a amostra é composta pelo número de cristais com orientação aleatória, existindo certo número de cristais que estão em posição para que a família de planos hkl (índices de Miller) cumpra a Lei de Bragg (Equação 11), para um dado ângulo de incidência θ (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (11)$$

sendo, n o número inteiro de comprimento de onda, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os planos inter-reticulares e θ o ângulo de Bragg.

O diâmetro médio do cristalito para o plano hkl foi determinado através da equação de Scherrer (Equação 12):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (12)$$

em que, K é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (que assumem, normalmente, valores de 0,9-1,0), λ o comprimento de onda da radiação incidente, β largura a meia altura do pico e θ o ângulo de Bragg.

A família de plano hkl é usada para calcular os parâmetros de célula a e c , através das equações seguintes (Equações 13 e 14), que servem para dâ a dimensão da célula unitária:

$$a = 2 \times d(110) \quad (13)$$

$$c = 3 \times d(003) \quad (14)$$

Os padrões de difração de Raios-X foram analisados por um difratômetro Modelo XRD-6000 fabricado pela Shimadzu com radiação CuK α ($\lambda=0,15418\text{nm}$), filtro Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 5 e 70 graus com velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de 0,02 graus. Foi utilizada a base de dados de estrutura cristalina *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) para identificar as fases presentes nos materiais.

Esta análise foi feita no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) situado na Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

3.3.2 Análises termogravimétricas

Com o objetivo de estabelecer a faixa de temperatura na qual dá o início ao processo de decomposição ou mudança cristalina do catalisador, a análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada. As curvas de variação de massa em função da temperatura, mostradas com a análise termogravimétrica, relatam a estabilidade térmica da amostra apresentando o caminho das alterações que pode ocorrer nas substâncias devido ao aquecimento (IONASHIRO, 2005).

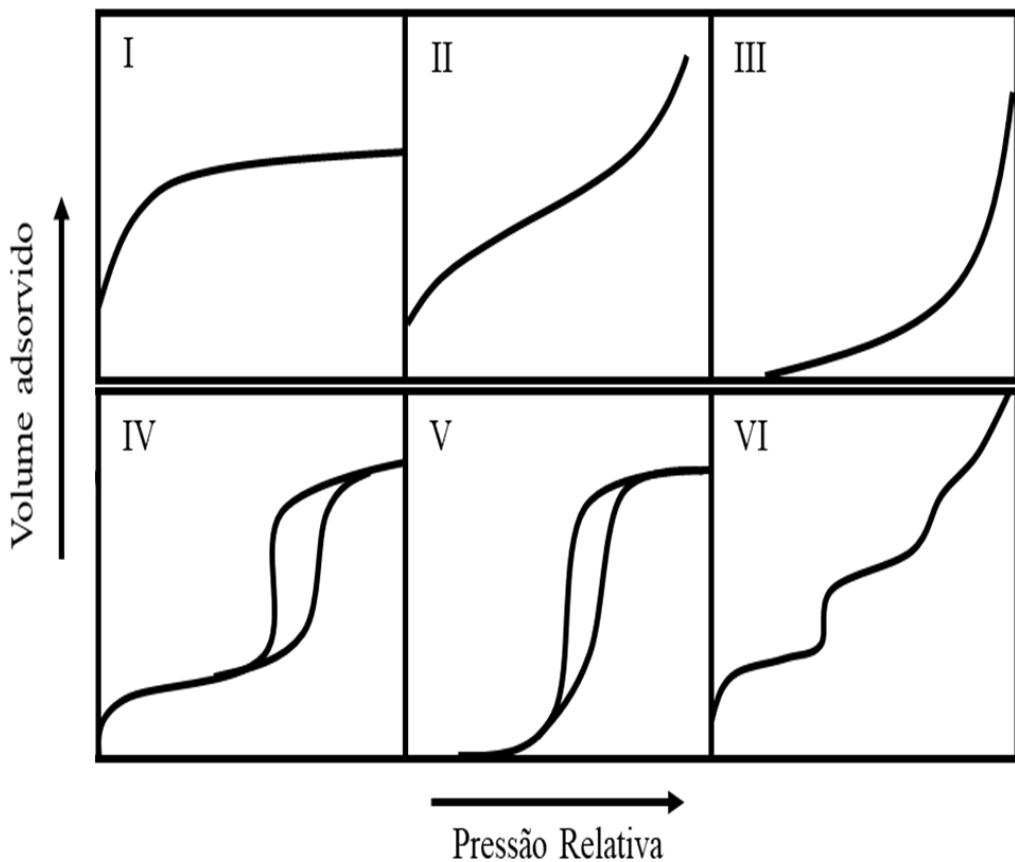
Para as análises termogravimétricas foram usados cerca de 10 mg de amostra, sendo dispostas em cadinho de platina. Realizadas através de uma termobalança DTG-60H da Shimadzu, com a taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 900°C , em atmosfera dinâmica de Ar com vazão de $30\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Análise feita no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) situado na Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

3.3.3 Adsorção de Nitrogênio a -196°C

As áreas específicas e o volume de poros dos materiais foram analisados através das medições de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os poros podem ser classificados de acordo com seu tamanho. Macroporoso: largura superior a 50nm; Mesoporoso: larguras entre 2nm e 50nm; Microporoso: largura inferior a 2nm. Sendo esses limites arbitrários, já que os mecanismos de enchimento dos poros dependem da forma do poro e são influenciados pelas propriedades das interações adsorvente (SING *et al.*, 1985).

A União internacional de química pura e aplicada (IUPAC) sugere principais isotermas de adsorção para comparação com o formato de isotermas de adsorção e dessorção dos materiais analisados, conforme visto na Figura 13, abaixo.

Figura 13 - Tipo de isotermas de adsorção física



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.*, 2015

As isotermas de adsorção de N₂ a -196 °C foram realizadas pelo Analisador Superficial de Área Específica ASAP 2020, fabricado pela Micromeritic, empregando o isoterma BET (BRUNAUER, EMMETT, & TELLER, 1938) para calcular as áreas específicas e o isoterma de BJH (BARRETT, JOYNER, & HALEND, 1951) para o volume dos poros. Antes disto, as amostras foram degaseificadas por 12 horas, sob vácuo a 350 °C, para remoção de qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. Esta análise foi feita no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) situado na Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

3.3.4 Dessorção termoprogramada de CO₂ e NH₃

As análises de temperatura programada de dessorção (TPD) foram realizadas tanto de CO₂ como de NH₃ com a finalidade de quantificar os sítios básicos e ácidos, respectivamente. Foi utilizado o equipamento sistema analítico multipropósito (SAMP3) com detector de condutividade térmica, fabricado pela Termolab Equipamentos Ltda.

Em um tubo de quartzo foi colocado aproximadamente 100 mg HTCoFe_x05 e submetido a um pré-tratamento a 400 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL.min⁻¹. Posteriormente, para garantir completa saturação de todos os centros básicos/ácidos, a temperatura foi reduzida a 100 °C e submetida a corrente de CO₂/NH₃ por 40 min. Finalizando o processo, removeu-se as moléculas de CO₂/NH₃ fisiossilvidas por 60 min a 100 °C na dessorção com CO₂ e a temperatura ambiente na dessorção de NH₃, em vazão de hélio 30 mL.min⁻¹. Para a obtenção dos termogramas, aqueceu-se de 100 a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de hélio de 30 mL.min⁻¹. O mesmo processo foi efetuado para os demais catalisadores.

Estas análises foram feitas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) situado na Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

3.3.5 Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier

Com o intuito de observar a presença dos grupos funcionais nos catalisadores sintetizados, foi realizada a espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A FTIR é devida à interação da radiação com a matéria, que ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente (FORATO *et al.*, 2010).

Os espectros foram obtidos empregando o espectrofotômetro FTIR Tensor 27 ATR, fabricado pela Brunker, na faixa de comprimentos de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, por meio de 30 varreduras por amostra. O espectrofotômetro de FTIR utilizado é do Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim) situado na Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De modo a determinar a influência das concentrações iniciais dos catalisadores e peróxido de hidrogênio, foi realizado um planejamento fatorial 2² com ponto central em triplicata, com os tempos de degradação de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. No planejamento,

os níveis para cada catalisador foram de acordo com testes preliminares realizados no laboratório, conforme apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Níveis utilizados no planejamento fatorial 2²

| Catalisador | Variável | Nível (-) | Nível (0) | Nível (+) |
|-------------|--|-----------|-----------|-----------|
| HTCoFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 6,5 | 9,25 | 12,0 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 0,6 | 1,2 | 1,8 |
| HTNiFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 3,0 | 6,5 | 10,0 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 1,8 | 2,6 | 3,4 |
| HTZnFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 3,0 | 7,50 | 12,0 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 0,25 | 1,125 | 2,0 |

Fonte: A Autora, 2018.

Na Tabela 15 estão os 11 experimentos, para cada catalisador, gerados através do *software* Statistica 8 para indicar a melhor condição de degradação do substrato em estudo.

Tabela 15 - Combinação de experimentos gerados com duas variáveis e em três níveis codificados

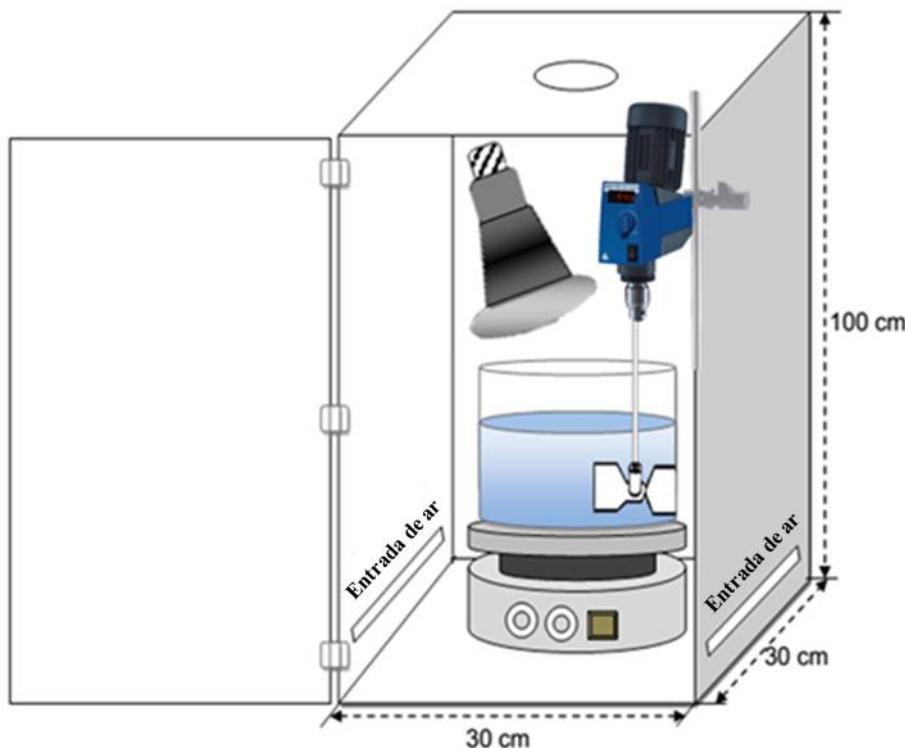
| Experimento | [H ₂ O ₂] | [Catalisador] |
|-------------|----------------------------------|---------------|
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | +1 |
| 3 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 |
| 5 | -1 | -1 |
| 6 | -1 | +1 |
| 7 | +1 | -1 |
| 8 | +1 | +1 |
| 9 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 |

Fonte: A Autora, 2018.

3.5 TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Iniciou-se o teste preparando 2 L de uma solução de 50 mg.L⁻¹ de corante RB5. Com 150 mL dessa solução, começou-se a etapa de adsorção do efluente nos três tipos de catalisador sob agitação sem luz por 15 min. Com o intuito de extrair o carbonato que são removedores de radicais hidroxilas, o pH foi ajustado a 3 com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1M e/ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,5M (sendo medido através de um pHmetro previamente calibrado). Em seguida, a degradação continuou numa caixa de reação photocatalítica utilizando um reator em batelada de 300 mL e lâmpada Sun Light 300W com UVA entre 315 e 400 nm do fabricante Osram, com espectro similar ao solar (Figura 14), com adição de H₂O₂.

Figura 14 - Esquema do sistema reacional



Fonte: A Autora, 2018.

Foram coletadas alíquotas de 2 mL do material degradado após 5, 15, 30, 45 e 60 minutos, colocando em um frasco âmbar já com a solução inibidora de 0,1 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Após a coleta foi utilizado um sistema de filtração a vácuo da solução teste para a retirada do catalisador em suspensão e enviou para análise.

3.5.1 Espectrofotometria UV-vis

A concentração de corante foi determinada pela medição da absorvância das soluções tratadas (utilizou-se a água destilada como branco analítico) e foram feitas no comprimento de onda determinado por meio de varredura da solução.

O espectrofotômetro UV-visível 50 Bio, fabricado pela Varian Cary, utilizado, encontra-se no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) situado na Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

As análises foram feitas em triplicata.

3.5.2 Reuso do catalisador

Para a avaliação da estabilidade química do catalisador foram feitos testes de reuso. Ao finalizar o primeiro ciclo de reação, o catalisador foi recuperado por filtração em papel de filtro analítico e lavado diversas vezes com água destilada com a finalidade de remover a máxima quantidade da matéria orgânica remanescente. Posteriormente, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C por 24h. Os próximos ciclos foram realizados sob as mesmas condições de reação inicial.

3.6 TESTE DE TOXICIDADE

Com a necessidade de avaliar os efeitos toxicológicos das substâncias presentes no efluente tratado, o teste de toxicidade foi feito através da exposição de um organismo, neste caso, foram utilizadas sementes de alface (*Lactuca Sativa*) por oferecer vantagens como fácil manipulação e sensibilidade ao estresse ambiente (SOBRERO e RONCO, 2004).

Iniciou-se o teste com a preparação das soluções. As concentrações de cada efluente tratado utilizadas no teste foram 6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100%. Para o controle positivo foram utilizadas soluções de Zn, feitas através de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), com concentrações de zinco de 0,5; 1,5; 2,5; 5,0 e 10,0 $mg \cdot L^{-1}$ e para o controle negativo a água destilada. Este experimento foi feito em quintuplicada.

O teste de toxicidade seguiu a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004). Em cada placa de petri de 90 mm foi colocado um papel de filtro qualitativo, identificando-as de acordo com a diluição e amostra correspondente. O papel filtro foi saturado com 2 mL das soluções preparadas, evitando a formação de bolhas de ar. Em seguida, 10 sementes foram colocadas em cada placa de petri, com a pinça e nas posições mostradas na Figura 15 abaixo.

Figura 15 - Posições das sementes colocadas na placa petri



Fonte: A Autora, 2018.

Para não ocorrer a perda de umidade, as placas de petri foram envolvidas com filme plástico e colocadas em local escuro por 120 horas (5 dias) a temperatura de 22 ± 2 °C.

Após o tempo descrito, a porcentagem de germinação das sementes e inibição do crescimento das raízes das plantas foram quantificados, registrado através da inibição do crescimento relativo (ICR), porcentagem de germinação (AG) e índice de germinação (IG). O comprimento da radícula de cada uma das sementes foi medido com o auxílio de uma régua (Figura 16).

Figura 16 - Medição do comprimento da radícula



Fonte: A Autora, 2018.

A inibição do crescimento relativo (ICR), a porcentagem de germinação (AG) e índice de germinação (IG) foram calculados através das equações 15, 16 e 17 (YOUNG *et al.*, 2012) abaixo:

$$ICR (\%) = \frac{L_{germ}}{L_{(0)}} \times 100 \quad (15)$$

$$AG (\%) = \frac{N_{germ}}{N_{(0)}} \times 100 \quad (16)$$

$$IG (\%) = ICR \times AG = \frac{L_{germ}}{L_{(0)}} \times \frac{N_{germ}}{N_{(0)}} \times 100 \quad (17)$$

Sendo L_{germ} o comprimento médio da planta na solução, $L_{(0)}$ o comprimento médio da planta no controle negativo, N_{germ} o número de sementes germinadas na solução, $N_{(0)}$ o número de sementes germinadas no controle negativo.

3.7 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE

O estudo cinético é o estudo das velocidades de reações químicas e dos mecanismos de reação. Neste estudo, a concentração da solução será medida ao longo do tempo para estabelecer uma lei que demonstre a variação da velocidade de acordo com as concentrações e assim, determinar as velocidades específicas de reação (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002).

Para analisar a cinética que ocorre no processo foto-fenton heterogêneo do corante estudado, foi realizada uma corrida operacional com amostragens de 1 minuto entre os 10 minutos iniciais e de 2 minutos depois dos 10 primeiros minutos. Assim, optou-se por investigar dois diferentes modelos cinéticos, sendo eles o de pseudo-primeira ordem e o de Langmuir. Os dados coletados foram ajustados aos modelos sugeridos e foi realizada a verificação da adequação ou não dos mesmos.

Supondo as reações abaixo:



e



Considerando que a etapa 4 não existe:



Assim,

$$\frac{d[R \cdot S]}{dt} = k_1[R]^n[S] - k_2[R \cdot S] - k_3[R \cdot S] \quad (21)$$

$$\frac{d[R \cdot S]}{dt} = k_1[R]^n[S] - (k_2 + k_3)[R \cdot S] \quad (22)$$

No estado estacionário,

$$\frac{d[R \cdot S]}{dt} \cong 0 \quad (23)$$

$$k_1[R]^n[S] = (k_2 + k_3)[R \cdot S] \quad (24)$$

$$[R \cdot S] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [R]^n[S] \quad (25)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1[R]^n[S] + k_2K'[R]^n[S] \quad (26)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = (k_2 + K' - k_1)[R]^n[S] \quad (27)$$

Com $[S] \cong constante$,

$$\frac{d[R]}{dt} = -K[R]^n \quad (28)$$

Sendo a equação do modelo de pseudo primeira ordem.

Para o modelo de Langmuir, temos:

$$r_A = \frac{dq}{dt} = k_{ads}C_A(1 - \theta_A) - k_d\theta_A \quad (29)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C_A\left(1 - \frac{q}{q^{sat}}\right) - k_d \frac{q}{q^{sat}} \quad (30)$$

$$\text{Com } \frac{dq}{dt} = 0 \rightarrow q = q_e; C_A = C_{A,eq}; q_e = (C_0 - C_{A,eq}) \frac{V}{m} \quad (31)$$

Resolvendo a equação de segundo grau, temos:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) + k_2(q_e - q)^2 \quad (32)$$

De acordo com Chen e colaboradores (2017), para a determinação das constantes cinéticas foram usadas as equações abaixo (Tabela 16), relacionada de acordo com o método escolhido.

Tabela 16 - Equações dos modelos cinéticos

| Modelo | Equação |
|-----------------------|---|
| Pseudo primeira ordem | $\frac{d[R]}{dt} = -K[R]^n$ |
| Langmuir | $\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) + k_2(q_e - q)^2$ |

Fonte: Chen *et al.* 2017.

sendo q_e e q_t a capacidade de adsorção de equilíbrio e quantidade adsorvida no tempo t , respectivamente. K , k_1 e k_2 são as constantes da taxa de equilíbrio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos para as sínteses dos catalisadores e os testes de degradação do corante RB5, descritos na seção anterior.

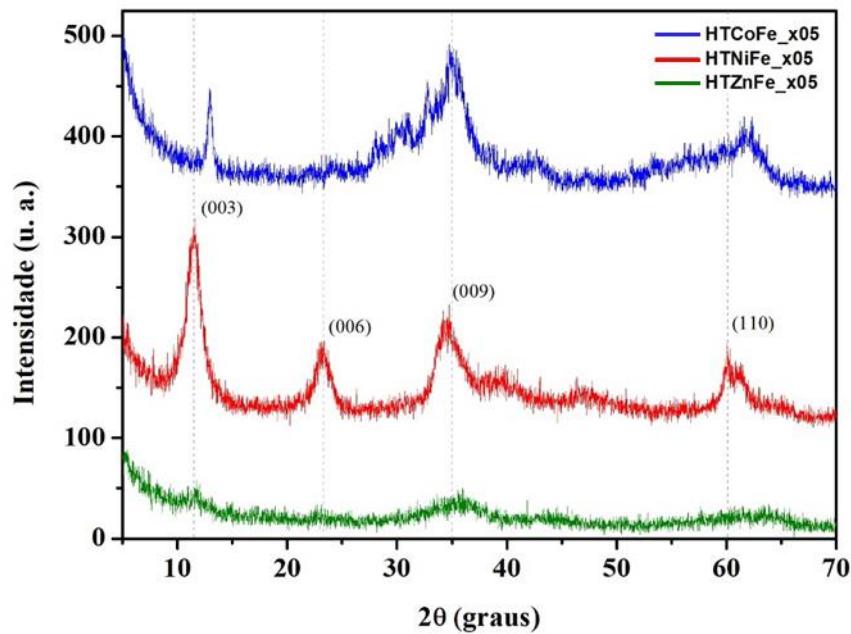
4.1 CATALISADORES

Os catalisadores foram estudados através das caracterizações feitas para cada um, apresentadas detalhadamente a seguir.

4.1.1 Difração de raios X

A estrutura do catalisador hidrotalcita foi confirmada em HTCoFe_x05 e HTNiFe_x05 pela análise de DRX, porém não confirmada em HTZnFe_x05 como mostra na Figura 17. Os picos simétricos representativos da hidrotalcita estão em torno de $2\theta = 11,39; 23,04; 34,75$ e $60,84^\circ$ atribuídos aos planos de cristal basal de (003), (006), (009) e (110), respectivamente como apresentado nos trabalhos de SIKANDER *et al.* (2017) e GARCÉS-POLO *et al.* (2018).

Figura 17 - Difratogramas dos materiais HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

Os valores dos parâmetros de célula unitária, calculados através das Equações 13 e 14, a e c , estão reunidos na Tabela 17. Observa-se que os valores dos parâmetros não variam muito

com a mudança dos metais divalentes (M^{2+}), pois os raios iônicos dos metais também não variam muito ($Co^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ e $Ni^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$) de acordo com CAVANI *et al.* (1991). Como a estrutura da hidrotalcita não foi formada para o catalisador HTZnFe_x05 não é possível calcular o tamanho do cristal e os parâmetros da estrutura.

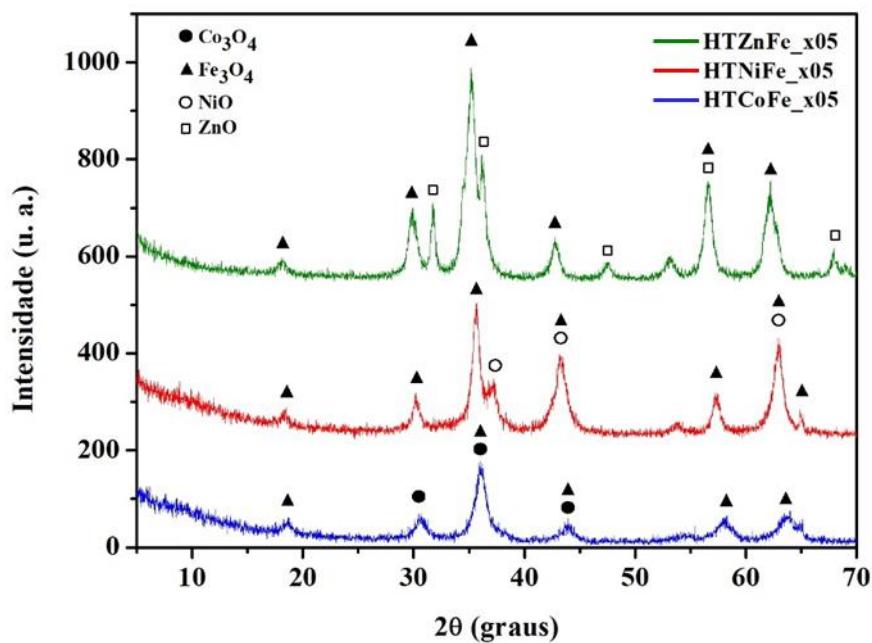
Tabela 17 - Cálculo do parâmetro de rede e plano basal para os catalisadores

| Catalisador | Tamanho do cristal | | | | Parâmetros da estrutura | |
|-------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|---------|
| | d_{003} (Å) | d_{006} (Å) | d_{009} (Å) | d_{110} (Å) | a (Å) | c (Å) |
| HTCoFe_x05 | 7,5441 | 3,8303 | 2,5165 | 1,4996 | 2,9992 | 22,6323 |
| HTNiFe_x05 | 7,6711 | 3,8366 | 2,6101 | 1,5350 | 3,0701 | 23,0134 |
| HTZnFe_x05 | - | - | - | - | - | - |

Fonte: A Autora, 2017.

Após a calcinação dos precursores foram obtidos os catalisadores óxidos mistos desejados. Os difratogramas estão demonstrados na Figura 18.

Figura 18 - Difratogramas dos materiais HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 calcinados



Fonte: A Autora, 2017.

Analizando a Figura 18, observa-se que houve correspondência de picos com as fases dos óxidos Co_3O_4 (ICSD: 24210) em $2\theta = 31, 36$ e 44° , NiO (ICSD: 24014) em $2\theta = 37, 43$ e

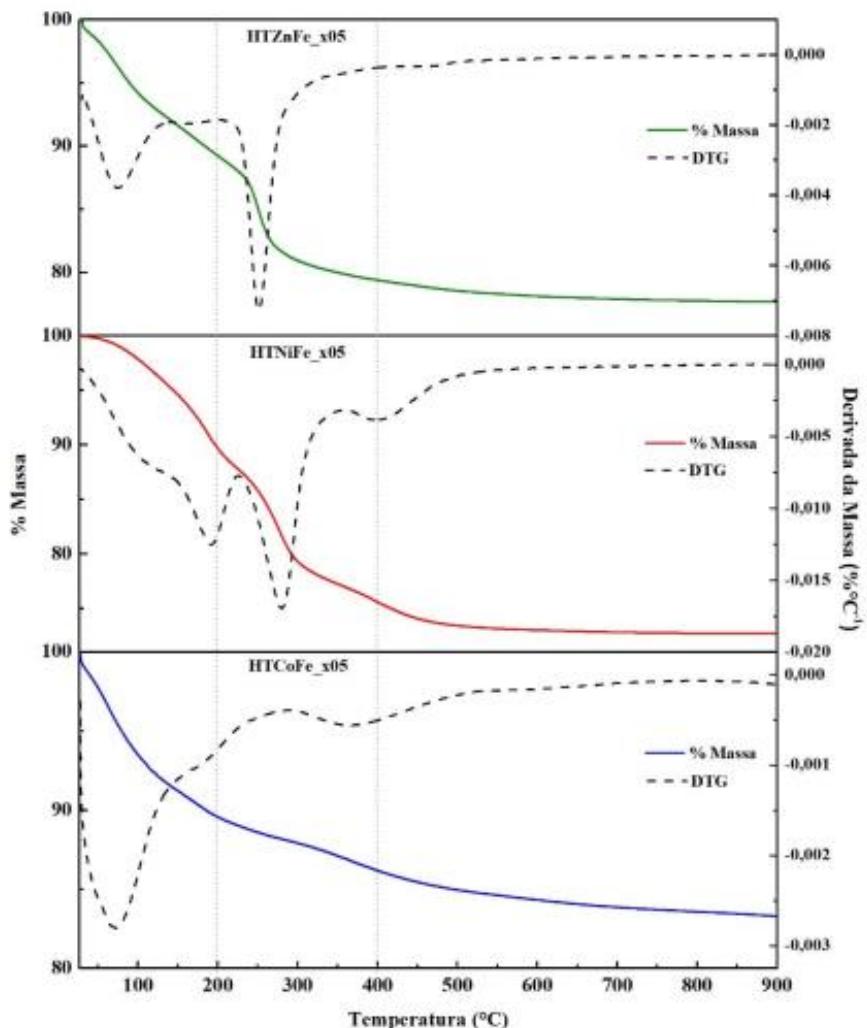
63°, ZnO (ICSD: 26170 em $2\theta = 32, 36, 47, 57$ e 68° e Fe_3O_4 (ICSD: 35000) em $2\theta = 18, 31, 35, 57$ e 63° .

Diante disso, pode-se afirmar que uma combinação de óxidos mistos foi identificada de acordo com os arquivos do ICSD (Anexo A).

4.1.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 19, encontram-se os gráficos da análise termogravimétrica para determinar a temperatura de calcinação e a perda de massa dos catalisadores, submetendo-os a análise térmica de 25 a 900 °C.

Figura 19 - Curvas de TG e DTG de HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

Segundo RÍOS-LEÓN *et al.* (2017), HÁJEK *et at.* (2017), SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.* (2017) e CHOUDHARY E DUMBRE (2011), verifica-se haver, em cada gráfico, três eventos significativos de perda de massa:

- a. O primeiro evento foi em torno de 25 a 200 °C, que está relacionado com a perda de água superficial do catalisador e dessorção da água intermelar;
- b. O segundo, em torno de 200 a 400 °C, está ligada a desidroxilação das camadas do tipo brucita;
- c. O terceiro, em torno de 400 a 900 °C, está ligada a perda do carbonato localizado nas galerias da hidrotalcita.

Observa-se que depois de 400 °C não houve evento significativo de perda de massa, determinando assim como a temperatura de calcinação.

A faixa de transição térmica, as perdas de massa em porcentagem dos eventos significativos e as perdas de massa totais estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados da análise termogravimétrica

| Precursor | Perda de massa (%) | | | Perda de massa total (%) |
|------------|--------------------|------------|------------|--------------------------|
| | 25-200 °C | 200-400 °C | 400-900 °C | |
| HTCoFe_x05 | 10,17 | 3,40 | 2,90 | 16,47 |
| HTNiFe_x05 | 10,31 | 14,09 | 2,89 | 27,29 |
| HTZnFe_x05 | 10,65 | 9,86 | 1,70 | 22,21 |

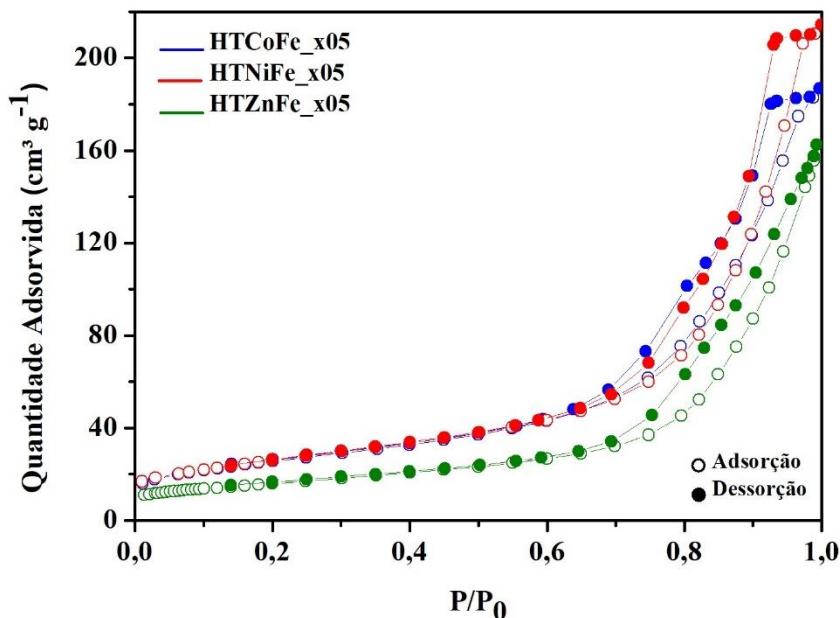
Fonte: A Autora, 2017.

Foi possível notar que as perdas de massa dos catalisadores no primeiro (25-200 °C) e no terceiro (400-900 °C) eventos significativos foram bem próximos. Porém no segundo (200-400 °C) evento há uma diferença entre os três catalisadores.

4.1.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a -196 °C

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 são mostradas na Figura 20.

Figura 20 - Isoterma de adsorção-dessorção de HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

As isotermas foram identificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, com um ciclo de histerese do tipo H3 característicos de sólidos constituídos por aglomerados de partículas. Pode-se observar que o volume adsorvido em valores elevados de P/P₀ aumentou rapidamente, sugerindo a presença de mesoporos. Assim, esses catalisadores podem ser classificados como materiais mesoporosos de acordo com THOMMES *et al.*, 2015.

As áreas de superfície (S_{BET}) calculadas pelo método BET, volumes dos poros (V_P) obtidos pelo método BJH, diâmetros dos poros (D_P) e as áreas externas (S_{ext}) estão listados na Tabela 19.

Tabela 19 - Propriedades texturais através da análise adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C

| Catalisador | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _P (cm ³ g ⁻¹) | D _P (nm) | *S _{ext} (m ² g ⁻¹) |
|-------------|--|---|---------------------|---|
| HTCoFe_x05 | 92 | 0,2704 | 11,7 | 86 |
| HTNiFe_x05 | 93 | 0,3189 | 13,6 | 91 |
| HTZnFe_x05 | 55 | 0,2228 | 16,2 | 51 |

$$*A_{exp} = S_{BET} - A_{poro}$$

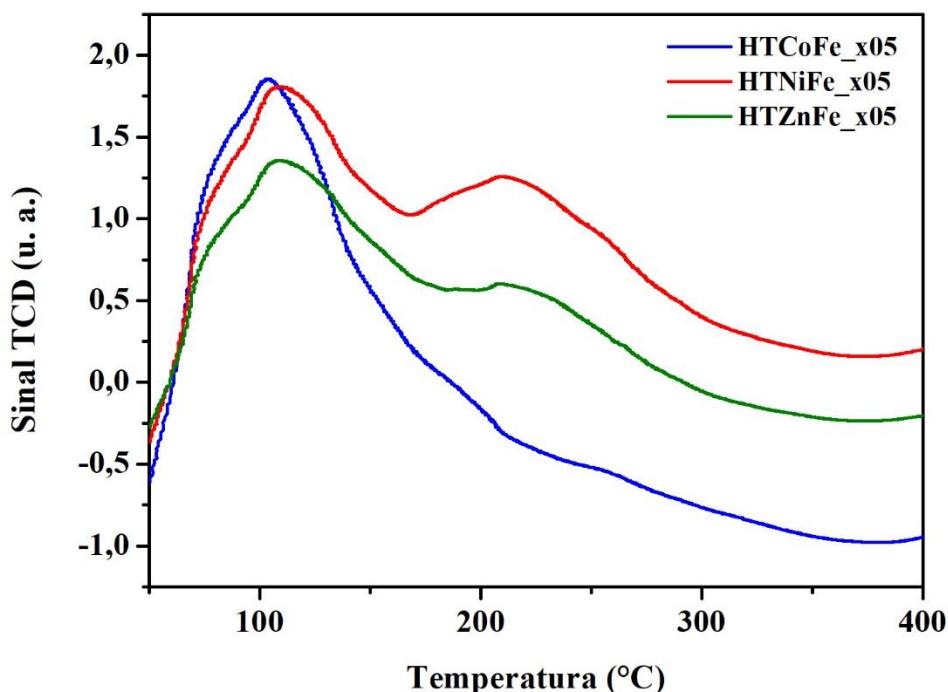
Fonte: A Autora, 2017.

Observa-se que os valores de área superficial e do volume dos poros são aproximadamente os mesmos com os catalisadores HTCoFe_x05 e HTNiFe_x05, indicando que esses catalisadores possuem estrutura e morfologia semelhantes como mostrado no trabalho de GARCÉS-POLO *et al.* (2018).

4.1.4 Dessorção termoprogramada de CO₂ e NH₃

Os perfis da dessorção termoprogramada (TPD) de CO₂ dos catalisadores calcinados a 400 °C são mostrados na Figura 21.

Figura 21 - Perfil de TPD-CO₂ das amostras calcinadas

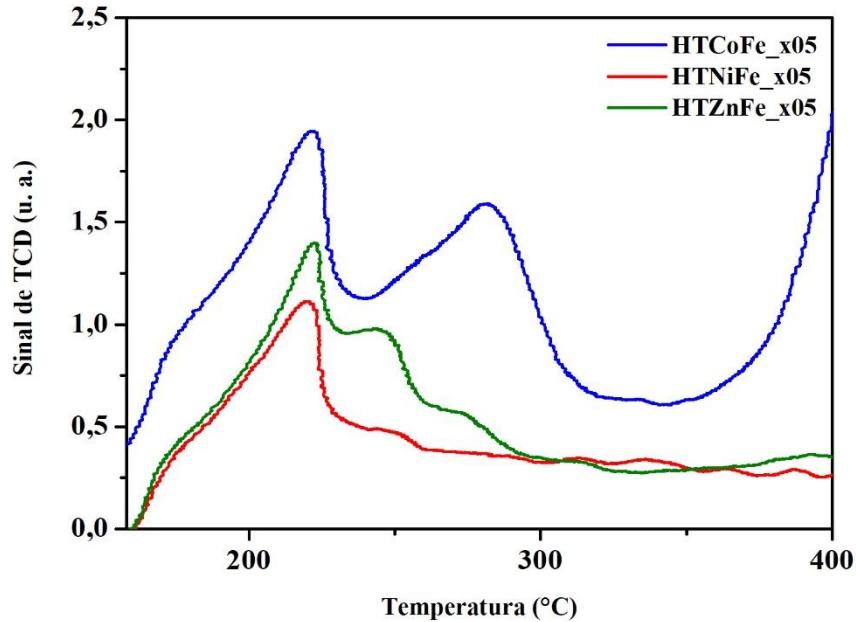


Fonte: A Autora, 2017.

Observa-se que as amostras exibiram perfis distintos. O do HTNiFe_x05 e do HTZnFe_x05 mostram dois picos, cerca de 105 – 110 °C e 200 – 210 °C, que provavelmente pode ser atribuído a sítios básicos fracos e sítios básicos moderados, respectivamente. Já o do HTCoFe_x05 mostra apenas um pico, o de 105 – 110 °C, podendo ser atribuído a sítios básicos fracos baseado no trabalho de ZENG *et al.* (2016).

Para investigar a acidez dos materiais preparados, utilizou-se a análise de dessorção termoprogramada de NH₃. Os espectros registrados são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Perfil de TPD-NH₃ das amostras calcinadas



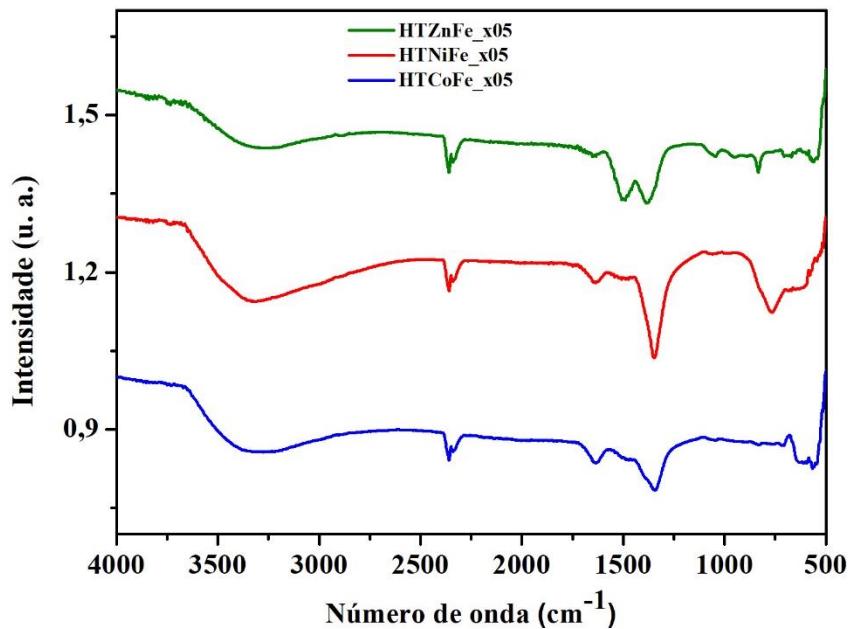
Fonte: A Autora, 2017.

Os sítios ácidos são mostrados através dos picos presentes no perfil de TPD de NH₃. O primeiro pico correspondente a 220 °C, que aparece nos três catalisadores, são sítios ácidos fracos como também nos outros picos de 283 °C, 250 °C e 246 °C para os catalisadores HTCOfFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente, de acordo com IMRAN *et al.* (2013).

4.1.5 Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR realizados são mostrados na Figura 23 os precursores (não calcinados) e na Figura 24 os catalisadores (calcinados).

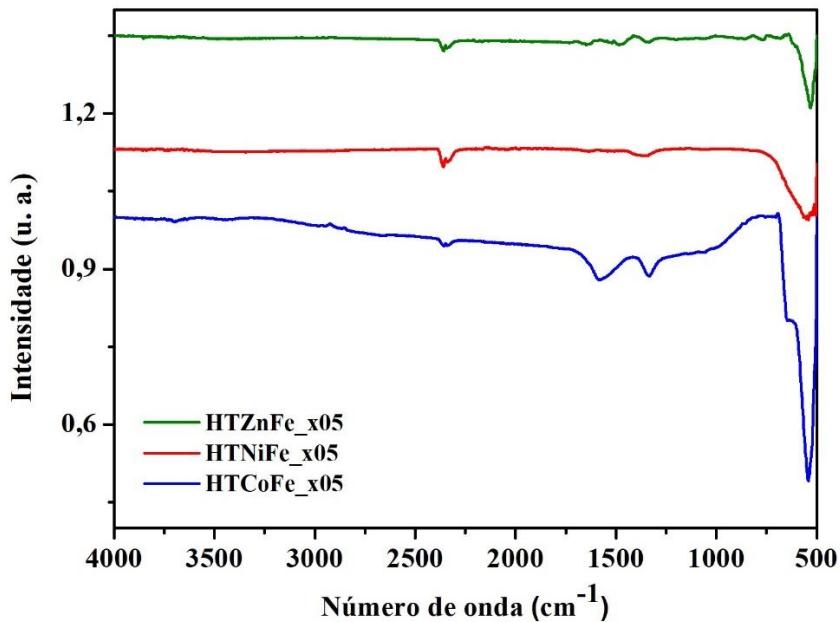
Figura 23 - Espectros de FTIR dos precursores não calcinados



Fonte: A Autora, 2017.

Nota-se a presença de uma banda alargada na região entre 3500 a 3000 cm^{-1} que são atribuídas aos grupos hidroxilas (OH^-). A presença de uma banda na região entre 2000 e 2500 está relacionado provavelmente à deformação angular da ligação O-C-O que está relacionada ao CO_2 presente em inclusões fluidas do mineral, o que está de acordo com o trabalho desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2018). A banda na região entre 1610 a 1660 cm^{-1} está relacionada com as moléculas de água presentes entre as lamelas (água intermelar). A banda presente em $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ indica a presença da hidroxila interligada ao carbonato ($\text{OH}-\text{CO}_3^{2-}$), em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ relaciona com o carbonato.

Figura 24 - Espectros de FTIR dos catalisadores tipo hidrotalcita



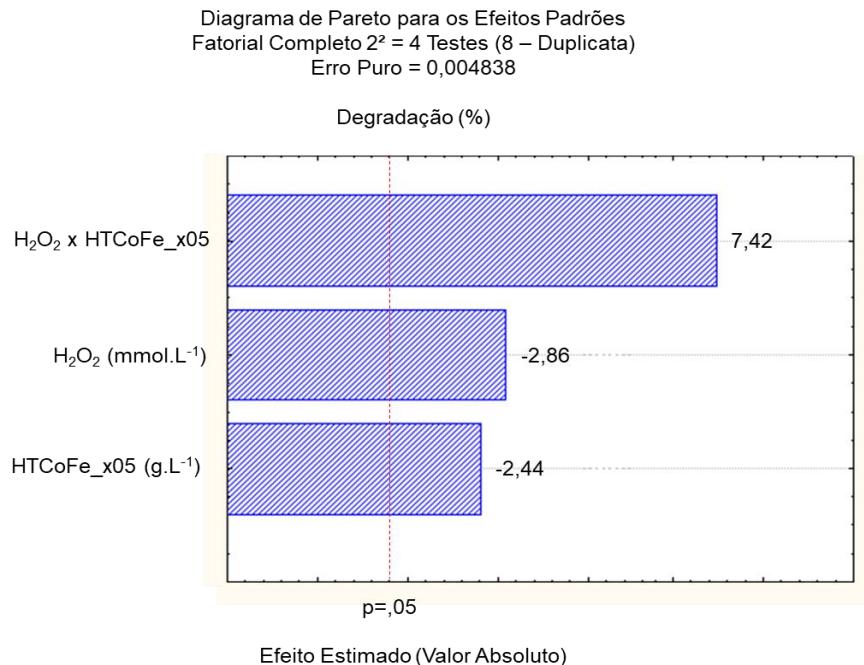
Fonte: A Autora, 2017.

Na Figura 24, nota-se que as bandas no intervalo de 500 a 1000 cm^{-1} são vistas e são atribuídas a ligações metal oxigênio, ou seja, aos óxidos mistos. Para o catalisador HTCoFe_x05, há dois picos, o da região entre 1610 a 1660 cm^{-1} que está relacionada com as moléculas de água presentes entre as lamelas e o pico da região $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ relacionado a presença da hidroxila interligada ao carbonato. Estes resultados corroboram com os trabalhos de XU *et al.* (2015), RODRIGUEZ-CHIANG, LLORCA E DAHL (2016) e CHEN *et al.* (2017).

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

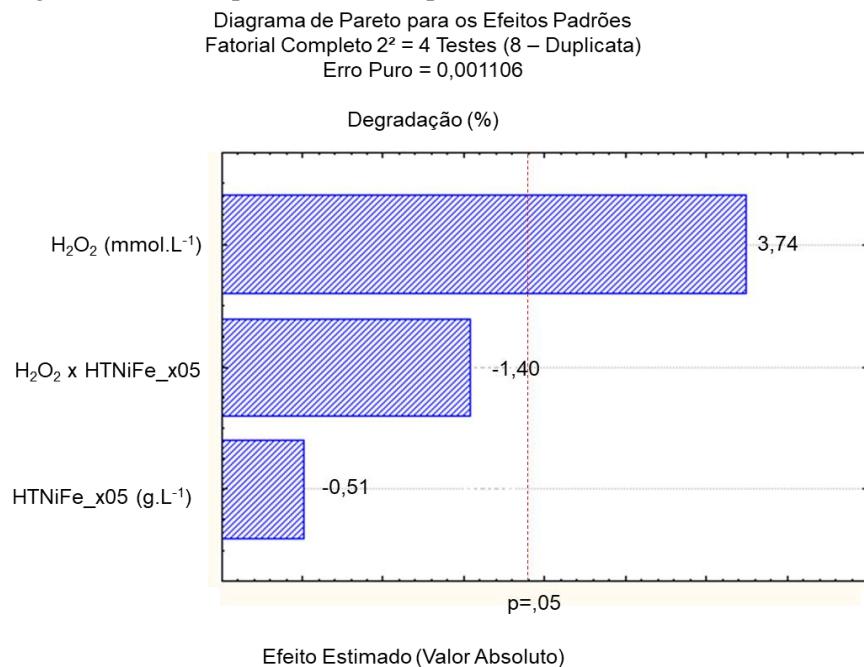
Com o planejamento fatorial descrito na sessão anterior e alguns testes de degradação realizados, foram gerados os Diagramas de Pareto para perceber a significância dos parâmetros estudados, massa de catalisador e volume de peróxido de hidrogênio, conforme verificado na Figura 25, 26 e 27 para o catalisador HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente.

Figura 25 - Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTCoFe_x05 como catalisador



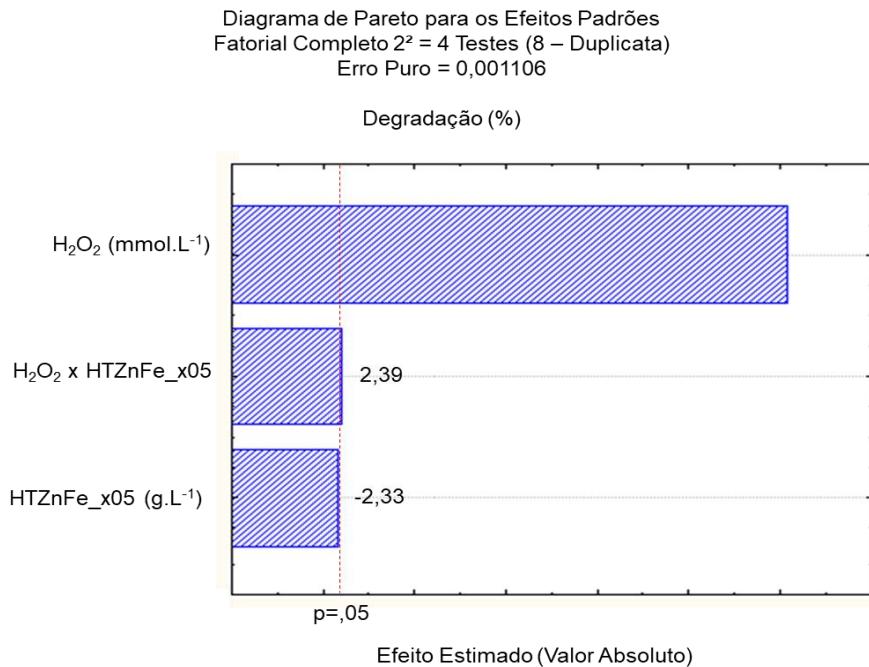
Fonte: A Autora, 2017.

Figura 26 - Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTNiFe_x05 como catalisador



Fonte: A Autora, 2017.

Figura 27 - Diagrama de Pareto para análise dos parâmetros com o HTZnFe_x05 como catalisador

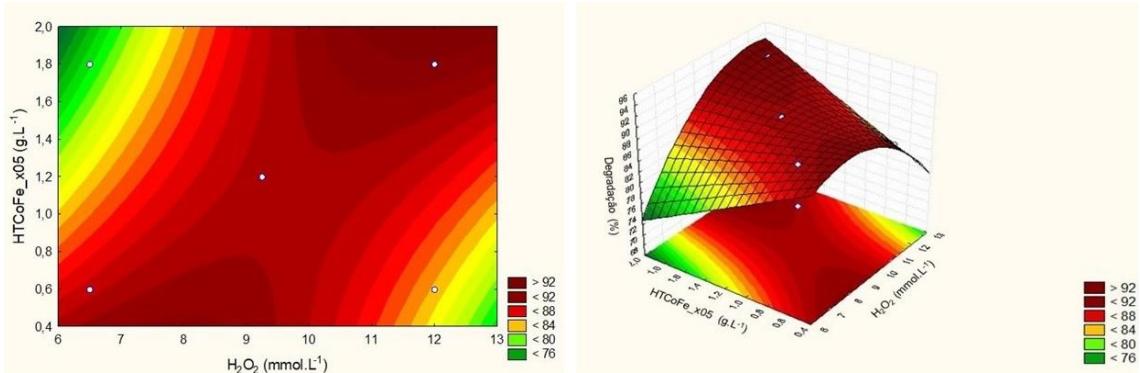


Fonte: A Autora, 2017.

Pode-se observar que para os catalisadores HTCoFe_x05 e HTZnFe_x05 todas as variáveis apresentaram efeito significativo e para o catalisador HTNiFe_x05, só a concentração do peróxido foi significativo na degradação do corante têxtil RB5 no processo foto-Fenton.

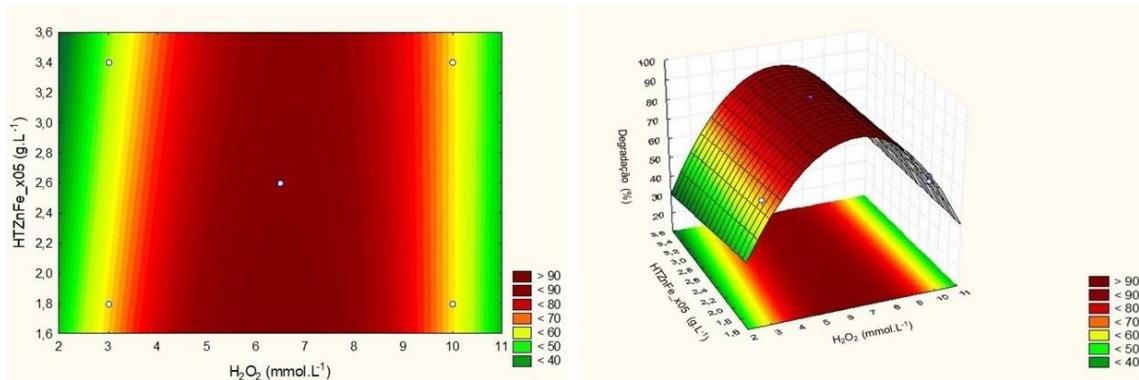
Os Contornos de Respostas e as Superfícies de Respostas, para ajudar a escolher a melhor condição de trabalho para cada catalisador sintetizado, podem ser vistas nas Figuras 28 e 29, abaixo.

Figura 28 - Contorno e Superfície de Respostas para o catalisador HTCoFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

Figura 29 - Contorno e Superfície de Respostas para o catalisador HTZnFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

Diante desse planejamento fatorial experimental, pôde-se definir as melhores condições para os níveis estudados de cada catalisador usado nos testes de degradação. Essas condições estão dispostas, na Tabela 20, abaixo:

Tabela 20 – Melhores condições dos catalisadores para o teste de degradação

| Catalisador | Variável | Nível estudado | Degradação (%) |
|-------------|--|----------------|----------------|
| HTCoFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 12,0 | 91,81 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 1,8 | |
| HTNiFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 10,0 | 97,44 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 1,8 | |
| HTZnFe_x0,5 | H_2O_2 (mmol.L ⁻¹) | 7,5 | 91,49 |
| | Catalisador (g.L ⁻¹) | 1,125 | |

Fonte: A Autora, 2017.

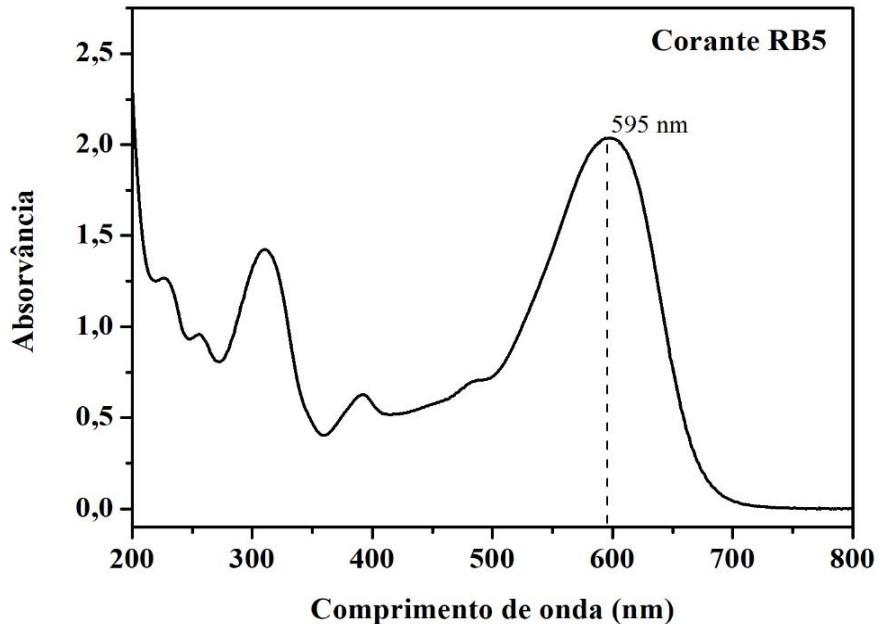
Os testes de degradação foram realizados utilizando as condições dos experimentos que obtiveram melhor resultado, sendo seus resultados vistos no próximo item.

4.3 TESTE CATALÍTICO

Para acompanhamento da degradação de cor, com a solução preparada de 50 mg.L⁻¹ de corante RB5 foi plotado um gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda (Figura 30),

onde se observa o pico máximo de absorção em um comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}=595$ nm. Sendo assim, as amostras foram analisadas no UV-vis neste comprimento de onda.

Figura 30 - Espectro de absorção de análise do corante RB5 no Espectrofotômetro UV-vis



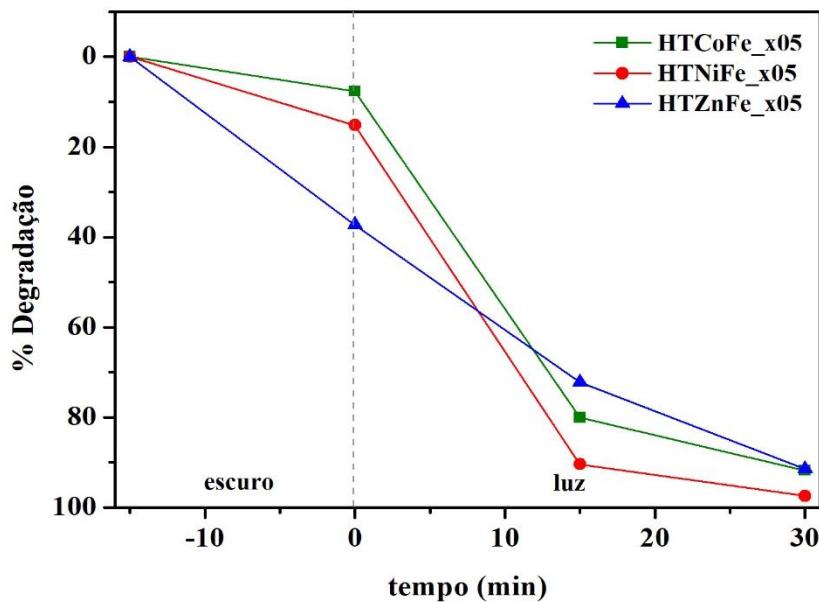
Fonte: A Autora, 2017.

Posteriormente, os testes de degradação foram feitos nas melhores condições do planejamento experimental e nos tempos de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Porém foi observado nos primeiros testes que os resultados dos tempos de 30, 45 e 60 minutos eram praticamente constantes, então os testes subsequentes foram realizados até os 30 minutos.

4.3.1 Reação foto-Fenton

Nas melhores condições do planejamento fatorial para cada catalisador, os testes de degradação com a reação foto-fenton foram realizados e os resultados estão expostos na Figura 31.

Figura 31 - Degradação do corante RB5 através de foto-fenton com HTC_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 como catalisadores heterogêneos

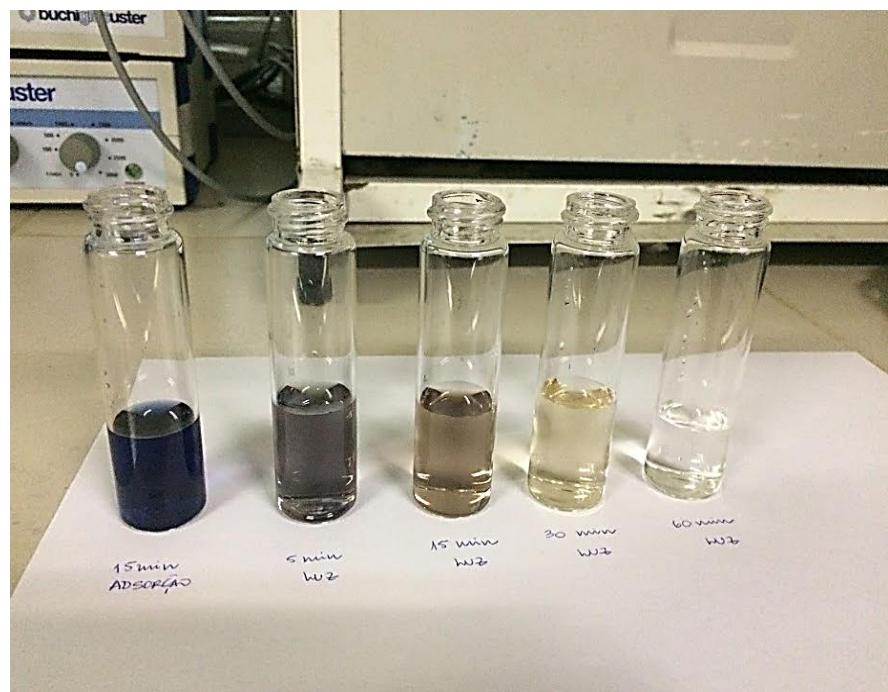


Fonte: A Autora, 2017.

Observa-se que os três catalisadores sintetizados apresentaram uma ótima degradação em 30 minutos, sendo elas de 91,81%; 97,44% e 91,49% para o HTC_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente. Observa-se que o catalisador HTNiFe_x05 é levemente apresentado com uma melhor degradação devido a sua maior área superficial.

Na Figura 32 é visivelmente possível observar a descoloração da solução do corante RB5 durante o teste de degradação. Apesar de existir uma diferença de coloração entre os tempos de 30 e 60 minutos, quando as amostras eram analisadas no equipamento UV-vis, o resultado era praticamente o mesmo, era constante. Por isso, todos os outros testes foram feitos apenas até 30 minutos de reação fotocatalítica.

Figura 32 – Imagem da degradação de cor da solução de corante RB5 após o tratamento de foto-Fenton nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos.

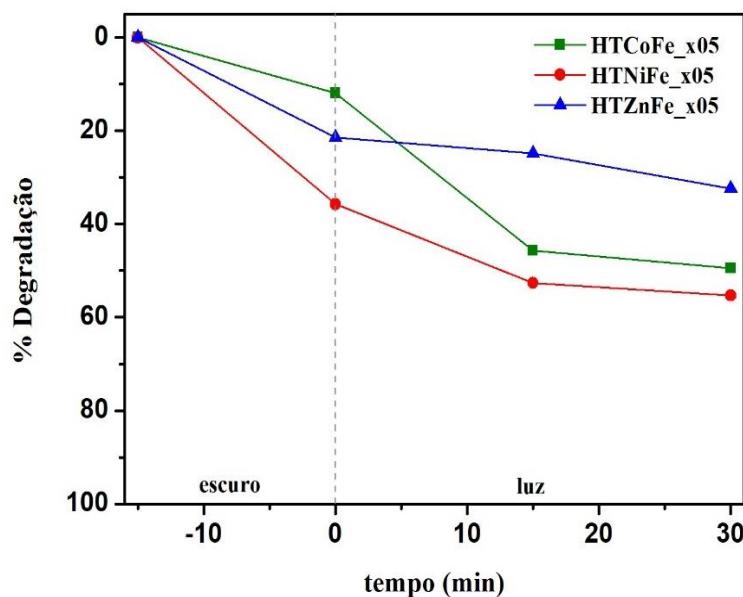


Fonte: A Autora, 2017.

4.3.2 Reação fotocatálise heterogênea

Resultados obtidos para o teste de degradação com fotocatálise heterogênea, nas melhores condições de cada catalisador são apresentados abaixo (Figura 33):

Figura 33 - Degradação do corante RB5 através da fotocatálise com HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05 como catalisadores heterogêneos



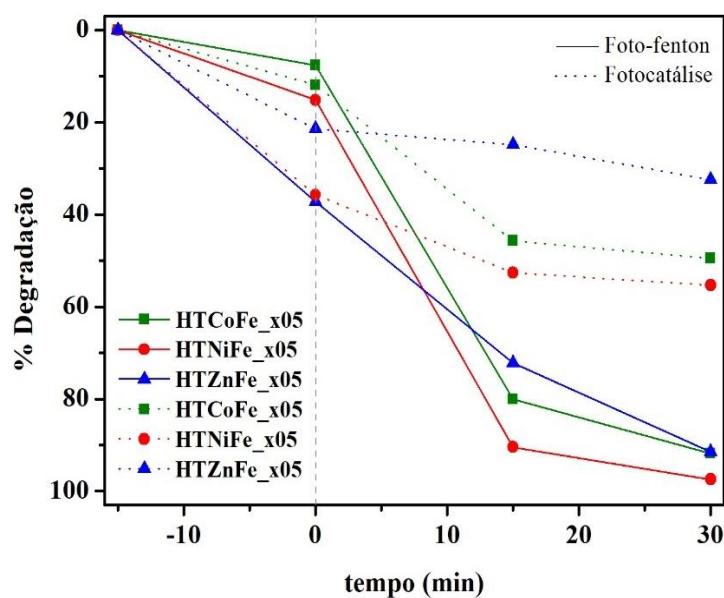
Fonte: A Autora, 2017.

Os catalisadores sintetizados apresentaram uma baixa degradação no tempo de 30 minutos, sendo elas de 49,5%; 55,3% e 32,4% para HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente.

4.3.3. Foto-Fenton *versus* Fotocatálise

Fez-se também a comparação entre os métodos de reação, foto-Fenton e fotocatálise heterogênea. Foi claramente observado, através da Figura 34, que o método foto-Fenton foi muito mais eficiente.

Figura 34 - Resultado da comparação dos métodos de reação foto-fenton e fotocatálise heterogênea



Fonte: A Autora, 2017.

É possível observar que não houve diferença entre os catalisadores no final da reação, em 60 minutos, ou seja, não houve distinção em termos de fotocatálise. Provavelmente, a diferença está na etapa de adsorção dos catalisadores de cobalto e níquel devido a maiores áreas superficiais.

A Tabela 21 a seguir, mostra alguns trabalhos realizados com reação fotocatalítica heterogênea ou foto-Fenton heterogêneo e catalisadores heterogêneos.

Tabela 21 - Alguns trabalhos publicados utilizando reação fotocatalítica heterogênea ou foto-Fenton heterogêneo

| Título | Contaminante | Catalisador | Reação | Resultado |
|--|--|---|---|----------------------------------|
| Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni–Fe–Cr hydrotalcite-like compounds (Wang <i>et al.</i> 2016) | Azul de metileno (MB) | NiFeCr-HTL | Fotocatálise | 85% 120 min UV-vis |
| Hydrotalcite-TiO ₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye (Miranda <i>et al.</i> 2015) | Azul de metileno (MB) | HT/TiO ₂ /Fe e HT-DS/TiO ₂ /Fe | Fotocatálise | 96 % UV-vis 61% TOC 120min |
| A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye (Chen <i>et al.</i> 2017) | Alaranjado de metila (MO) Rodamina B (RhB) Azul de metileno (MB) | γ -Fe ₂ O ₃ pillared bentonite (γ -Fe ₂ O ₃ -P-Bent) (Na ⁺ -Mt, 98%) | foto-Fenton 10mM H ₂ O ₂ | 97,8% 30min UV-vis |
| Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation (Gao, Wang e Zhang, 2015) | Rodamina B (RhB) | Fe-B (Bentonite) | foto-Fenton 12mM H ₂ O ₂ | 89% 180min UV-vis |

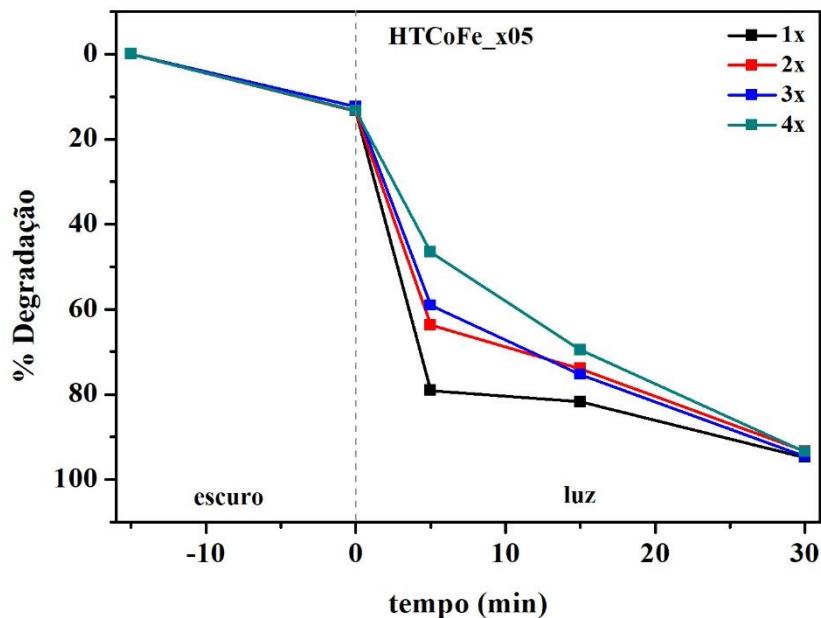
Fonte: A Autora, 2018.

Nos trabalhos de Wang *et al.* 2016 e Miranda *et al.* 2015 foi utilizada a reação de fotocatálise tendo 85% e 96% como resultados de degradação, respectivamente. Já nos trabalhos de Chen *et al.* 2017 e Gao, Wang e Zhang, 2015 utilizaram a reação foto-Fenton obtendo 97,8% e 89% como resultados de degradação, respectivamente. Ou seja, é possível observar que os trabalhos da literatura indicaram uma degradação maior com a reação foto-Fenton, com o uso de peróxido de hidrogênio do que com a reação fotocatalítica heterogênea. Neste trabalho, os melhores resultados também foram com a reação de foto-Fenton. Degradação de mais de 90% em apenas 30 minutos.

4.3.4 Reuso do catalisador

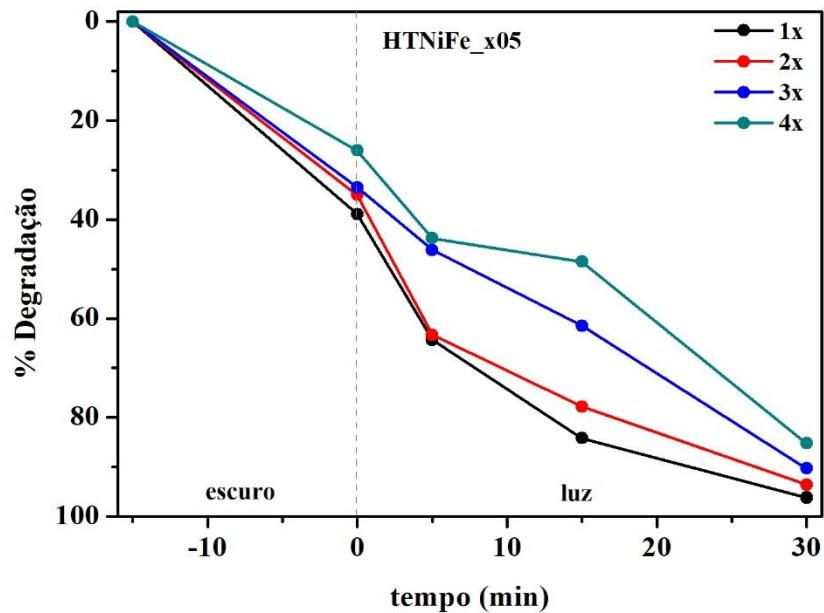
Foi realizado, também, o teste de reuso do catalisador. Como mostrado nas Figuras 35, 36 e 37.

Figura 35 - Reutilização do catalisador HTCoFe_x05



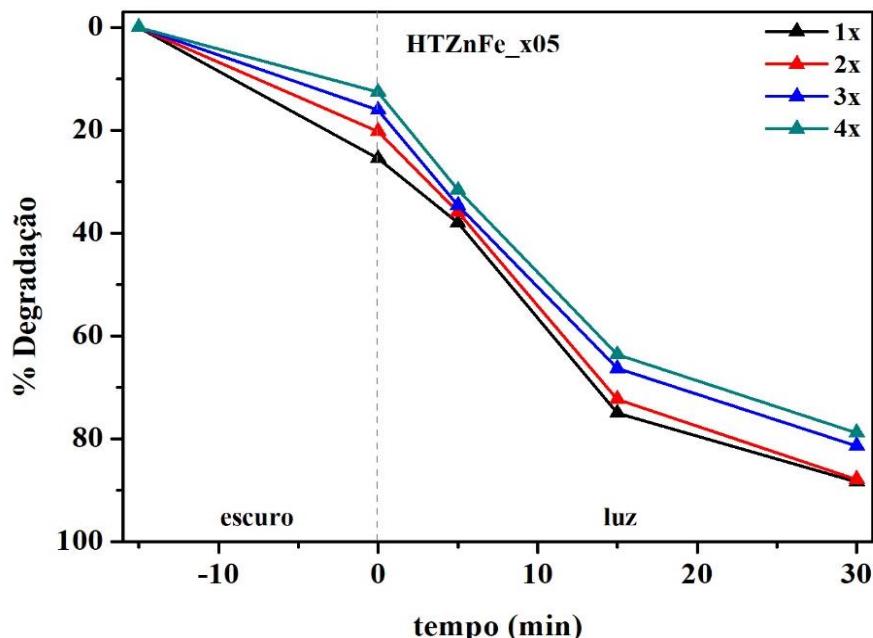
Fonte: A Autora, 2017.

Figura 36 - Reutilização do catalisador HTNiFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

Figura 37 - Reutilização do catalisador HTZnFe_x05



Fonte: A Autora, 2017.

É possível observar que conseguiu-se reutilizar os catalisadores. Sem perder sua reatividade, os catalisadores foram utilizados quatro vezes mais com uma boa taxa de degradação para todos os catalisadores. Para o tempo de 30 minutos, os resultados estão expostos na Tabela 22, abaixo, para visualização numérica dos resultados.

Tabela 22 - Resultados do reuso dos catalisadores

| Catalisador | Reuso | Degradação |
|-------------|-------|------------|
| HTCoFe_x05 | 1x | 94,78% |
| | 2x | 94,56% |
| | 3x | 93,50% |
| | 4x | 93,36% |
| HTNiFe_x05 | 1x | 96,20% |
| | 2x | 93,57% |
| | 3x | 90,30% |
| | 4x | 85,25% |
| HTZnFe_x05 | 1x | 88,39% |
| | 2x | 87,87% |
| | 3x | 81,39% |
| | 4x | 78,85% |

Fonte: Autor, 2018.

4.4 TESTE DE TOXICIDADE

As sementes escolhidas para o teste foram da espécie *Lactuca sativa*, da marca ISLA PAK, lote 40198-S2, com 90% de germinação, válido até maio de 2019. Os sistemas contendo as sementes foram, separadamente, submetidos a cinco concentrações diferentes de efluentes (6,25%; 12,5%; 25%; 50% e 100%) para cada catalisador, ao controle positivo e ao controle negativo, sendo feitos em quintuplicata. Após 120 horas de exposição de sementes nas amostras, mediu-se o comprimento das radículas de cada semente de cada tratamento. Os resultados obtidos estão evidenciados na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de inibição do crescimento relativo (ICR%), da porcentagem de germinação (AG%) e do índice de germinação (IG%) de sementes de alface

| Solução | Inibição do crescimento relativo (%) | Porcentagem de germinação (%) | Índice de germinação (%) |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| HTCoFe_x05 | 6,25% | 92,29 | 90,45 |
| | 12,5% | 90,51 | 88,70 |
| | 25,0% | 87,58 | 85,83 |
| | 50,0% | 85,80 | 82,37 |
| | 100,0% | 85,45 | 80,32 |
| HTNiFe_x05 | 6,25% | 93,55 | 93,55 |
| | 12,5% | 92,47 | 88,77 |
| | 25,0% | 86,50 | 80,45 |
| | 50,0% | 84,98 | 74,78 |
| | 100,0% | 84,13 | 74,03 |
| HTZnFe_x05 | 6,25% | 93,38 | 91,51 |
| | 12,5% | 90,56 | 88,75 |
| | 25,0% | 89,74 | 86,15 |
| | 50,0% | 87,65 | 82,39 |
| | 100,0% | 86,97 | 80,01 |
| Controle (+) Zn 0,5 | 100,00 | 97,00 | 97,00 |
| Controle (+) Zn 1,5 | 90,98 | 95,00 | 86,43 |
| Controle (+) Zn 2,5 | 84,66 | 93,00 | 78,73 |
| Controle (+) Zn 5,0 | 75,45 | 93,00 | 70,17 |
| Controle (+) Zn 10,0 | 68,44 | 90,00 | 61,60 |

Fonte: Autor, 2018.

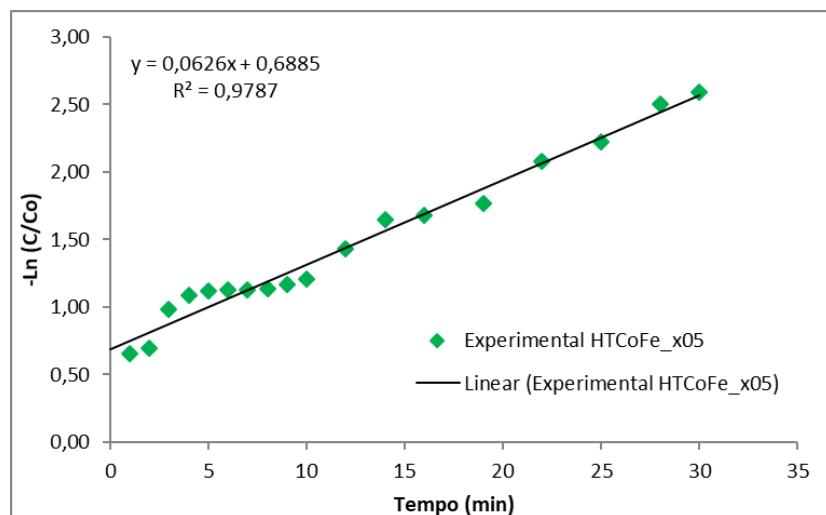
Na Tabela 23, percebe-se que a inibição do crescimento relativo da planta é inversamente proporcional a percentagem do efluente tratado, ou seja, o efluente tratado puro (100%) apresenta um menor ICR.

De acordo com Tiquia, Tam e Hodgkiss (1996), o índice de germinação é considerado a taxa de toxicidade e os valores acima de 80% sugerem o desaparecimento da toxicidade do composto. Sendo assim, os IG das soluções tratadas sem diluição são de 80,32%, 74,03% e 80,01% para os catalisadores HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente. Portanto, pode-se dizer que os efluentes tratados com os catalisadores HTCoFe_x05 e HTZnFe_x05 não apresentam um caráter tóxico para as sementes de alface.

4.5 ESTUDO CINÉTICO

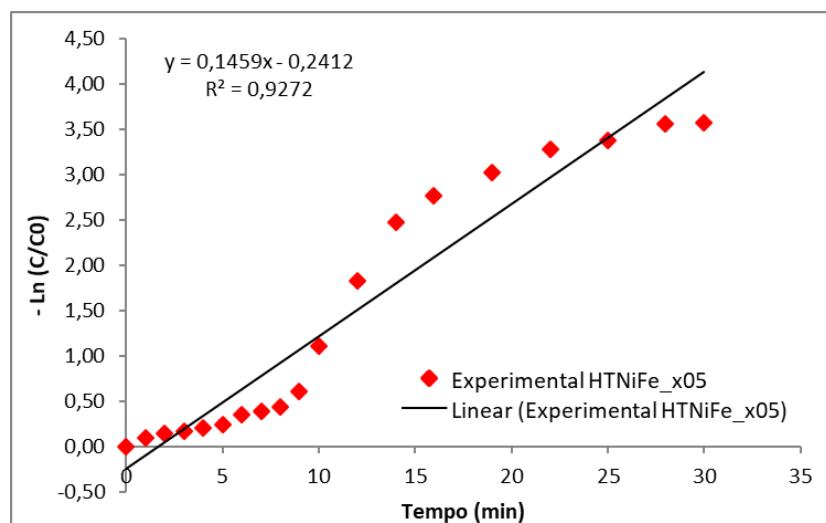
Após a identificação das melhores condições de estudo de cada catalisador, foi realizada uma corrida reacional de 30 minutos com amostragens de 1 minuto entre os 10 primeiros minutos e de 2 minutos depois dos 10 minutos iniciais. Com o objetivo de estudar a cinética da reação e construir um modelo cinético para o mesmo. Os gráficos dos ajustes estão apresentados abaixo (Figuras 38, 39, 40, 41, 42 e 43).

Figura 38 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTCoFe_x05 para o modelo de pseudo primeira ordem



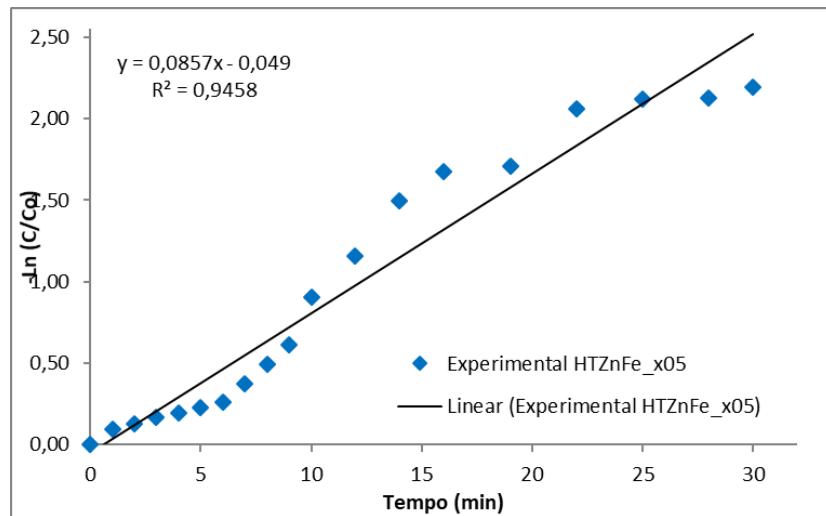
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 39 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTNiFe_x05 para o modelo de pseudo primeira ordem



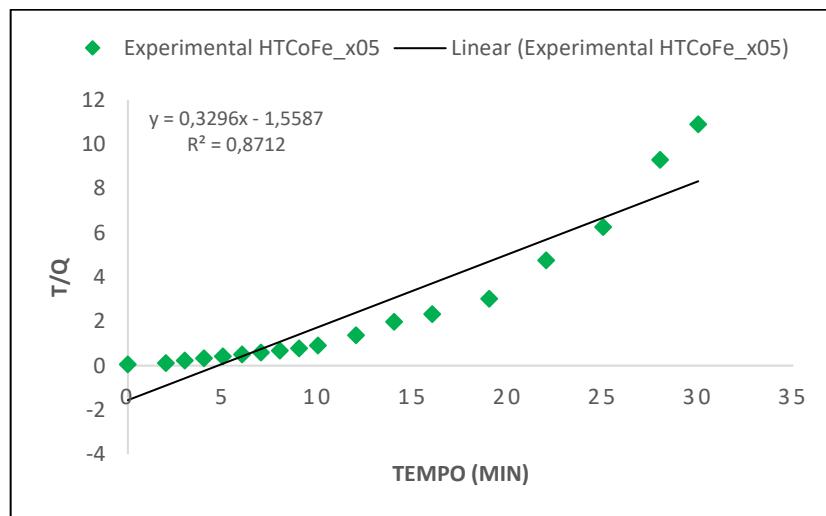
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 40 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTZnFe_x05 para o modelo de pseudo primeira ordem



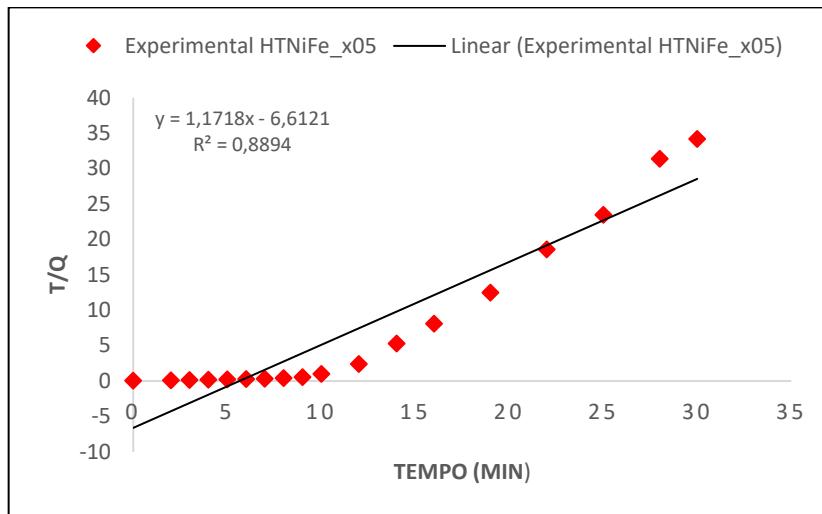
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 41 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTCoFe_x05 para o modelo de Langmuir



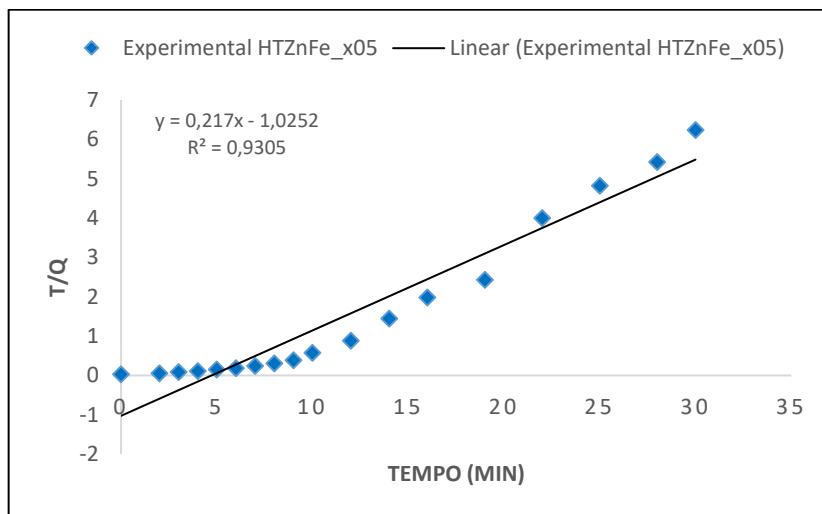
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 42 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTNiFe_x05 para o modelo de Langmuir



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 43 - Modelo cinético da reação foto-Fenton com o catalisador HTZnFe_x05 para o modelo de Langmuir



Fonte: A Autora, 2018.

Investigando os modelos cinéticos propostos e observando os valores de R^2 , o modelo melhor ajustado foi o de pseudo-primeira ordem, com os valores de R^2 de 0,9787 para o catalisador HTCoFe_x05, de 0,9272 para o catalisador HTNiFe_x05 e de 0,9458 para o catalisador HTZnFe_x05.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos nessa dissertação referente a degradação do corante têxtil RB5 em efluente modelo via processo de fotocatálise heterogênea e foto-Fenton visando o reuso de água, estão descritos a seguir.

5.1 CONCLUSÕES

A estrutura do catalisador hidrotalcita foi formada através do método de síntese de co-precipitação com pH variável com os três metais divalentes propostos (cobalto, níquel e zinco), com a obtenção dos óxidos mistos através da calcinação a 400°C das hidrotalcitas como precursores. Medidas de análises termogravimétricas e FTIR confirmam essas afirmações.

Resultados de medidas de área superficial específica caracterizaram esses materiais preparados como sólidos mesoporosos.

Análises de termodessorção a temperatura programada (TPD-CO₂) caracterizaram a existência de sítios básicos fracos e sítios básicos moderados nos catalisadores HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05. Para o catalisador HTCoFe_x05 foram observados apenas sítios básicos fracos. A presença de sítios ácidos é verificada através da análise de TPD-NH₃ que resultou na presença de sítios ácidos fracos para os três catalisadores.

Através do planejamento fatorial de experimentos foi possível encontrar a melhor condição de reação nos níveis estudados, de cada catalisador, para a realização da reação foto-Fenton. Para o HTCoFe_x05, 12 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,8 g.L⁻¹ de catalisador, para o HTNiFe_x05, 10 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,8 g.L⁻¹ de catalisador e para HTZnFe_x05, 7,5 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,125 g.L⁻¹ de catalisador. Nessas melhores condições de estudo, os catalisadores obtiveram uma degradação de 91,85%; 97,44% e 91,49% para HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente, em 30 minutos de reação.

Usando a reação de fotocatálise heterogênea, houve uma degradação de 49,51%; 55,33% e 32,42% utilizando os catalisadores HTCoFe_x05, HTNiFe_x05 e HTZnFe_x05, respectivamente. Esses resultados comprovam ser o processo de degradação mais eficiente com a reação foto-Fenton.

Foi possível a reutilização dos três catalisadores por 4 ciclos.

Os efluentes tratados apresentaram uma taxa de toxicidade pequena.

Na análise cinética observou-se que o melhor modelo de reação adequado foi o modelo de pseudo-primeira ordem.

5.2 SUGESTÕES

Para a continuidade dessa pesquisa, nesse tópico, estão descritas algumas sugestões para trabalhos futuros.

- a. Sintetizar e caracterizar novos catalisadores com diferentes metais divalentes;
- b. Utilizar um efluente real para as mesmas condições ótimas dos catalisadores;
- c. Efetuar o detalhamento do espectro de todo o efluente tratado;
- d. Realizar um estudo cinético detalhado.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, 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. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59 – 66, 2013.
- ANDRADE, R. M. F.; SILVA, A. B. C. **Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo Fenton**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Produção Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522 – 539, 2013.
- ARAGÃO, E. F. (Coord.). **O Fiar e o tecer: 120 anos da indústria têxtil no Ceará**. Fortaleza: Sinditêxtil/FIEC, 2002.
- ARAÚJO, C. A. L.; PEREIRA, C. F. P. A indústria de confecções em Pernambuco: impactos e oportunidades em um cenário pós-ATC (Acordo sobre Têxteis e Confecções). *In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 13, 2006. **Anais** [...]. Bauru, SP, 2006.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, Taubaté-SP, 2016.
- ARAÚJO, W. C.; MARIANO, J. L. G.; PEDRO, F. J. D. A importância socioeconômica do Polo de Confecções no Agreste de Pernambuco: uma análise descritiva. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 8, 2018. **Anais** [...]. Ponta Grossa, PR, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES (ABIT). **O Poder da moda: cenários, desafios e perspectivas**. *In: Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira*. 2015-2018.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557 – 572, 2014.
- BANERJEE, S.; PILLAI, S. C.; FALARAS, P.; O'SHEA, K. E.; BYRNE, J. A.; DIONYSIOU, D. D. New Insights into the mechanism of visible light photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 2543 – 2554, 2014.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Editora da Unicamp, 2001.

BOLOBAJEV, J.; KATTEL, E.; VIISIMAA, M.; GOI, A.; TRAPIDO, M.; TENNO, T.; DULOVA, N. Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 8 – 13, 2014.

BORHAN, A. I.; SAMOILA, P.; HULEA, V.; IORDAN, A. R.; PALAMARU, M. N. Photocatalytic activity of spinel $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ nanoparticles on removal Orange I azo dye from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1655 – 1660, 2014.

BORTOTI, A. A.; ROSA, M. F.; BARICCIATTI, R. A.; LOBO, V. S. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 37, n. 1, p. 81 – 90, 2016.

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

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36 – 47, 2012.

BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. S. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, 2(1), p. 2 – 10, 2015.

BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P. K.; VENNARD, A. S. M. A Review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, p. 5574 – 5615, 2015.

CALDEIRA, A.; JUNIOR, A. M. **Os rumos do setor têxtil brasileiro**: lição de competitividade com liberdade econômica. 2018. Disponível em: <https://www.mackenzie.br/liberdade-economica/artigos-e-videos/arquivo/n/a/i/os-rumos-do-setor-textil-brasileiro-licao-de-competitividade-com-liberdade-economica/>. Acesso em: 21 jan. 2018.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173 – 301, 1991.

CECI, M. Com incentivos, indústria têxtil se consolida no Nordeste. **Tribuna do Norte**, fev. 2018. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/noticia/com-incentivos-indaostria-ta-xtil-se-consolida-no-nordeste/404095>. Acessado em: 23 jan. 2018.

CHEN, F.; WU, X.; BU, R.; YANG, F. Co–Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants via synergistic adsorption and degradation. **Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 41945 – 41654, 2017.

CHEN, S.; WU, Y.; LI, G.; WU, J.; MENG, G.; GUO, X.; LIU, Z. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 103 – 111, 2017.

CHOUDHARY, V. R.; DUMBRE, D. K. Thermally decomposed Ni-Fe-hydrotalcite: A highly active catalyst for the solvent-free N-acylation of different amines by acid chlorides. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1351 – 1356, 2011.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing**: principles, processes and types of dyes. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2011. (Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 116). v. 1.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniónicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077 – 1081, 2007.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300 – 311, 1998.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Curr Pollution Rep**, v. 1, p. 167 – 176, 2015.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural aspects of layered double hydroxides. **Struct Band**, v. 119, p. 1 – 87, 2006.

FARIA JUNIOR, D. D. **Degradação do corante Azul Reativo BF-5G por processo oxidativo avançado e aplicação em efluente proveniente de indústria têxtil**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2017.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899 – 910, 1984.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital - REGET/UFSM**, v. 18, n. 1, p. 79 – 91, 2014.

FOGLER, S. C. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3 ed., Editora LTC, 2002.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. **A Espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista ModaPalavra e-Periódico**, v. 08, n. 15, p. 153-174, 2015.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29 – 36, 2015.

GARCÉS-POLO, S. I.; VILLARROEL-ROCHA, J.; SAPAG, K.; KORILI, S. A.; GIL, A. Adsorption of CO₂ on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 24 – 32, 2018.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1 – 12, 2008.

GORINI, A. P. F. **Panorama do Setor Têxtil no Brasil e no Mundo**: reestruturação e perspectivas. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 12, p. 17-50, 2000.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIA TÉCNICO. Guia Técnico ambiental da indústria têxtil. Federação das indústrias do estado de Minas Gerais- FIEMG, 2014

HÁJEK, M.; KOCÍK, J.; FROLICH, K.; VÁVRA, A. Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 1423 – 1431, 2017.

HUANG, Y.; YANG, Y.; WANG, X.; YUAN, X.; PI, N.; YUAN, H.; LIU, X.; NI, C. Heterogeneous Fenton-like degradation of methoxychlor in water using two different FeS@hydrotalcites (LHDs) and Fe₃O₄@LHDs catalysts prepared via an *in situ* growth method. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 142 – 154, 2018.

HUANG, Z.; WU, P.; GONG, B.; LU, Y.; ZHU, N.; HU, Z. Preservation of Fe complexes into layered double hydroxides improves the efficiency and the chemical stability of Fe complexes used as heterogeneous photo-Fenton catalysts. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 371 – 378, 2013.

IMRAN, M.; KIM, D. H.; AL-MASRY, W.; MAHMOOD, A.; HASSAN, A.; HAIDER, S.; RAMAY, S. M. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) via glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 904 – 915, 2013.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: GIZ, 2005.

KANT, S.; PATHANIA, D.; SINGH, P.; DHIMAN, P.; KUMAR, A. Removal of malachite green and methylene blue by Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 340 – 352, 2014.

KROEFF, S. M. T.; TEIXEIRA, F. G. Contexto industrial têxtil brasileiro e as prospecções para a pesquisa científica. **1st International Fashion and Design Congress (1º CIMODE)**, 2012.

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

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**; tradução Verônica M. A. Calado; revisão técnica Frederico W. Tavares – São Paulo: Blucher, 2000.

LIANG, X.; HE, Z.; ZHONG, Y.; TAN, W.; HE, H.; YUAN, P.; ZHU, J.; ZHANG, J. The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 28 – 35, 2013.

MACHULEK, A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. A.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; CASTRO, D. C.; NOGUEIRA, J. A. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. p. 141 – 166. 2013.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1537 – 1546, 2001.

MENDES JUNIOR, B. O. **Setor Têxtil**. Caderno Setorial – ETENE. Ano 2, n. 16, 2017.

MIRALLES-CUEVAS, S.; AUDINO, F.; OLLER, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation). **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 515 – 522, 2014.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; MOURA, L. G.; MOUNTEER, A. H.; ALMEIDA, M. F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225 – 235, 2015.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clays Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305 – 311, 1983.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. 2 ed. Editorial Limusa, 2004.

OLIVEIRA, F. H. **Preparação e Caracterização de Compostos Tipo Hidrotalcita com metais Ni-Fe-Cu**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2009.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2 ed. Editora Springer, 2009.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, ano 29, 2013.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331 – 349, 2012.

PERES, C. A.; MADRUGA, M. R.; TAVARES, H. R. **Planejamento de experimentos: conceitos e aplicações**. Apostila de curso, 2000.

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

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. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n. 5, p. 1027 – 1035, 2017.

PULIDO, H. G.; SALAZAR, R. V. **Análisis y diseño de experimentos**. 3 ed. México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A., 2012.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Secretaria de Planejamento, Orçamento e Gestão. **Produtos Têxteis e de Confecção de Artigos do Vestuário e Acessórios**. Economia. Rio Grande do Sul, 2018. 3^a ed. Disponível em: <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/produtos-texteis-e-confeccao-de-artigos-do-vestuario-e-acessorios>. Acesso em: 26 jun. 2018.

RÍOS-LEÓN, I.; SOLANO-POLO, C.; RODRÍGUEZ-RUIZ, J.; ESPINOSA-FUENTES, E.; MEZA-FUENTES, E. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites. **Dyna**, v. 84, n. 201, p. 9 – 16, 2017.

RODRIGUES, E.; BRASIL, H.; BARROS, T.; PEREIRA, C.; REIS, M. A. L.; ALMEIDA, O. Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. **Cerâmica**, v. 64, p. 166 – 175, 2018.

RODRIGUEZ-CHIANG, L. M.; LLORCA, J.; DAHL, O. P. Effect of Fe–Zn–Mg–Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 120 – 127, 2016.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; HERNÁNDEZ-TORRES, M. E.; CASTILLO-NAVARRO, A.; CADENA-TORRES, E.; RUBIO-ROSAS, E.; GRACIA-JIMÉNEZ, J. M.; TZOMPANTZI, F. Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 1 – 8, 2017.

SANTOS, R. M. M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 00, p. 1 – 11, 2017.

SERWICKA, E. M.; BAHRANOWSKI, K. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. **Catalysis Today**, v. 90, p. 85 – 92, 2004.

SIGMA-ALDRICH. **Reactive Black 5**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=pt®ion=BR>. Acessado em: 17 fev. 2018.

SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n° 31, p. 19851 – 19868, 2017.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for gas/solid

systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603 – 619, 1985.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L.).** In: *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas*. Ottawa, Canadá, IDRC/IMTA. Ed., v. 4, p. 71-79, 2004.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1 – 16, 2011.

STEFAN, M. I. **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment – Fundamentals and Applications.** 1 ed. London: IWA Publishing, 2018.

TANG, X.; LIU, Y. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under visible irradiation by iron tetrasulphophthalocyanine immobilized layered double hydroxide at circumneutral pH. **Dyes and Pigments**, v. 134, p. 397 – 408, 2016.

TEIXEIRA, F. **A história da indústria têxtil paulista.** Sinditêxtil-SP, 2007.

TEODOSIO, J. R. **Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 87, n. 9-10, p. 1051 – 1069, 2015.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441 – 446, 2004.

TIQUIA, S. M.; TAM, N. F. Y.; HODGKISS, I. J. Microbial activities during composting of spent pig-manure sawdust litter at different moisture contents. **Bioresource Technology**, v. 55, p. 201 – 206, 1996.

URIBE, I. O.; MOSQUERA-CORAL, A.; RODICIO, J. L.; ESPLUGAS, S. Advance Technologies for Water Treatment and Reuse. **AICHE Journal**, v. 00, n. 00, 2015.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 161 – 198, 1999.

VELOSO, L. A. **Dossiê Técnico – Corantes e Pigmentos.** Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2012.

VIANA, M. A.; LIRA, E. B. S.; COELHO, C. P. G.; BEZERRA, A. P. X. G.; LORENA, E. M. G.; HOLANDA, R. M. Pegada hídrica e indústria de beneficiamento de jeans no Agreste Pernambucano. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 03, n. 01, p. 061 – 068, 2018.

WANG, K.; MA, J.; YAO, Z.; ZHANG, W.; KOMARNENI, S. Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni–Fe–Cr hydroxide-like compounds. **Ceramics International**, v. 42, p. 15981 – 15988, 2016.

WANG, X.; WU, P.; HUANG, Z.; ZHU, N.; WU, J.; LI, P.; DANG, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 95 – 103, 2014.

WANG, X.; WU, P.; LU, Y.; HUANG, Z.; ZHU, N.; LIN, C.; DANG, Z. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 195 – 205, 2014.

WEID, E. Von der. **A indústria têxtil no Brasil. Estudo de caso de uma empresa do Rio de Janeiro.** Fontes documentais. Editora Fundação Casa de Rui Barbosa/FCRB, p. 47-58, 1995.

XU, S.; LIAO, M.; ZENG, H.; CHEN, C.; DUAN, H.; LIU, X.; DU, J. Magnetic hydroxides as solid basic catalysts for cellulose hydrolysis. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 124 – 131, 2015.

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, 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.

ZENG, Y.; ZHANG, T.; XU, Y.; YE, T.; WANG, R.; YANG, Z.; JIA, Z.; JU, S. Cu/Mg/Al hydroxide-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 207 – 214, 2016.

APÊNDICE A - REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Tabela A1 - Reagentes utilizados nos experimentos

| Substâncias | | Pureza | Procedência |
|----------------------------|--|-----------|-----------------|
| Nome | Fórmula | | |
| Ácido Sulfúrico | H_2SO_4 | 95 – 98 % | F. MAIA |
| Carbonato de Sódio | Na_2CO_3 | 99,5 % | SIGMA-ALDRICH |
| Corante remazol preto B133 | $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{S}_6\text{Na}_4$ | - | DYSTAR |
| Hidróxido de Sódio | NaOH | 98,0 % | SIGMA-ALDRICH |
| Nitrato de Cobalto | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 98,0 % | SYNTH |
| Nitrato de Ferro III | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 99,5 % | VETEC |
| Nitrato de Níquel | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 97,0 % | SIGMA-ALDRICH |
| Nitrato de Zinco | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99 % | SIGMA-ALDRICH |
| Peróxido de Hidrogênio | H_2O_2 | 30 - 32 % | QUÍMICA MODERNA |
| Sulfito de Sódio | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 95 % | F. MAIA |

APÊNDICE B - VALORES PESADOS DOS REAGENTES UTILIZADOS

Tabela A2 - Valores pesados dos reagentes utilizados

| Precursors | Massa (g) |
|--|------------------|
| Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 7,4242 ± 0,0001 |
| Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 7,4951 ± 0,0001 |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 7,5124 ± 0,0001 |
| Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 10,1508 ± 0,0001 |
| Na ₂ CO ₃ | 1,4647 ± 0,0001 |
| NaOH | 4,0816 ± 0,0001 |

ANEXO A – DIFRATOGRAMAS DOS ÓXIDOS

Figura A1 - Difratograma do óxido Co_3O_4 da base de dados ICSD com o código 24210

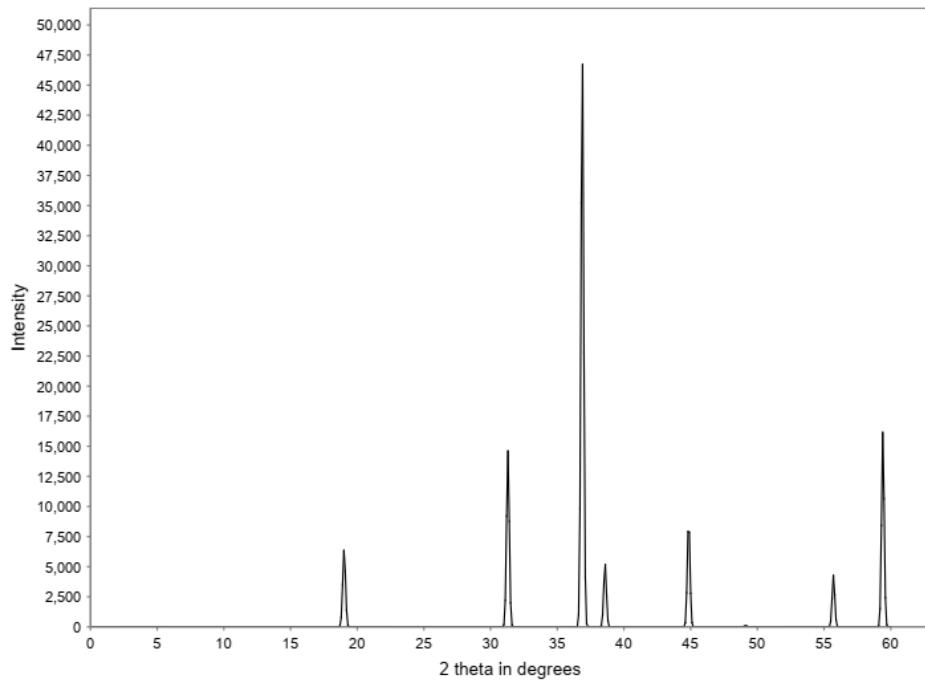


Figura A2 - Difratograma do óxido NiO da base de dados ICSD com o código 24014

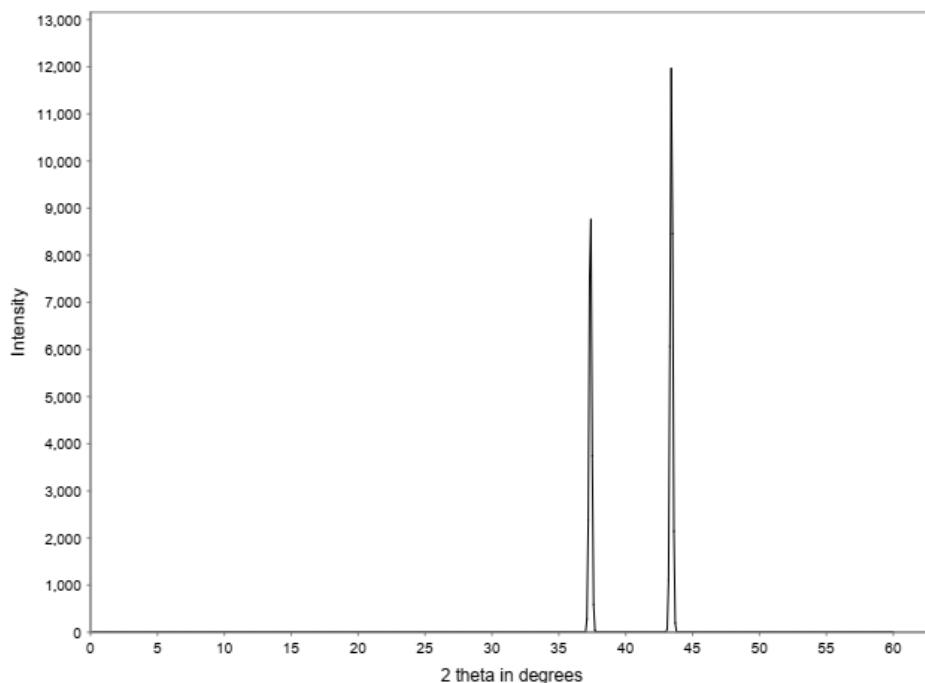


Figura A3 - Difratograma do óxido ZnO da base de dados ICSD com o código 26170

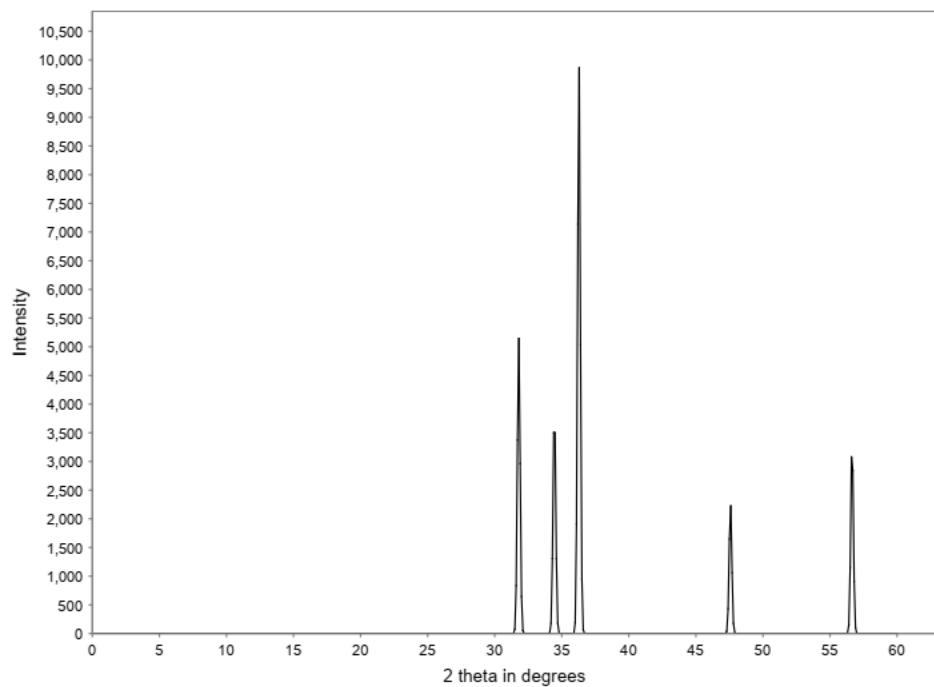


Figura A4 - Difratograma do óxido Fe_3O_4 da base de dados ICSD com o código 35000

