



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

ÉMERSON FELIPE MEDONÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE MALHAS DE LATÃO
PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL *REACTIVE BLACK 5***

Recife

2021

ÉMERSON FELIPE MENDONÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE MALHAS DE LATÃO
PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL *REACTIVE BLACK 5***

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.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Recife

2021

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

S586a	<p>Silva, Émerson Felipe Mendonça da. Aplicação de um fotorreator estruturado de malhas de latão para degradação do corante têxtil <i>Reactive Black 5</i> / Émerson Felipe Mendonça da Silva - 2021. 124 folhas, il., gráfs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida. Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021. Inclui Referências e Apêndice.</p> <p>1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Sistemas monolíticos. 4. Malhas metálicas. 5. Latão. 6. <i>Reactive black 5</i>. 7. TiO₂. 8. ZnO. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Napoleão, Daniella Carla (Coorientadora). III. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2021-132</p>
-------	---

ÉMERSON FELIPE MENDONÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE UM FOTORREATOR ESTRUTURADO DE MALHAS DE LATÃO
PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL *REACTIVE BLACK 5***

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 25/02/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Oihane Sanz Iturralde (Examinadora Externa)
Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibersitatea

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho de pesquisa inteiramente aos meus pais, Carla Michele e Edmilson Severino, e a minha avó Teresa Genuíno. Os três são os maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me acompanhado durante todo decorrer deste projeto de pesquisa me dando sabedoria e forças para chegar até o final. Pelas graças e dons derramados sobre mim durante toda minha vida através do Seu Espírito Santo e da sua santa mãe, a Virgem Maria.

Aos meus pais, Carla Michele e Edmilson Severino, por todo amor, apoio, incentivo e paciência durante toda a minha vida e principalmente ao decorrer do mestrado. Eles nunca mediram esforços para me ver chegar até esta etapa da minha vida.

À minha irmã, Erica Vitória, por todo companheirismo, preocupação e por todos os momentos que compartilhamos.

À minha avó, Tereza Genuíno, por me motivar a ser uma pessoa melhor a cada dia e por todo auxílio durante o curso.

À minha namorada, Clara Vitória, pela compreensão e paciência demonstrada durante o período do curso. Por estar sempre ao meu lado, me apoiando e motivando.

Aos amigos que me acompanharam durante o curso Ramon Vínicius, Erica Dantas, Vanessa Oliveira, Carolina Barros, Diego Rafael, Denisson Libório, Shirley Rupert, Geniel Talavera e a todos da turma do PPGEQ de 2019.1 e agregados. Vocês foram verdadeiros companheiros durante o curso, compartilhando ótimos momentos, dividindo comigo seus conhecimentos e ensinando a importância do trabalho em equipe.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Luciano Costa, por todo conhecimento transmitido, pela dedicação, paciência e por sempre se mostrar solícito para ajudar nas dificuldades e dúvidas encontradas na construção desse trabalho. Pelo companheirismo e momentos que pudemos compartilhar fora do laboratório, os pedais de final de semana e os congressos.

A todos os integrantes do Laboratório de microrreatores aplicados à indústria química (μ RAIQ) do departamento de engenharia química da UFPE, André Ribeiro, Érica Dantas, Ítalo Araújo, Evelle Duarte, Thiago Simões por toda ajuda e companheirismo durante a realização dos experimentos aqui descritos, compartilhando sempre seus conhecimentos. Em especial a Erica Dantas, minha companheira e amiga de laboratório, a quem admiro muito e com quem pude aprender bastante nesse período, juntos compartilhamos os momentos bons e ruins durante a realização dos experimentos, obrigado pelas conversas, risadas, por todo o carinho. A André Ribeiro, que foi como um irmão nesse período, pelas caronas para o DEQ, ajudas, conversas, conselhos e traduções.

À minha coorientadora, Prof^a Dr^a. Daniella Napoleão que sempre se mostrou solícita e paciente para ajudar e tirar dúvida em sua sala. Por todo o conhecimento compartilhado, sua contribuição foi essencial para a realização deste trabalho de pesquisa.

Ao Laboratório de Bioquímica de Proteínas da UFPE que contribuiu com a realização dos testes de toxicidade bacteriana descrito neste trabalho. Ao departamento de física da UFPE que colaborou com as análises de difração de raios X das malhas de latão e dos filmes fotocatalíticos.

A todos do departamento de Engenharia Química e da Universidade Federal de Pernambuco, professores e funcionários, que demonstraram estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

Deixo aqui meu agradecimento especial aos profissionais de saúde que lutaram diariamente no combate da pandemia do COVID-19, vocês são verdadeiros heróis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos (Isaac Newton).

RESUMO

A fotocatalise heterogênea é uma alternativa sustentável aos métodos convencionais para tratamento de efluente. Nesta técnica utiliza-se semicondutores que podem ser ativados a partir da radiação solar, formando radicais oxidantes que reagem com os poluentes. Geralmente, estes semicondutores encontram-se suspensos no meio reacional, sendo necessárias etapas adicionais para recupera-los. Uma saída para contornar este inconveniente, é a imobilização destes semicondutores sobre um substrato. Neste trabalho foi usado o latão, uma liga de Zn e Cu de baixo custo, que pode ser calcinada a altas temperaturas. Entretanto, a imobilização do catalisador diminui sua área de contato, reduzindo assim a eficiência do processo. Para solucionar este problema, podem ser utilizados sistemas estruturados, que possuem alta relação superfície/volume. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um reator fotocatalítico estruturado do tipo monólito de latão para degradação fotocatalítica de corantes têxteis. Inicialmente, os semicondutores, TiO_2 e ZnO , foram imobilizados pela técnica de *washcoating* sobre as malhas de latão calcinadas e avaliados na fotodegradação do corante *Reactive Black 5* (RB5) em um reator tipo batelada, em que foram analisadas as variáveis: abertura da malha de latão (M80 e M40); fotocatalisador depositado (ZnO e TiO_2) e massa imobilizada (1 e 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Os resultados preliminares indicaram como melhores condições para a construção dos monólitos uma malha M80 recoberta com 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ de TiO_2 . Os fotocatalisadores foram caracterizados pela técnica de difração de raios X (DRX), pela qual foi possível verificar a presença de óxidos de zinco e cobre na superfície do latão calcinado, além de picos característicos do ZnO e TiO_2 nas malhas recobertas. O perfil hidrodinâmico do fotorreator monolítico apontou uma diminuição no número de *Pecllet* com o aumento da vazão de reciclo. O baixo número de Reynolds indicou um escoamento laminar nos canais dos monólitos. A eficiência fotocatalítica dos monólitos de latão foi testada frente a degradação do RB5 no reator com reciclo, sendo observados os efeitos: da vazão de reciclo (1, 2 e 3 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$), do pH do meio (4, 7 e 9), da concentração inicial do corante (10, 25 e 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e da fonte de radiação (artificial e solar). A vazão de 2 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ apresentou uma redução levemente maior dos picos característicos do RB5 no espectro de ultravioleta-visível (UV-Vis). O estudo do pH revelou uma alta adsorção na superfície dos monólitos em pH 7 e 4, enquanto em pH 9 este efeito foi desprezível. Neste último, foi obtida uma degradação de 97,6%. Mesmo com o aumento da concentração para 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obteve-se uma degradação do RB5 de 63,8%. O uso da radiação solar proporcionou uma eficiência fotocatalítica de 67,5%. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo

cinético de pseudo primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood com R^2 superiores a 0,96. Os monólitos apresentaram boa estabilidade após 5 ciclos consecutivos da reação fotocatalítica. Os testes de toxicidade mostraram a ausência de intermediários tóxicos após a fotodegradação. Diante dos resultados, os monólitos de malha de latão apresentaram-se como sistemas eficientes na degradação do RB5, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; sistemas monolíticos; malhas metálicas; latão; *reactive black 5*; TiO_2 ; ZnO .

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a sustainable alternative to conventional wastewater treatment methods. This technique uses semiconductors that can be activated from solar radiation, forming oxidizing radicals that react with pollutants. These semiconductors are suspended in the reaction medium, requiring additional steps to recover them. One way out of this inconvenience is the immobilization of these semiconductors on a substrate. In this work, brass, a low-cost alloy of Zn and Cu, which can be calcined at high temperatures, was used. However, the immobilization of the catalyst reduces its contact area, thus reducing the efficiency of the process. To solve this problem, structured systems can be used, which have a high surface/volume ratio. This work had as objective the development of a structured photocatalytic reactor of the monolith type of brass for photocatalytic degradation of textile dyes. Initially, the semiconductors, TiO₂ and ZnO, were immobilized by the washcoating technique on the calcined brass meshes and evaluated in the photodegradation of the dye Reactive Black 5 (RB5) in a batch reactor, in which the variables: opening of the mesh was analyzed. brass (M80 and M40); deposited photocatalyst (ZnO and TiO₂) and immobilized mass (1 and 2 mg.cm⁻²). The preliminary results indicated as the best conditions for constructing the monoliths an M80 mesh covered with 2 g.cm⁻² of TiO₂. The photocatalysts were characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique, through which it was possible to verify the presence of zinc and copper oxides on the surface of the calcined brass, in addition to characteristic peaks of ZnO and TiO₂ in the coated meshes. The hydrodynamic profile of the monolithic photoreactor showed a decrease in the number of Peclet as the recycling flow increased. The low Reynolds number indicated a laminar flow in the monolith channels. The photocatalytic efficiency of the brass monoliths was tested against the degradation of RB5 in the reactor with recycling, observing the effects of the recycling flow (1, 2 and 3 L.h⁻¹), the pH of the medium (4, 7 and 9), the initial concentration of the dye (10, 25 and 40 mg.L⁻¹) and radiation source (artificial and solar). The flow rate of 2 L.h⁻¹ showed a slightly greater reduction in the characteristic peaks of RB5 in the ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrum. The pH study revealed a high adsorption on the surface of the monoliths at pH 7 and 4, while at pH 9 this effect was negligible. In the latter, a degradation of 97.6% was obtained. Even with an increase in the concentration to 40mg.L⁻¹, a degradation of RB5 of 63.8% was obtained. The use of solar radiation provided a photocatalytic efficiency of 67.5%. The experimental data fit well with the Langmuir-Hinshelwood pseudo first-order kinetic model with R² greater than 0.96. The monoliths showed good stability after 5 consecutive

cycles of the photocatalytic reaction. Toxicity tests showed the absence of toxic intermediates after photodegradation. In view of the results, the brass mesh monoliths presented themselves as efficient systems in the degradation of RB5, is a promising alternative for treating textile effluents.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; monolithic systems; metallic meshes; brass; reactive black 5; TiO₂; ZnO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fluxo produtivo da cadeia têxtil e de confecção.....	27
Figura 2 –	Fórmula estrutural do corante RB5.....	30
Figura 3 –	Estação de tratamento de uma lavanderia de Caruaru, agreste Pernambucano.....	32
Figura 4 –	Principais processos ocorridos na partícula do semiconductor quando foto-excitado.....	35
Figura 5 –	Disposição geométrica das estruturas cristalinas de células unitárias de TiO ₂	37
Figura 6 –	Representação das estruturas das cristalinas do ZnO.....	39
Figura 7 –	Monólito metálico.....	45
Figura 8 –	Malhas metálicas de latão com diferentes aberturas.....	47
Figura 9 –	Máquina de fabricação própria utilizada para imobilização do catalisador nas malhas de latão.....	55
Figura 10	Máquina de fabricação própria utilizada na construção dos canais longitudinais e paralelos dos monólitos de malha de latão.....	59
Figura 11 –	Monólitos de malhas de latão construídos para o processo de fotodegradação do corante.....	59
Figura 12 –	Fotorreator contínuo com reciclo (medidas em cm).....	61
Figura 13 –	Sistema fotocatalítico (medidas em cm).....	62
Figura 14 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (índice 1) e perfil de distribuição de tamanho de poro correspondente (índice 2).....	69
Figura 15 –	Difratogramas de raio X das malhas de latão M80: sem tratamento térmico (LT-ST); calcinada a 500°C sem recobrimento (LT500°C-SR) e calcinada e recoberta com 2 mg.cm ⁻² de ZnO ou TiO ₂ (LT500°C- ZnO ou LT500°C-TiO ₂).....	71
Figura 16 –	Espectro de UV-Vis da solução contendo 25 mg.L ⁻¹ do corante RB5 nos pH 4, natural (~6,5) e 9.....	74
Figura 17 –	Efeito da abertura da malha de latão na atividade fotocatalítica, utilizando malhas M40 e M80 sem tratamento térmico (M40-ST e M80-ST) e calcinadas sem recobrimento (M40-SR e M80-SR) em um reator do tipo batelada, partindo de uma concentração de RB5 de 25	

	mg.L ⁻¹ a pH natural (~6,5).....	75
Figura 18 –	Efeito do tipo (ZnO ou TiO ₂) e da massa do catalisador 1 mg.cm ⁻² (M80-ZnO/1 e M80- TiO ₂ /1) e 2 mg.cm ⁻² (M80-ZnO/2 e M80-TiO ₂ /2) na atividade fotocatalítica, utilizando malhas M80 4x4 cm em um reator do tipo batelada, partindo de uma concentração inicial de RB5 de 25 mg.L ⁻¹ a pH natural (~6,5).....	77
Figura 19 –	Massa de TiO ₂ aderida aos monólitos de malhas de latão após cada recobrimento.....	81
Figura 20 –	Comportamento do pulso de corante RB5 ao longo do tempo no fotorreator contínuo com reciclo para diferentes vazões na presença e ausência dos monólitos.....	83
Figura 21 –	Função tempo de residência obtida para os pulsos de corante RB5 nas diferentes vazões na presença e ausência dos monólitos de malha de latão.....	84
Figura 22 –	Efeito da vazão de reciclo na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ no fotorreator contínuo com reciclo, partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L ⁻¹ a pH natural (~6,5).....	87
Figura 23 –	Espectros de UV-Vis das soluções após a reação fotocatalítica utilizando as diferentes vazões estudadas.....	88
Figura 24 –	Efeito do pH da solução do corante na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h ⁻¹ , partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L ⁻¹	89
Figura 25 –	Efeito do pH da solução do corante na adsorção na superfície do catalisador, utilizando monólitos de malhas de M80, recobertos com 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h ⁻¹ , partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L ⁻¹	90
Figura 26 –	Efeito da fotólise (reação sem monólito) e superfície do latão na degradação do corante, utilizando monólitos de malhas de M80, sem tratamento térmico (ST) e calcinados a 500 °C sem recobrimento (SR) no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2L.h ⁻¹ , partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L ⁻¹ a pH 9.....	91

Figura 27 –	Efeito da concentração inicial do corante na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h ⁻¹ , partindo de diferentes concentrações de RB5 a pH 9.....	92
Figura 28 –	Efeito do tipo de radiação solar natural e artificial na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas de M80, recobertos com 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h ⁻¹ , partindo de uma concentração de 25 mg.L ⁻¹ de RB5 a pH 9.....	93
Figura 29 –	Incidência de fótons de UV-A e UV-B das fontes solar natural e artificial.....	95
Figura 30 –	Espectros de UV-vis ao longo da reação fotocatalítica com fontes de radiação.....	96
Figura 31 –	Cinética de fotodegradação da solução de 25 mg.L ⁻¹ de RB5 a pH 9 sob luz solar e lâmpada <i>sunlight</i> (artificial) como fonte de radiação, utilizando monólito de malha M80 recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂ ...	97
Figura 32 –	Estudo do reúso do fotocatalisador estruturado em 5 ciclos consecutivos com ensaios nas condições: monólito de malhada M80 2,0 mg.cm ⁻² de TiO ₂ partindo de uma solução 25 mg.L ⁻¹ de RB5 a pH 9 e utilizando a lâmpada <i>sunlight</i> (artificial) como fonte de radiação.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra.....	28
Tabela 2 –	Potencial padrão de redução de vários oxidantes.....	33
Tabela 3 –	Classificação dos processos oxidativos avançados.....	34
Tabela 4 –	Aplicação do TiO ₂ na degradação fotocatalítica de corantes.....	38
Tabela 5 –	Aplicação do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes.....	40
Tabela 6 –	Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos.....	45
Tabela 7 –	Aplicações das malhas metálicas em processos fotocatalíticos.....	48
Tabela 8 –	Características estruturais das malhas de latão	53
Tabela 9 –	Testes realizados com os sistemas monolíticos no reator fotocatalítico contínuo com reciclo.....	65
Tabela 10 –	Características estruturais das partículas de TiO ₂ -P25/PVA e de ZnO utilizadas no recobrimento das malhas de latão.....	70
Tabela 11 –	Tamanho médio dos cristais de ZnO e TiO ₂ das amostras LT500°C-SR, LT500°C-ZnO e LT500°C-TiO ₂	73
Tabela 12 –	Propriedades do sistema monólito de malha de latão revestidos de TiO ₂	79
Tabela 13 –	Aderência dos filmes de TiO ₂ aos monólitos de malha de latão.....	81
Tabela 14 –	Parâmetros hidrodinâmicos do fotorreator.....	85
Tabela 15 –	Números de Reynolds nos monólitos obtidos nas diferentes vazões estudadas.....	85
Tabela 16 –	Quantidade média de sementes germinadas para a solução do corante RB5 inicial e tratada, controle positivo e controle negativo.....	101
Tabela 17 –	Crescimento radicular médio das sementes para a solução do corante RB5 inicial e tratada, controle positivo e controle negativo.....	101
Tabela 18 –	Valores dos índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) das sementes de alface, rúcula e cenoura para a solução do corante RB5 inicial (S _{inicial}) e tratada (S _{tratada}).....	102
Tabela 19 –	Resultados da DO ₆₀₀ média e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade da solução do corante RB5 inicial (S _{inicial}) e tratada (S _{tratada}).....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
COT	Carbono orgânico total
CPRH.	Agência estadual de meio ambiente e recursos hídricos
DEQ.	Departamento de engenharia química
DBO.	Demanda bioquímica de oxigênio
DO ₆₀₀	Densidade óptica a 600 nm
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	Reflectância difusa
DRX	Difração de raios X
EDS	Energia espalhada de raio X
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NLDFT	<i>Non-local Density Functional Theory</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
Pe	Número de Peclet
PCZ	Ponto de carga zero
PET	Politereftalato de etileno
POA	Processos oxidativos avançados
PVA	Poliacetato de vinila

RB5	<i>Reactive black 5</i>
Re	Número de Reynolds
UFC	Unidade formadora de colônias
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta – visível
μRAIQ	Laboratório de microrreatores aplicados à indústria química

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda	Nm
Δ	Liberação de calor	Adimensional
ρ	Densidade do fluido	kg.m^{-3}
μ	Viscosidade do fluido	Pa.s
δ	Espessura média da camada de catalisador	Mm
ε	Fração vazia	Adimensional
σ	Variância	Adimensional
$h\nu$	Fóton	Adimensional
A_s	Área superficial geométrica	cm^2
C	Concentração	mg.L^{-1}
C_0	Concentração inicial	mg.L^{-1}
D_{hkl}	Tamanho médio de cristal	Nm
D_h	Diâmetro hidráulico	M
E_0	Potencial de oxidação	V
e^-	Elétron	Adimensional
h^+	Lacuna na superfície do catalisador	Adimensional
k	Constante de velocidade	min^{-1}
\bar{t}	Tempo de residência	S
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
V_t	Volume total	cm^3
V_c	Volume dos canais	cm^3

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	A ÁGUA	25
2.2	A INDÚSTRIA TÊXTIL	26
2.3	CORANTES TÊXTEIS	27
2.3.1	Corantes reativos	29
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	31
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	33
2.6	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	34
2.6.1	Dióxido de titânio	37
2.6.2	Óxido de zinco	39
2.7	IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES	41
2.7.1	O latão	42
2.8	SISTEMAS ESTRUTURADOS	44
2.8.1	Monólitos	44
2.8.2	Malhas metálicas	47
2.9	ESTUDO CINÉTICO	49
2.10	TOXICIDADE	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	LIMPEZA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS MALHAS DE LATÃO	53
3.2	SUSPENSÕES FOTOCATALÍTICAS	54
3.3	PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	55
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E FILMES FOTOCATALÍTICOS SOBRE AS MALHAS DE LATÃO	56
3.5	PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO	57
3.6	ESTUDO PRELIMINAR EM REATOR DO TIPO BATELADA	57
3.7	CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS ESTRUTURADOS (MONÓLITOS)	58
3.8	TESTE DE ADERÊNCIA DO FILME FOTOCATALÍTICO SOBRE MONÓLITOS	60
3.9	REATOR FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO COM RECICLO	60
3.9.1	Estudo hidrodinâmico do Fotorreator	62

3.10	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO	64
3.11	ESTUDO CINÉTICO	66
3.12	REÚSO DO FOTOCATALISADOR	66
3.13	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE	66
3.13.1	Toxicidade crônica frente a sementes	67
3.13.2	Toxicidade aguda frente a bactérias	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E FILMES FOTOCATALÍTICOS SOBRE AS MALHAS DE LATÃO	69
4.2	QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO	73
4.3	ESTUDO PRELIMINAR EM REATOR DO TIPO BATELADA	75
4.3.1	Influência da abertura da malha	75
4.3.2	Efeito do tipo e da massa de catalisador	76
4.4	CARACTERÍSTICAS DOS MONÓLITOS DE MALHA DE LATÃO	78
4.5	RECOBRIMENTO E TESTE DE ADERÊNCIA DO FILME FOTOCATALÍTICO SOBRE MONÓLITOS	80
4.6	ESTUDO HIDRODINÂMICO DO FOTORREATOR	82
4.7	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO	86
4.7.1	Influência da vazão de reciclo	86
4.7.2	Ação do pH do corante	88
4.7.3	Interferência da fotólise e composição da superfície das malhas	91
4.7.4	Influência da concentração inicial do corante	92
4.7.5	Efeito do tipo de radiação solar: artificial ou natural	93
4.8	ESTUDO CINÉTICO	97
4.9	REÚSO DO FOTOCATALISADOR	98
4.10	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE	100
4.10.1	Toxicidade crônica frente a sementes	100
4.10.2	Toxicidade aguda frente a bactérias	103
5	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS	106
	APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA NO ESPECTROFOTÔMETRO DE UV-VIS PARA QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE RB5	124

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, e desenvolvimento agrônômico e industrial das últimas décadas houve um aumento considerável na quantidade de compostos poluentes lançados no meio ambiente. Este cenário levou a poluição dos recursos hídricos, elevando a demanda pela água, tornando este recurso ainda mais escasso (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

Em virtude da sua linha de produção e de seus efluentes, as indústrias são grandes colaboradoras para o aumento dessa demanda. Sendo o setor têxtil um dos que mais contribui para a contaminação das águas naturais no planeta (INAGAKI *et al.* 2015). As indústrias desse setor apresentam uma elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado, em média 200 L.kg⁻¹ de tecido, gerando assim uma grande quantidade de efluentes (TREVIZANI *et al.*, 2019; PELLICER *et al.* 2020).

Estes efluentes devido a presença dos corantes e insumos utilizados na etapa de beneficiamento das fibras, são complexos quimicamente, possuem alta demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio, alto teor de sólidos dissolvidos e em suspensão, e exibem uma coloração variada (AL-MAMUN *et al.* 2019). Os corantes têxteis são compostos recalcitrantes que apresentam estruturas complexas e resistentes a degradação biológica, sendo encontrados no efluente final por não se ligarem totalmente as fibras (BOURAIÉ; DIN, 2016).

Uma série de processos utilizando métodos físico-químicos foram desenvolvidos para o tratamento de efluentes têxteis. Porém, tais processos não são eficazes na completa degradação dos corantes, devido à sua complexidade química. Ocorrendo em muitos casos apenas uma transferência de fase destes compostos. Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento e o aprimoramento de processos que possam ser utilizados, de maneira complementar ou alternativo, para o tratamento de efluentes com a presença dos diferentes poluentes (JUSTINO *et al.* 2019; PELLICER *et al.* 2020 RIBEIRO *et al.* 2020).

Como alternativa comprovada aos métodos convencionais de tratamento de efluente, os processos oxidativos avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem de simples operação e apresentarem alta eficiência na degradação de diversas substâncias orgânicas (VALLEJO *et al.* 2015). Estes processos baseiam-se na geração *in situ* de radicais oxidantes, dentre os quais o principal é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Devido ao seu alto potencial de redução e baixa seletividade, ele é um oxidante altamente reativo, sendo capaz de alcançar a

total mineralização de compostos orgânicos, ou seja, transformá-los em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (BABU *et al.* 2019).

Dentre os POA, os processos fotocatalíticos heterogêneos se destacam devido à sua versatilidade. Este tipo de processo consiste no uso de semicondutores, que podem ser ativados ao receberem uma energia maior que seu *band gap*. Com a ativação há a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron/buraco, que funcionam como sítios redutores e oxidantes, respectivamente, e catalisam as reações de degradação dos compostos orgânicos (LU *et al.* 2016a).

Contudo, umas das limitações da fotocatalise heterogênea é que em muitos processos o semicondutor encontra-se suspenso no meio reacional o que dificulta sua remoção após o processo. Nestes casos são necessárias etapas adicionais que são indesejáveis por aumentarem os custos da operação. Para mitigar este inconveniente, alguns estudos têm sido realizados com o uso do catalisador suportado em diferentes substratos (CÁMARA *et al.* 2016; ADAMEK *et al.* 2019; CHANG; CHAO; LIN, 2019). A escolha do tipo de substrato é geralmente direcionada observando suas propriedades térmicas, químicas, mecânicas e fotocatalíticas (MURGOLO *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2020). Neste trabalho, a escolha do latão (liga metálica de cobre e zinco) foi motivada pelo custo, facilidade de moldagem em diversas geometrias, sua flexibilidade e por apresentar alto ponto de fusão, podendo ser calcinado a altas temperaturas. Após o processo de calcinação é observada a formação óxido de zinco e/ou cobre em sua superfície, que podem também atuar na fotodegradação (CHOU *et al.* 2017; CHANG *et al.* 2016).

No entanto a diminuição da superfície de contato do catalisador com o efluente reduz a eficiência desses sistemas (MURGOLO *et al.* 2017; HEGEDŰS *et al.* 2017). Buscando minimizar este problema, uma alternativa é a utilização de sistemas estruturados, do tipo monólito, no intuito de aumentar a relação superfície/volume do fotorreator. Os sistemas monolíticos apresentam como características redução dos efeitos limitantes causados pela transferência de massa, grande área superficial por unidade de volume, e a capacidade de *numbering up*, ou seja, a capacidade de se trabalhar com vários monólitos ligados em série (ALMEIDA, 2010). Suas características permitem que uma maior quantidade de catalisador seja imobilizada em sua superfície, o que aumenta a eficiência do sistema na degradação fotocatalítica (RIBEIRO *et al.* 2020). Assim, é interessante avaliar a aplicação dessas estruturas construídas a partir de malhas metálicas.

A utilização das malhas metálicas permite a criação de reatores fotocatalíticos compactos e eficientes em diversas formas devido as suas características. Elas apresentam

como principais vantagens sua grande área geométrica superficial, o fornecimento de altas concentrações de catalisador depositado por unidade de área, altos coeficientes de transferência de massa, resistência mecânica e flexibilidade (PORSIN *et al.* 2016). Com isso, este tipo de estrutura é capaz de operar em altas velocidades espaciais podendo assim tratar grandes volumes de efluentes (TRINDADE *et al.* 2018). Em razão de suas características, estas estruturas veem sendo utilizadas como suporte catalítico em diferentes áreas, como a combustão de fuligem de diesel (BANÚS *et al.* 2014), reforma a vapor de etanol (DEL RÍO; LÓPEZ; MARBÁN, 2014; GAN *et al.* 2018), produção de hidrogênio (LAMOUCHE; ASSAKER; CHTOUROU, 2019), além de ser amplamente aplicada na fotodegradação de compostos orgânicos (VU *et al.* 2013; TRINDADE *et al.* 2018; RAVICHANDRAN *et al.* 2018; ZARGAZI; ENTEZAR, 2020; XU *et al.* 2020)

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de fotorreatores constituídos de sistemas monolíticos de malhas de latão para a degradação fotocatalítica de corantes têxteis. Para tanto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Construir sistemas monolíticos de malhas de latão
- Preparar filmes fotocatalíticos de TiO_2 e ZnO sobre malhas de latão calcinado;
- Caracterizar fotocatalisadores em pó e filmes fotocatalíticos sobre malhas de latão;
- Elaborar metodologia para quantificação do corante RB5;
- Realizar estudo preliminar da influência da abertura da malha, do tipo de catalisador e sua massa, frente a degradação do corante RB5 em sistema batelada;
- Desenvolver reator fotocatalítico contínuo com reciclo;
- Conduzir um estudo hidrodinâmico do reator com os sistemas monolíticos;
- Avaliar os sistemas monolíticos mediante a fotodegradação dos corantes RB5 irradiados por lâmpada *sunlight* (artificial) em um reator tubular com reciclo, estudando a influência da vazão de reciclo; pH do meio; concentração inicial do corante e tipo de radiação por meio de acompanhamento cinético da fotodegradação do RB5;
- Estudar a cinética de fotodegradação do RB5 utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood;
- Promover teste de durabilidade do fotocatalisador estruturado;

- Verificar a toxicidade das soluções antes e após tratamento através de ensaios de ecotoxicidade frente a sementes e bactérias.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A ÁGUA

A água é um recurso natural indispensável para a manutenção da vida na Terra, sendo essencial em diversas aplicações, além de possuir uma grande importância para o desenvolvimento socioeconômico de uma região (ESTENDER; PINHEIRO, 2015). Mesmo tratando-se de um recurso abundante no planeta, ocupando aproximadamente 70% de sua superfície, e dito como renovável, o seu consumo deve ser feito de modo consciente. Considerando que 97% do total deste bem correspondem à água salgada e 3% à água doce, é importante ressaltar que apenas 0,3% desta última encontra-se disponível em mananciais superficiais (AUGUSTO *et al.* 2012).

A Organização das Nações Unidas (ONU) já alertava no ano de 1998, em sua conferência internacional sobre a água, acerca do esgotamento deste recurso no planeta. Isto porque sua qualidade é ameaçada cada vez mais devido ao aumento populacional e mudanças climáticas. Além do desenvolvimento das atividades agrícolas e industriais, sendo estes dois setores os responsáveis pelo maior consumo de água doce disponível. Segundo o Relatório Mundial da ONU sobre “Desenvolvimento dos Recursos Hídricos” do ano de 2019, a quantidade de água consumida pela agricultura e pelo setor industrial (incluindo o de geração de energia) corresponde, respectivamente, a 69 e 19% da água consumida anualmente em todo o mundo (ONU, 2019).

Arelado ao grande consumo de água pelas indústrias, o crescimento e desenvolvimento industrial compromete diretamente a qualidade da água em todo o mundo devido à geração e despejos de efluentes no meio ambiente. De acordo com o Relatório Mundial da ONU sobre “Desenvolvimento dos Recursos Hídricos” de 2017, foram lançados diariamente milhões de toneladas de esgotos e resíduos industriais sem o devido tratamento nos corpos hídricos de todo o mundo, tornando a água imprópria para o consumo (ONU, 2017).

Segundo Inagaki *et al.* (2015) o setor têxtil é um dos setores industriais que mais contribui para a contaminação de águas naturais no planeta, por envolver grande quantidade de água em quase todo seu processo produtivo. De acordo com Trevizani *et al.* (2019) as indústrias têxteis detêm uma elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado. Portanto, o tratamento eficaz de seus efluentes é de suma importância para a preservação do meio ambiente aquático.

2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL

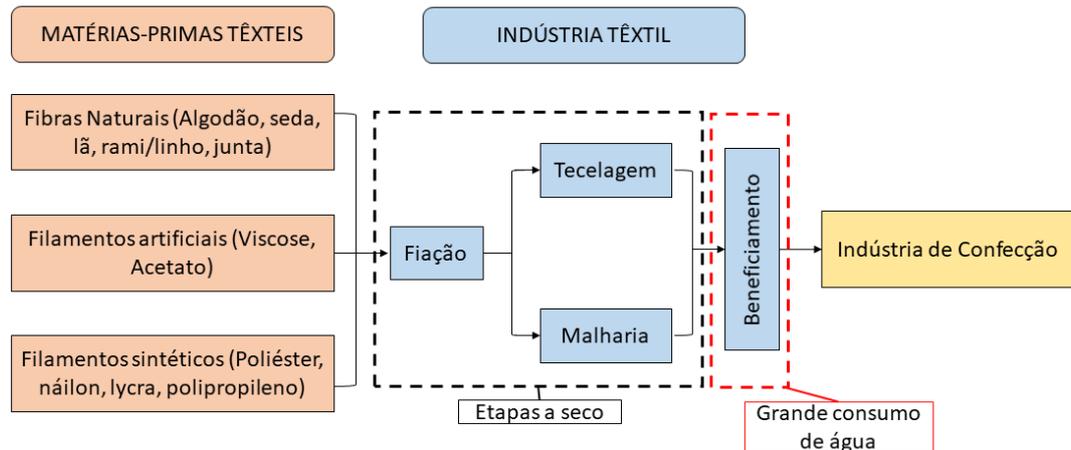
A indústria têxtil é bastante ampla e importante nos âmbitos social, cultural, político e econômico de um país. Considerada como uma indústria de transformação, é responsável por produzir os mais diversos tipos de tecidos a partir da matéria-prima fibrosa (QUEIROZ *et al.* 2019). Ao longo dos anos, o setor têxtil desenvolveu-se com uma grande infraestrutura produtiva a fim de atender à crescente demanda existente (SOBREIRA, 2019).

Na região Nordeste do Brasil, este setor é caracterizado pela produção de artigos de confecção, destacando-se a forte atuação na fabricação de jeans. Seu mercado é voltado essencialmente para o consumo interno, representando 2,3% do valor da transformação industrial (VTI) da região (FEBRATEx, 2018). Em 2017 (dados mais novos), este setor foi responsável por 4,6% dos empregos da indústria de transformação regional, perfazendo 16,2% do valor bruto da produção industrial (VBPI) das indústrias têxteis do Brasil (MENDES JÚNIOR, 2019).

Em Pernambuco, a indústria têxtil está presente em 35 municípios, concentrando-se principalmente na capital, Recife, e no polo do agreste, com destaque para três cidades: Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. Juntos os quatro municípios concentram 65,8% de todos os estabelecimentos formais das indústrias têxteis e de confecção do estado (ANDRADE, ROCHA, MOURA, 2016). Dentre as principais indústrias do segmento têxtil presente no estado estão as de alvejamento, tingimento e torção em fios, tecidos, artefatos têxteis e peças de vestuário, que também são conhecidos como lavanderias de jeans (SEFAZ, 2015).

A cadeia produtiva das indústrias têxteis apresenta várias etapas que englobam desde a produção das fibras até o produto acabado e confeccionado (Figura 1). Ela pode ser resumida pelas etapas a seco, de fiação e tecelagem, além da etapa de beneficiamento, na qual são efetuados os processos de lavagem e tingimento dos tecidos (FERREIRA, SPANHOL, KELLER, 2009).

Figura 1 - Fluxo produtivo da cadeia têxtil e de confecção



Fonte: Adaptada de Mendes Júnior (2019).

Na etapa de beneficiamento, que ocorre nas lavanderias, verifica-se um consumo de grande volume de água, em média 200 L por quilo de tecido produzido, o que leva a geração de grande volume de efluente (PELLICER *et al.* 2020). Estes efluentes apresentam-se com grande diversidade, complexos quimicamente e coloridos, devido a presença dos corantes que são utilizados na etapa de tingimento e demais insumos utilizados na indústria têxtil (PIZATO *et al.* 2017).

2.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes presentes no efluente têxtil são moléculas recalcitrantes, complexas quimicamente, que quando despejadas sem o tratamento adequado podem causar problemas ao meio ambiente. São substâncias capazes de apresentar efeitos crônicos, como danos mutagênicos e efeitos carcinogênicos em relação à biota local (DELLAMATRICE *et al.* 2017).

Segundo Zanoni e Yamanaka (2016), esses corantes são compostos orgânicos coloridos ou que apresentam fluorescência e são responsáveis por conferir cor as fibras por uma absorção seletiva de luz. São característicos por apresentarem dois grupos principais: o cromóforo, responsável pela coloração, e o funcional, responsável pela fixação do corante na fibra (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Estas substâncias também são caracterizadas pelo grande número de carbonos presente em sua estrutura, com presença de anéis aromáticos, podendo conter também alguns heteroátomos, como enxofre, cloro ou nitrogênio. Este último é característico do grupo dos azos corantes, que possuem em sua estrutura um ou mais grupos

azo (C-N=N-C), sendo o grupo cromóforo mais utilizado nas indústrias têxteis (COTILLAS *et al.* 2018).

Este grupo de corantes merece atenção, pois a quebra anaeróbica de suas ligações azos geram aminas aromáticas, que apresentam alta toxicidade e podem ser cancerígenas e mutagênicas. Adicionalmente, os corantes azos apresentam grupamentos aromáticos complexos que são capazes de diminuir o oxigênio dissolvido e modificar sua demanda bioquímica, causando grandes danos a flora, a fauna e para os seres humanos (HOLANDA *et al.* 2015; JAAFARZADEH *et al.* 2018; SILVA *et al.* 2017).

Eles representam mais de 60% dos corantes utilizados no mundo e apresentam grande diversidade estrutural. A fim de melhorar a estabilidade química, biológica e fotocatalítica, a resistência a exposição à luz, microrganismos, água e sabão, as suas propriedades são aprimoradas. Com isso, tornam-se resistentes à degradação sendo necessário o desenvolvimento de metodologias eficientes na remoção destes compostos do efluente antes de seu despejo nos corpos receptores (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; JAAFARZADEH *et al.* 2018; SHAH, 2014)

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua forma de fixação na fibra, sendo divididos em: reativos, diretos, azoicos, à tina, catiônicos, ácidos ou aniônicos, pré-metalizados, dispersos e corantes à cuba (GRCIC *et al.* 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Na Tabela 1 são apresentados os principais aspectos destas classes de corante, assim como a relação entre o substrato e o modo de aplicação para cada uma delas.

Tabela 1 - Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra (continua)

Classe	Principais substratos	Métodos de aplicação
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações e Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditonito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra

Tabela 1 – Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra (continuação)

Classe	Principais substratos	Métodos de aplicação
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.
Catiônicos	Lã, seda algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. O tingimento ocorre empregando usualmente ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água.
Pré-metalizados	Lã e couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes são derivados de cromo, como o dicromato.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação.
À cuba	Algodão e viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma.

Fonte: Adaptada de Zanoni; Yamanaka (2016).

Dentre as classes de corantes listadas na Tabela 1, os corantes reativos merecem destaque por serem os mais utilizados nas indústrias têxteis devido à sua ampla gama de tons de cores, facilidade de uso e baixo consumo de energia no processo de fixação (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

2.3.1 Corantes reativos

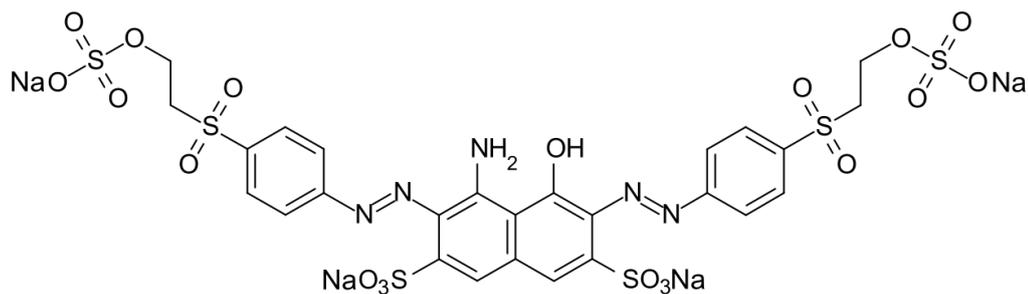
Os corantes reativos são altamente solúveis em água, merecendo dessa forma grande atenção. Uma vez que apresentam baixa fixação nas fibras, cerca de 30 a 50% destes são desprezados nos efluentes têxteis (ZANONI, YAMANAKA, 2016).

Esta classe de corante é utilizada essencialmente em fibras de celulose, como algodão, porém vem sendo cada vez mais usado em lã e poliamida. Há uma série de corantes reativos disponíveis, assim como um grande número de técnicas de tingimento para facilitar a sua

fixação (CHAVAN, 2011). As taxas de consumo de corantes reativos crescem anualmente com o aumento da demanda por produtos têxteis, e representam quatro vezes mais do que outras classes (KARIM; DHAR; HOSSAIN, 2018). Dentre os corantes reativos mais utilizados encontra-se o preto reativo 5, do inglês *reactive black 5* (RB5). O referido corante é caracterizado por apresentar alta solubilidade em água, e por possuir grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com as fibras. É utilizado principalmente no tingimento de algodão, lã, nylon e jeans (BOURAIE; DIN, 2016).

O RB5 apresenta fórmula molecular $C_{25}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ com uma massa molar de $991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo classificado como azo corante por apresentar dois grupos azos em sua estrutura (Figura 2). Devido a sua grande utilização, este corante é bastante despejado no meio sem o tratamento adequado, representando um grande problema por interferir na penetração da luz do sol, prejudicando assim o processo de fotossíntese (BUENO *et al.* 2016).

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante RB5



Fonte: Bueno *et al.* (2016).

Devido ao seu uso abundante, nos últimos anos diferentes trabalhos estudaram a remoção e degradação do preto reativo 5 (KAMALUDIN *et al.* 2019; KODASMA *et al.* 2020; LI *et al.* 2019; MOURA *et al.* 2016; PALAS; ERSOZ; ATALAY, 2018).

A exemplo de Lee *et al.* (2017), que estudaram a fotodegradação do corante usando ilmenita, um minério natural, sob irradiação solar. Os pesquisadores obtiveram uma degradação de 73% em 20 min de reação utilizando uma carga de catalisador de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os autores relataram ainda que o pH teve um efeito significativo na degradação, sendo apresentados resultados melhores em pH inferior a 7.

Bhatt e Patel (2021) estudaram a degradação fotocatalítica do RB5 usando partículas de Ag_3PO_4 com luz visível como fonte de energia. Os autores obtiveram eficiência de 90% após 2 horas de degradação em pH acima de 9. Eles relatam uma mudança na coloração do corante de azul para laranja rosado e observaram um desvio ao longo da reação do pico de absorção inicialmente observado em 595 nm. Essa mudança, segundo os autores, está

relacionada com a oxidação parcial de aminas ou redução parcial das ligações azo, o que levou a formação de intermediários imina ($=NH$) e hidroazo ($-HN-NH-$).

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os corantes utilizados na etapa de beneficiamento são na sua maioria solúveis em água, como consequência cerca de 10 a 20% do total utilizado está presente nos efluentes têxteis. Devido à presença destes compostos, estes efluentes apresentam alta demanda química de oxigênio (DQO), presença de nitrogênio, cor variada, alto teor de sólidos dissolvidos e em suspensão, surfactantes, metais pesados e outros compostos solúveis (AL-MAMUN *et al.* 2019).

Desta forma, o descarte destes efluentes sem o tratamento adequado nos meios aquáticos ameaça a fauna e a flora, visto que a presença dos corantes impede a penetração da luz solar no meio, fazendo com que a atividade fotossintética seja alterada. Isto é capaz de levar ao esgotamento do oxigênio dissolvido, resultando no desequilíbrio desse ecossistema (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Diante do exposto, estes efluentes precisam passar por tratamento adequado antes de serem despejados nos corpos receptores. No Brasil, devem atender às condições, padrões e exigências dispostas na Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. Segundo a qual, os efluentes industriais não podem conferir ao corpo receptor características em desacordo aos padrões de qualidade de água adequados aos diversos usos, além de apresentar uma remoção mínima de 60% de DBO (BRASIL, 2011). No âmbito estadual, a norma Nº 2.001 da Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH) determina uma remoção de 90% de DBO para as fontes poluidoras com a carga igual ou superior a 100 kg.dia^{-1} e 70% para as com carga inferior a 100 kg.dia^{-1} . A norma determina também que as indústrias têxteis do estado removam 80% da DQO do seu efluente (PERNAMBUCO, 2003).

Assim, torna-se importante o tratamento dos efluentes têxteis gerados, a fim de atender a legislação e garantir a qualidade do meio ambiente, além de possibilitar a reutilização da água com a consequente diminuição de seu consumo. Todavia, os processos de tratamento de efluente, geralmente utilizados na indústria têxtil estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos, quando necessário, seguidos de tratamento biológico. Nas estações de tratamento de efluentes (ETE), por vezes são utilizados sistemas de lodos ativados, que são ineficientes diante da complexidade química dos efluentes têxteis (PUNZI *et al.* 2015).

Os tratamentos físico-químicos podem ser resumidos em cinco etapas. A primeira delas consiste na remoção dos sólidos em suspensão pelos diferentes processos (gradeamento, peneiramento, caixas separadoras de óleo, sedimentação de particulados e flotação), a qual é seguida pelas etapas de homogeneização, neutralização, floculação e decantação. Porém esses tratamentos não são totalmente eficazes diante do efluente têxtil, visto que não degradam os corantes, havendo apenas uma transferência de fase (Figura 3A) (MAHALAKSHMI *et al.* 2009).

Figura 3 - Estação de tratamento de uma lavanderia de Caruaru, agreste Pernambucano



A) Lodo sólido residual do tratamento físico-químico. B) Coloração do efluente pós tratamento
Fonte: O Autor (2019).

Contudo, no tipo de tratamento apresentado na Figura 3, a carga orgânica é transferida da fase líquida para sólida, gerando novo resíduo para a indústria. Isso leva à necessidade de uma etapa adicional no tratamento de seus efluentes. Além disso, o efluente líquido residual de saída da ETE sai com coloração acentuada (Figura 3B), apesar de haver alcançado os parâmetros da Resolução CONAMA 430 de 2011 e a norma N° 2.001 da CPRH.

Diante do exposto, buscando atender às legislações ambientais cada vez mais rigorosas e diminuir os danos ao meio ambiente, vários processos alternativos, com alta eficiência, vêm sendo estudados a fim de contornar este problema. Dentre os processos estudados encontram-se: adsorção (GONZÁLEZ *et al.* 2019; VUONO *et al.* 2017), eletrocoagulação fotovoltáica (KHEMILA *et al.* 2018), osmose reversa e nanofiltração (CINPERI *et al.* 2019) e os processos oxidativos avançados (POA) (JUSTINO *et al.* 2019; AMMARI *et al.* 2019;

RIBEIRO *et al.* 2020). Dentre os quais se destacam os POA dada a simples operação, além do fato de conseguir degradar grande parte das substâncias orgânicas (VALLEJO *et al.* 2015).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa comprovada aos métodos convencionais de tratamentos de efluentes. Ao longo dos anos sua aplicação para este fim ganhou destaque, principalmente no tratamento eficiente de efluentes com teor de poluentes orgânicos com elevada DQO e baixa biodegradabilidade (BABU *et al.* 2019; AZIZ, 2019; SU *et al.* 2019).

Estes processos envolvem um conjunto de técnicas que, sob as condições adequadas, transformam os contaminantes orgânicos em ânions inorgânicos ou compostos menos tóxicos que podem ser removidos ou degradados pelos tratamentos convencionais. Os POA destacam-se por serem capazes de mineralizar totalmente esses contaminantes, transformando-os em CO₂, água e sais inorgânicos (BRITO *et al.* 2019). Entretanto, é importante salientar que em alguns casos a degradação pelos POA, caso não seja completa, pode gerar produtos menos biodegradáveis e mais tóxicos que os contaminantes de origem (ARAÚJO *et al.* 2016).

A capacidade de mineralização é uma característica importante dos POA, pois reduz a formação de resíduos sólidos quando comparado aos tratamentos convencionais. Com isso, minimiza-se a formação do lodo e conseqüentemente as etapas de pós-tratamento. Como resultado há uma diminuição nos custos do tratamento, visto que não haverá gastos com a destinação desses resíduos (BOKARE; CHOI, 2014).

Os POA podem ser caracterizados pela geração *in situ* de espécies oxidantes, sendo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) o principal oxidante gerado (BABU *et al.* 2019). Os potenciais de redução dos oxidantes mais utilizados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Potencial padrão de redução de vários oxidantes

Espécies Oxidantes	Potencial Redox (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Hipoclorito, (ClO ⁻)	1,43
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23

Fonte: Araújo *et al.* (2016).

Como pode ser observado na Tabela 2, o radical hidroxila apresenta um alto potencial de redução ($E_0 = 2,80V$), ficando abaixo apenas do flúor e acima de oxidantes utilizados no tratamento de efluente como o ozônio e o peróxido de hidrogênio. Isto faz com que esses radicais sejam altamente reativos e apresentem boa eficiência na degradação de compostos orgânicos, como os efluentes têxteis (BABU *et al.* 2019).

Os POA são divididos em dois grupos, os sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 3). Os primeiros acontecem em uma única fase, já nos heterogêneos os reagentes encontram-se em fases distintas. Geralmente as reações homogêneas empregam O_3 , H_2O_2 , radiação ultravioleta (UV) ou visível, enquanto as heterogêneas aplicam catalisadores irradiados ou não. Estes catalisadores são capazes de aumentar a velocidade da reação, sem sofrer alterações químicas (SELVABHARATHI *et al.* 2015).

Tabela 3 - Classificação dos processos oxidativos avançados

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

Fonte: Adaptada de Feltrin (2010).

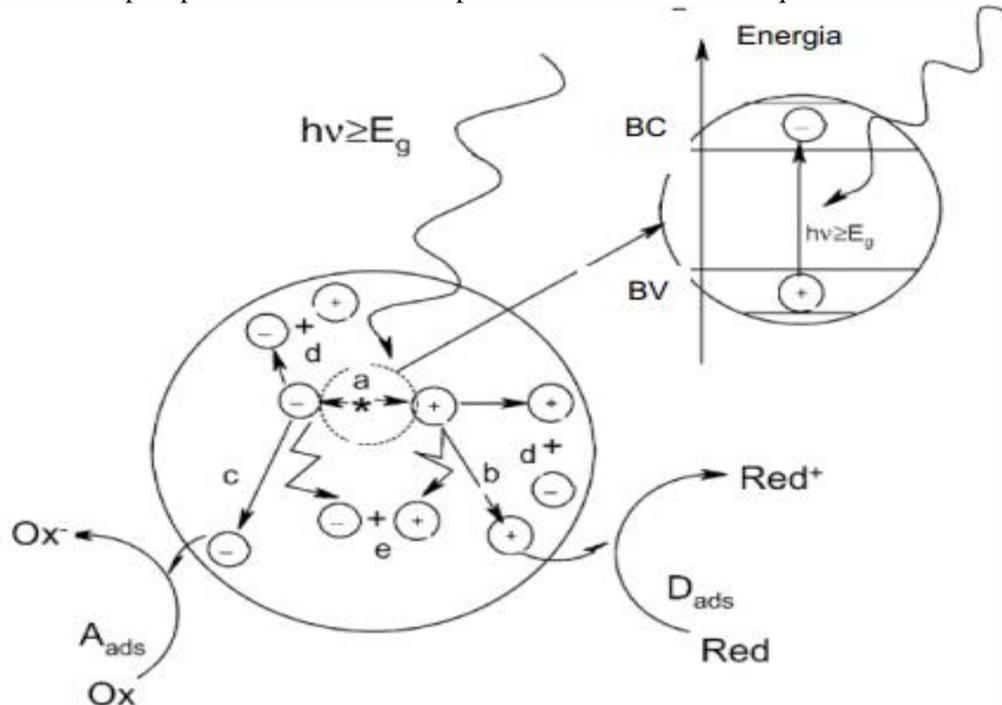
Dentre os POA, destaca-se a fotocatalise heterogênea por se tratar de uma tecnologia sustentável de conversão da energia solar e semicondutores, surgindo assim como alternativa para os grandes problemas ambientais e energéticos do planeta (ZHANG *et al.* 2016).

2.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é a junção da fotoquímica com a catálise, resultando em reações rápidas e efetivas na degradação de compostos orgânicos. É baseada na absorção de luz por semicondutores (ZnO , TiO_2 , CuO , CdS , SnO_2 e ZnS), que possuem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) apresentando uma região de *band gap* entre elas. Ao receber uma energia igual ou superior ao seu *band gap* (E_g) há a excitação de elétrons do semicondutor em sua banda de valência (BV), promovendo a migração para a

banda de condução (BC), formando assim, uma lacuna (buraco) na banda de valência. Desta forma, pares de elétrons-buracos são criados na superfície do semicondutor, funcionando assim como sítios redutores e oxidantes, que por sua vez, catalisam as reações de degradação dos compostos orgânicos (LU *et al.* 2016a). Na Figura 4 são mostradas as principais etapas que ocorrem na partícula do semicondutor quando este é foto-excitado.

Figura 4 - Principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando foto-excitado

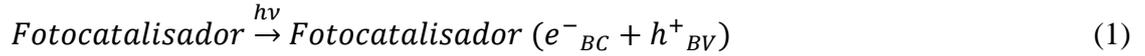


- a) geração do par e^-_{BC}/h^+_{BV} ; b) oxidação do doador (D); c) redução do aceitador (A); d) recombinação do par e^-_{BC}/h^+_{BV} fotogerados na superfície e no cerne da partícula, respectivamente

Fonte: Fioreze; Santos; Schmachtenberg (2014).

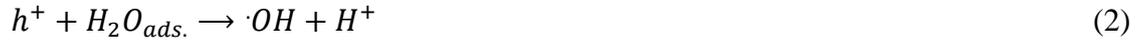
As lacunas formadas com a excitação do semicondutor apresentam potenciais consideravelmente positivos. Estes potenciais são suficientes para gerar radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (Equações de 1 a 3), por meio da oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais são capazes de oxidar o contaminante orgânico. Ademais, sabe-se que o oxigênio apresenta papel importante nas reações fotocatalíticas na presença de semicondutores, devido ao aprisionamento dos elétrons na BC como íon radical superóxido (O_2^-). Isto é um fator relevante para a eficiência da fotocatalise heterogênea, pois ajuda a evitar o processo de recombinação elétron-lacuna. Este aprisionamento desencadeia uma série de reações, que resultam na formação e quebra de peróxido de hidrogênio, reações essas, que são mostradas pelas Equações de 5 a 11. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Geração de pares elétron/lacuna na superfície do catalisador:



Sendo $h\nu$ o fóton emitido pela radiação empregada.

Reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida:



Em que, ads. = adsorvido.

Reação entre a lacuna da BV e os grupos OH^- na superfície da partícula do semicondutor:



Recombinação eletrônica:



Onde Δ significa liberação de calor.

Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



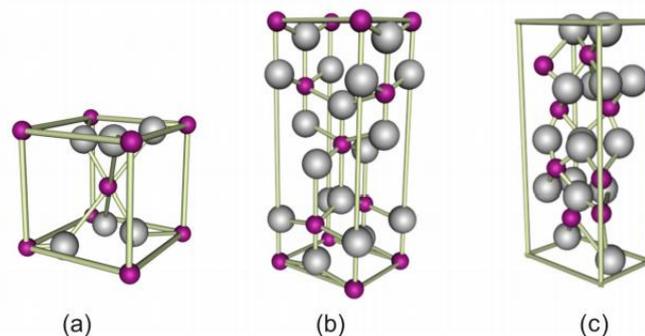
Geralmente, os semicondutores utilizados na fotocatalise são sólidos nos quais os átomos formam uma rede tridimensional finita. Além disso, um bom fotocatalisador deve ser inerte, barato, inofensivo ao meio ambiente e aos seres vivos, apresentar estabilidade fotocatalítica, de fácil produção, e ser ainda ativado pela luz solar (AUGUGLIARO *et al.* 2019). Neste contexto, o dióxido de titânio e o óxido de zinco vêm sendo bastante utilizados

como fotocatalisadores (MARQUES *et al.* 2019; MALINI *et al.* 2019; BAZRAFESHAN *et al.* 2019; LEE *et al.* 2016).

2.6.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos catalisadores mais utilizado em reações fotocatalíticas. Trata-se de um semicondutor do tipo n que apresenta como características um largo *band gap*, baixo custo, fotosensibilidade, alta estabilidade térmica e química, além de não apresentar toxicidade (MARQUES *et al.* 2019). Essas características podem variar com a estrutura cristalina de banda do óxido, visto que é possível encontrá-lo em 3 formas cristalinas rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (otorrômbica) (Figura 5) (AL-MAMUN *et al.* 2019).

Figura 5 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas de células unitárias de TiO_2



(a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita. Em que esferas cinzas e roxas representam oxigênio e titânio, respectivamente

Fonte: Khataee, Mansoori (2012).

O TiO_2 apresenta *band gaps* de 3,01; 3,2 e 2,96 eV, para as fases rutilo, anatase e brookita, respectivamente. A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende da sua estrutura cristalina. A fase rutilo é a forma mais comum do óxido e apresenta uma boa estabilidade a altas temperaturas. A brookita é a mais rara das três fases, mostra-se instável e não apresenta atividade catalítica. Enquanto a fase anatase tem a melhor atividade fotocatalítica, em consequência da sua eficiência em separação energética entre suas bandas, valência e condução, sob radiação ultravioleta (UV) (AL-MAMUN *et al.* 2019). Por se tratarem de fases metaestáveis, a brookita e a anatase podem ser transformadas exotermicamente e iversivelmente na fase rutilo. Podendo-se destacar a transformação de fase anatásio-rutilo que ocorre em uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 400 a 1175 °C (SALEIRO *et al.* 2010).

Segundo Malini *et al.* (2019), a combinação de duas fases do TiO₂ apresenta uma atividade fotocatalítica maior que as fases isoladas. Pesquisas realizadas pelos autores citados e por Adamek *et al.* (2019) mostram que o catalisador TiO₂-P25, produzido pela antiga Degussa, composto por 75% de fase anatase e 25% rutilo, vem sendo bastante utilizado por apresentar uma alta foto-atividade, que deve estar ligada à sua grande área superficial e microestrutura complexa.

Devido as suas características, diversos estudos têm sido realizados com aplicações do TiO₂ como fotocatalisador para o tratamento de corantes orgânicos. Algumas dessas aplicações estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Aplicação do TiO₂ na degradação fotocatalítica de corantes

Catalisador	Corantes	Fonte de Radiação	Tempo de exposição	Degradação Máxima	Referência
TiO ₂ -P25	Alaranjado de metila e azul de metileno	Lâmpada UV de Mercúrio 160 W	60 min	92% para o azul de metileno e 97% para o laranja de metila.	Ammari <i>et al.</i> (2020)
TiO ₂ /Au	Rodamina B	LED UV e visível	90 min	85% para as duas radiações	Lee <i>et al.</i> (2020)
TiO ₂ hidrogenado	Azul de metileno	Lâmpada de xenônio 250 W	180 min	95%	Shi <i>et al.</i> (2020)
TiO ₂ brookita	Rodamina B e rosa de bengala	Lâmpadas fluorescentes 60 W	300 min	98% para o rosa de bengala e 97% para o Rodamina	Thuong <i>et al.</i> (2019)
TiO ₂ P25 dopado com nitrogênio	RB5	Luz visível e UV 30W	360 min	75 e 100% para luz visível e UV, respectivamente	Kamaludin <i>et al.</i> (2019)

Fonte: O Autor (2021).

A partir da Tabela 4, percebe-se a eficiência do TiO₂ como fotocatalisador na degradação de variados tipos de corantes. Ammari *et al.* (2020) observaram uma rápida degradação do azul de metileno e do alaranjado de metila, atingindo 95 e 70%, respectivamente, já nos primeiros 30 min. de reação. Os autores relatam que a alta eficiência está associada a grande produção de radicais hidroxilas após a ativação do catalisador pela radiação UV. Foi observado ainda uma mudança na cinética da fotodegradação após 30 min., sendo associada ao aparecimento dos intermediários da reação.

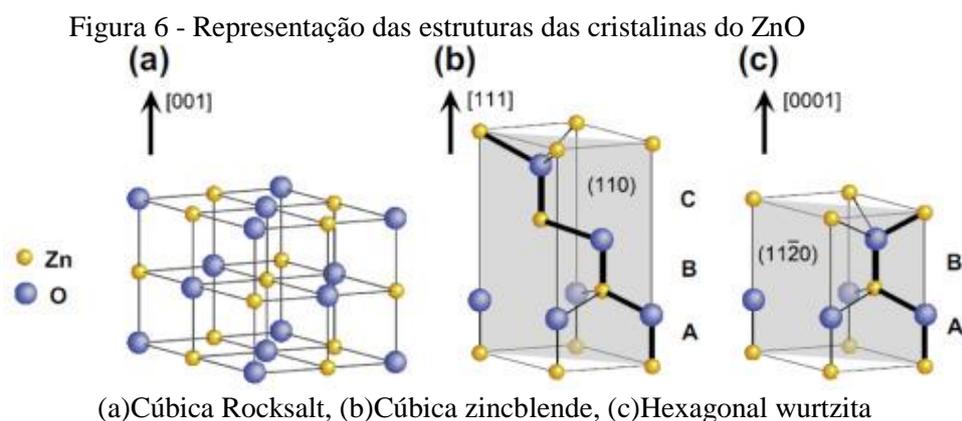
Thuong *et al.* (2019) sintetizaram nanopartículas de TiO₂ brookita pelo método hidrotérmico e testaram sua eficiência diante a degradação dos corantes rodamina B e rosa de

bengala utilizando como fonte de radiação uma luz UV-A de baixa potência. Os autores compararam a eficiência das nanopartículas sintetizadas com os TiO₂ P25, anatase e rutilo. Após 5 h de reação obtiveram as seguintes degradações: brookita = anatase (98%) > P25 (90%) > rutilo (62%) para o rosa de bengala e P25 (100%) > brookita = anatase (97%) > rutilo (48%) para o rodamina B. As análises de carbono orgânico total (COT) mostraram mineralizações de 62, 50, 47, e 1% utilizando o P25, anatase, brookita e rutilo, respectivamente, na degradação do rosa de bengala. Para a rodamina B, apresentou mineralização na ordem de: P25 (72%) > anatase (53%) > brookita (34%) » rutilo (1%).

2.6.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO), é um semicondutor com um amplo *band gap* (3,37 eV) e uma alta energia de ligação (60 meV). É um material que se mostra com grande potencial fotocatalítico, principalmente devido aos sítios ativos presentes em defeitos de sua superfície (BANERJEE *et al.* 2019). Apresenta ampla aplicação na ciência e pode ser formado em três estruturas cristalinas diferentes: *wurtzita*, *zincblende* e *rocksalt* (Figura 6) (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

A fase wurtzita hexagonal é a mais estável em condições ambiente. A cúbica zincblende pode ser estabilizada cultivando ZnO em substratos cúbicos. Enquanto que a cúbica rocksalt é encontrada apenas em pressões relativamente altas (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).



Fonte: ONG, NG, MOHAMMAD (2018).

As principais vantagens da utilização do ZnO, quando comparadas com outros materiais com propriedades catalíticas, são seu baixo custo, alta disponibilidade, capacidade de absorção de um amplo espectro de ondas eletromagnéticas, estabilidade e reatividade

química, morfologia ajustável e por se tratar de um semicondutor não volátil e não tóxico (BAZRAFESHAN *et al.* 2019).

Em virtude de suas características, o uso do óxido de zinco como fotocatalisador surge como uma alternativa ao uso do TiO₂, visto que apresenta características semelhantes. Suas nanopartículas apresentam como vantagem alta absorção da radiação ultravioleta e longa vida útil, apresentando grande potencial de uso em diversas aplicações, ganhando grande destaque em processos fotocatalíticos (LEE *et al.* 2016). Na Tabela 5 é apresentada algumas aplicações do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes.

Tabela 5 - Aplicação do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes

Catalisador	Corantes	Fonte de Radiação	Tempo de exposição	Degradação Máxima	Referência
ZnO puro e dopado com manganês	Azul de metileno	UV-C	180 min.	80%	Giraldi e <i>et al.</i> (2016)
Nanobastões de ZnO	Violeta de metila	Solar	90 min.	74%	Punithavathy <i>et al.</i> (2017)
ZnO calcinado a 400 e 800°C	Azul de metileno	UV	120 min.	61% para o ZnO calcinado a 400°C	Cavalcante <i>et al.</i> (2019)
Nanofolhas de ZnO puro e dopado Mg	Amarelo brilhante	UV	40 min.	100% com ZnO/Mg e 90% para o ZnO puro	Banerjee <i>et al.</i> (2019)
ZnO	RB5	Lâmpada de UV-C de Hg	60 min.	>95% de descoloração e 50% de remoção do TOC	Laohaprapanon <i>et al.</i> (2015)

Fonte: O Autor (2021).

A partir da Tabela 5, observa-se a eficiência do ZnO como fotocatalisador na degradação de variados tipos de corantes. Giraldi *et al.* (2016) avaliaram o potencial fotocatalítico de partículas de ZnO puro e dopado com manganês em diferentes proporções, diante a degradação do corante azul de metileno por processo de fotocatalise utilizando radiação UV-C. Os pesquisadores obtiveram descolorações acima de 62% com teor de dopagem de Mn de 0,25%. Segundo os autores, a alta eficiência nesta condição está

relacionada com o maior valor de *band gap* e menor taxa de recombinação eletrônica, o que permite uma maior geração de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do corante.

Laohaprapnon *et al.* (2015), avaliaram a fotodegradação do corante RB5 em um reator de membrana operado nos modos batelada e contínuo. Os autores testaram a atividade fotocatalítica do TiO₂ e ZnO na degradação do corante e obtiveram os melhores resultados para o segundo catalisador. A maior taxa de degradação (~100%) foi encontrada pelos autores em pH 11 em 60 min. A degradação fotocatalítica de RB5 por ZnO/UV seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem. O catalisador ZnO não exibiu nenhuma perda significativa de atividade no sistema contínuo, mesmo após 5 ciclos consecutivos.

2.7 IMOBILIZAÇÃO DE CALISADORES

Em muitos casos, o semicondutor utilizado nos processos fotocatalíticos para tratamento de efluente encontram-se suspensos no meio reacional, inviabilizando assim sua aplicação em processos industrial. Visto que são necessárias etapas adicionais para sua remoção após processo, o que eleva os custos operacionais (CORONADO *et al.* 2013). Para mitigar este inconveniente, alguns estudos indicam o uso do catalisador suportado em diferentes substratos (MURGOLO *et al.* 2017; HEGEDŰS *et al.* 2017; RIBEIRO *et al.* 2020).

A imobilização de catalisadores consiste na deposição de finas camadas de fotocatalisador sob o substrato (PORSIN *et al.* 2016). Para este fim, algumas técnicas são estudadas e podem ser utilizadas, destacando-se: deposição química de vapor (FITRI *et al.* 2017; DE FILPO *et al.* 2018; MATAMURA *et al.* 2020), *spray-coating* (KALTSUM *et al.* 2016; SUTANTO *et al.* 2017; MÉRAI *et al.* 2019), eletrodeposição (MOHAGHEGHIAN *et al.* 2018; GOROKHOVSKY *et al.* 2020) e *washcoating* (HERNÁNDEZ *et al.* 2016; RIBEIRO *et al.* 2020).

Dentre essas técnicas, destaca-se a de *washcoating* considerada uma das mais utilizada, muito conhecida como recobrimento por imersão (HERNÁNDEZ *et al.* 2016). É uma metodologia simples, que consiste em recobrimentos consecutivos por meio da imersão do substrato, a uma velocidade baixa e constante, em uma suspensão contendo o catalisador. Deixando-o submerso por um período de tempo curto e emergindo-o lentamente, em seguida, a uma velocidade constante (ALMEIDA *et al.* 2010; 2011).

Silva *et al.* (2016) imobilizaram TiO₂ P25 em espuma metálica utilizando o método de *washcoating* e avaliaram sua atividade fotocatalítica frente a degradação do etoxilato de nonilfenol. Segundo os autores, técnica utilizada imobilizou o TiO₂ com sucesso, sendo

possível obter uma camada de catalisador uniformemente distribuída e com alta aderência às paredes do substrato. Eles reportaram ainda uma redução no COT de 91%, os autores relatam que não houve diminuição na atividade fotocatalítica com a imobilização quando comparado com catalisador comercial (TiO₂-Malha de Ti), podendo ser aplicado em tratamento de efluentes.

Segundo Almeida (2010), alguns fatores influenciam na qualidade do filme depositado por meio da técnica *washcoating*, entre eles estão: a velocidades de imersão e emersão, secagem do filme e a estabilidade da suspensão. Este último é um fator muito importante e sofre influência das propriedades da suspensão, tais como: tipo de solvente, pH, potencial zeta, tamanho de partícula e uso de aditivos.

Outro fator indispensável que afeta a qualidade do filme fotocatalítico formado, é a escolha do substrato (superfície). Neste aspecto, são levadas em consideração algumas características, tais como as propriedades térmicas, químicas e mecânicas do material, e, principalmente, a composição da superfície. Sendo assim, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de empregar diferentes substratos na impregnação de fotocatalisadores, como materiais poliméricos (HEGEDŰS *et al.* 2017, RIBEIRO *et al.* 2020), metálicos (DA SILVA, 2016; MURGOLO *et al.* 2017) e ligas metálicas (CHANG *et al.* 2016; MOHAMMADZADEH *et al.* 2019). Dentre estas últimas, o latão apresenta-se como um material promissor para suporte de filmes fotocatalíticos.

2.7.1 O latão

O latão é uma liga metálica binária composta por cobre e zinco, com teor de 30 a 40% deste último, que fornece diversos tipos de ligas com variadas propriedades mecânicas e elétricas. Alguns elementos (Al, Sn, Pb ou As) podem ser adicionados à liga para obter determinadas características (MOREIRA, 2010).

A liga apresenta propriedades interessantes o que faz com que ela seja amplamente utilizada em diferentes áreas. Dentre suas propriedades destacam-se o brilho intenso; maleabilidade; ductilidade; condutibilidade; resistência mecânica e à corrosão, além do seu alto ponto de fusão (> 900°C) que permite sua calcinação a altas temperaturas (LG-STEEL, 2019).

A alta maleabilidade do latão permite que este seja uma liga muito utilizada na fabricação de instrumentos e equipamentos, sendo aplicado em grande parte das indústrias. Esta propriedade permite ainda que o latão seja laminado e moldado, podendo assim ser usado

na fabricação de suportes estruturados (DUBRONZE, 2018). Seu uso em processos fotocatalíticos apresenta grandes vantagens.

Mashtalir *et al.* (2013) imobilizaram WO_3 e TiO_2 em latão utilizando a técnica de *dip-coating*, e avaliaram a eficiência fotocatalítica dos filmes frente a degradação do azul de metileno sob radiação UV-A por 3 h. Os autores relatam que ambos os filmes apresentaram propriedades fotocatalíticas, porém as dos filmes de WO_3 foram superiores ao TiO_2 . Após investigações da influência da temperatura nos filmes fotocatalíticos. Os autores observaram uma baixa aderência ao substrato de latão nas temperaturas de calcinação de 200°C e 300°C , obtendo um melhor resultado quando calcinados a 400°C por 2 h. A maior aderência ao latão calcinado nesta temperatura pode estar ligada a rugosidade e a formação de óxidos em sua superfície, como relatado por outros autores (CHOU *et al.* 2017; CHANG *et al.* 2016; MOHAMMADZADEH *et al.* 2019)

A exemplo de Chang *et al.* (2016), que observaram que ao calcinarem o latão a altas temperaturas na presença de oxigênio, os metais da liga reagem formando óxido de zinco dopado com cobre, que apresenta características fotocatalíticas. Os autores calcinaram o latão a diferentes temperaturas (400 , 500 , 600 e 700°C) e observaram que a temperatura de calcinação não apenas controlou a morfologia das nanoestruturas formadas, mas também influenciou na concentração de dopagem do Cu. A eficiência fotocatalítica dos nanofios formados foi testada diante a fotodegradação dos corantes azul de metileno, rodamina 6G e laranja ácida 7 utilizando uma fonte de radiação UV de 10 W, com 350 minutos de exposição. Os nanofios formados na temperatura de 500°C apresentaram uma eficiência de fotodegradação maior do que o TiO_2 comercial, com remoções dos corantes acima de 95%.

Estes mesmos autores atribuíram o resultado à maior separação de pares de elétron-buraco foto gerados consequente da dopagem do ZnO com de íons Cu e ao aumento da relação superfície-volume. Em trabalho semelhante, Chou *et al.* (2017) calcinaram o latão a 500°C por 4 horas e também observaram o crescimento de nanofios de ZnO-Cu em sua superfície. Os autores também relataram a alta eficiência dos nanofios frente a degradação dos corantes azul de metileno, rodamina 6G e laranja ácida 7 utilizando uma fonte de radiação UV de 10 W, com 350 min de exposição. Os pesquisadores relatam que os nanofios na superfície do latão calcinado apresentaram alta estabilidade após 5 ciclos de uso, não perdendo eficiência fotocatalítica, o que deve ser vantajoso em aplicações para reações fotocatalíticas prolongadas.

A formação de óxidos em sua superfície após calcinação, dá ao latão uma grande vantagem quanto ao seu uso como substrato para imobilização de fotocatalisadores, haja visto

que este material pode atuar como suporte e ou como fotocatalisador dos compostos estudados.

Por outro lado, sabe-se que a imobilização de catalisadores leva a diminuição da superfície de contato do catalisador com o efluente, o que reduz a eficiência desse tipo de sistema (MURGOLO *et al.* 2017; HEGEDŰS *et al.* 2017). Uma alternativa para contornar esse problema é o uso de sistemas estruturados.

2.8 SISTEMAS ESTRUTURADOS

Os sistemas estruturados são formados por estruturas tridimensionais com canais ou macroporos que apresentam grandes áreas superficiais e baixa perda de carga. O seu uso apresenta vantagens no que diz respeito à eliminação de alguns inconvenientes encontrados nos reatores de leito fixo convencionais, tais como a má distribuição dos reagentes na superfície catalítica, a alta queda de pressão no leito, entre outros (CYBULSKI, MOULIN, 1994; KHOUYA *et al.* 2019).

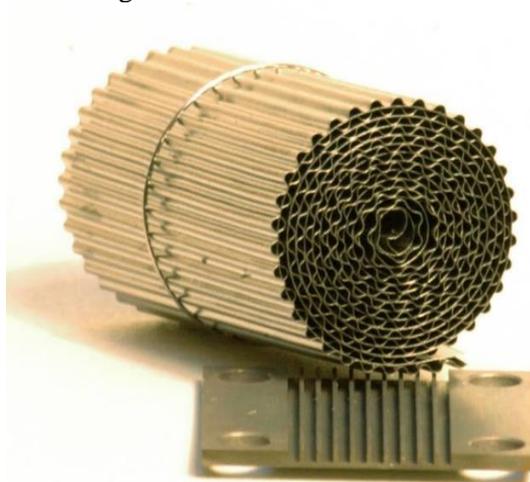
Os suportes estruturados podem ser recobertos por uma camada de catalisador com elevada área específica para uso em reações catalíticas (RIBEIRO *et al.* 2020) ou a superfície da estrutura pode atuar como o próprio catalisador da reação (THEJASWINI; PRABHAKARAN; AKHILA, 2017).

Eles podem ser classificados em três grandes grupos: espumas (SANZ *et al.* 2008; KHOUYA *et al.* 2019), monólitos (GODOY *et al.* 2018; RIBEIRO *et al.* 2020); e malhas metálicas (ZARGAZI; ENTEZARI, 2018; ALBORNOZ *et al.* 2020).

2.8.1 Monólitos

Os monólitos (Figura 7) são estruturas que possuem múltiplos canais pelos quais o meio reacional pode escoar, permitindo que as reações ocorram de maneira contínua (MACHADO *et al.* 2014). Este tipo de configuração apresenta propriedades singulares como: baixo custo de produção mediante a escolha adequada dos substratos utilizados, e diminuição espacial da área de processo, já que tratamentos convencionais exigem grandes áreas construídas (EHRFELD; HESSEL; LOWE, 2000).

Figura 7 - Monólito metálico



Fonte: Almeida (2010)

Segundo Almeida (2010), esse tipo de estrutura apresenta como características uma baixa perda de carga, grande área superficial por unidade de volume, além de redução dos efeitos difusionais, devido a boa transferência de massa nos microcanais. Adicionalmente, esse tipo de estrutura se comporta como sistemas quase adiabáticos em regime laminar e homogêneo ao longo dos microcanais.

Algumas aplicações dos monólitos em processos fotocatalíticos são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos (continua)

Material	Catalisador	Aplicação	Melhores resultados	Referência
TiO ₂	Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	Fotodegradação do azul de metileno	96,9% de degradação sob irradiação de luz visível por 120 min.	Li <i>et al.</i> (2018)
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e MgO	TiO ₂ e TiO ₂ /Ag	Fotodegradação do álcool isopropílico gasoso	Degradação de 78,6% e seletividade de CO ₂ de 99,5% utilizando TiO ₂ /Ag	Lu <i>et al.</i> (2016b)
Polímeros	TiO ₂	Fotodegradação do Alaranjado de metila	97,6 % de degradação após 5 h de reação.	Yu <i>et al.</i> (2018)
Sílica	Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N	Fotodegradação do Rodamina B	94,7% e 98,2 % para pH 7 e 9, respectivamente, em 140 min sob luz visível	Singh; Basu (2020)

Tabela 6 – Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos (continuação)

Material	Catalisador	Aplicação	Melhores resultados	Referência
PET de reuso	TiO ₂ -P25/PVA	Fotodegradação do RB5	30% e 75% para as concentrações iniciais do corante de 25 e 15 mg L ⁻¹ , respectivamente, após 3 h de reação	Ribeiro <i>et al.</i> (2020)

Fonte: O Autor (2021).

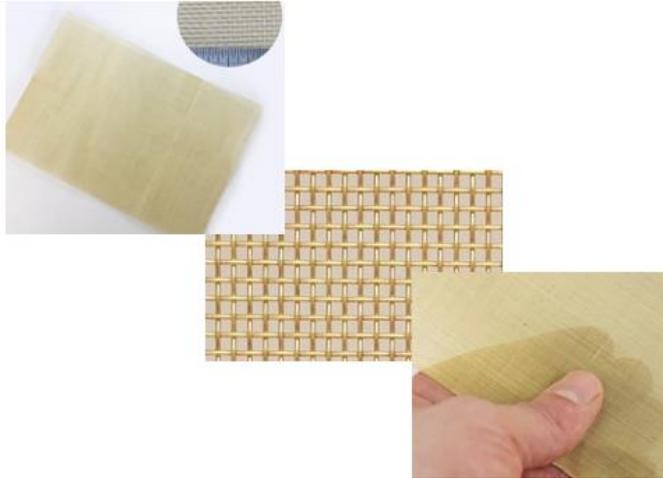
Analisando a Tabela 6, pode-se perceber a alta eficiência dos sistemas monólitos quando aplicados nos processos fotocatalíticos. Muitos trabalhos relatam o estudo do reuso do fotocatalisador imobilizado nesse tipo de estrutura. A exemplo de Yu *et al.* (2018), que estudaram o reuso do monólito polimérico composto de acetato de vinila e metacriloxipropil-trimetoxissilano recoberto com TiO₂ na fotodegradação do corante alaranjado de metila. Os autores relatam que o composto foi degradado totalmente nos 3 ciclos estudados, mas o tempo para a degradação total do corante diferiu entre os ciclos. Para o primeiro ciclo os autores alcançaram 100% após 1 h de adsorção e 6 h de degradação com irradiação UV. Para o segundo e terceiro ciclo foram necessárias 2 h a mais de irradiação UV. Segundo os autores, uma das razões para a menor eficiência diz respeito a presença de moléculas residuais do corante e dos produtos intermediários formados sobre a superfície do fotocatalisador, o que dificulta sua a ativação nos ciclos seguintes.

Ribeiro *et al.* (2020) aplicaram monólitos de PET (Politereftalato de etileno) reutilizado com TiO₂-P25/PVA imobilizado na degradação fotocatalítica do RB5 utilizando um simulador solar como fonte de radiação. No trabalho foram utilizados monólitos com 1,6 cm de diâmetro e diferentes alturas, estas iguais a 1,5; 2,5 e 3,5 cm. Os autores relatam que uma grande área irradiada é alcançada com as estruturas monolíticas, permitindo que uma maior massa de catalisador seja imobilizada, aumentando a quantidade de sítios ativos. Segundo os resultados do trabalho, os monólitos apresentam um aumento de 40 vezes na relação área/volume e 142% de aumento na massa depositada quando comparado com placas de 3x4 cm que ocupam espaços semelhantes. Porém, este aumento na massa, não é refletido na degradação do corante, devido à má distribuição da luz nos canais. Para contornar este problema, os autores recomendaram aumentar o diâmetro dos monólitos.

2.8.2 Malhas metálicas

Outro tipo de suporte estruturado, são as malhas metálicas (Figura 8). Elas apresentam como vantagens sua grande área geométrica superficial, podendo assim fornecer altas concentrações de catalisador depositado por unidade de reator, altos coeficientes de transferência de massa, resistência mecânica, possibilidade de variar o diâmetro do fio, flexibilidade, alta condutividade térmica e fornecem uma distribuição uniforme de um campo de temperatura. As características citadas permitem a criação de reatores catalíticos compactos e eficientes em diversas formas (PORSIN *et al.* 2016).

Figura 8 - Malhas metálicas de latão com diferentes aberturas



Fonte: Metal Mesh (2019).

Segundo Almeida (2010) a principal característica é que as malhas metálicas operam em altas velocidades espaciais, tratando grandes volumes de fluido em um curto intervalo de tempo. Ainda de acordo com o autor, estes sistemas, a depender do substrato, podem operar em temperaturas muito altas, devido à sua alta condutividade térmica.

Algumas aplicações das malhas metálicas em processos fotocatalíticos são apresentadas na Tabela 7.

Na Tabela 7 pode-se observar que os catalisadores estruturados em malhas metálicas apresentam alta eficiência fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos. Um exemplo é o trabalho de Trindade *et al.* (2018) que estudaram a relação TiO_2/PVA (0,19; 0,28 e 0,37) e abertura da malha de aço inoxidável (546 e 1514 μm) na degradação do desregulador endócrino etoxilato de nonilfenol. Os autores obtiveram por meio da técnica de *wahscoating* um catalisador estruturado com revestimento uniforme e com alta aderência (91%) com uma relação TiO_2/PVA de 0,37 e abertura de 546 μm . O catalisador também apresentou alta

atividade fotocatalítica, com 91 e 57% de degradação do contaminante em solução aquosa e em matriz de efluente real, respectivamente. Os autores relatam ainda que a malha metálica empregada apresentou alta estabilidade, com uma desmineralização maior que 60% após o sétimo ciclo de reuso.

Tabela 7 – Aplicações das malhas metálicas em processos fotocatalíticos

Material	Catalisador	Contaminante	Melhores resultados	Referência
Aço inoxidável	TiO ₂ /PVA	Etoxilato de nonilfenol	91 e 57% de degradação do contaminante em solução aquosa e matriz de efluente real, respectivamente	Trindade <i>et al.</i> (2018)
Aço inoxidável	Bi ₂ MoO	Diclofenaco sódico	100 % de degradação do fármaco após 60 min.	Zargazi; Entezari (2020)
Aço inoxidável	ZnO/ g-C ₃ N ₄	Azul de metileno e verde malaquita	98% e 97% de degradação para os corantes azul de metileno (75 min.) e verde laquita (45 min.), respectivamente	Ravichandran <i>et al.</i> (2020)
Aço inoxidável	TiO ₂ e Ti _{1-x} Sn _x O ₂	Eritromicina	65% de degradação e 45% de mineralização após 240 min. de reação	Albornoz <i>et al.</i> (2020)
Aço inoxidável	ZnO	Azul de metileno	97,94 % de degradação do corante em 120 min utilizando o catalisador imobilizado na malha, e 85% em 210 min. com o catalisador imobilizado em vidro.	Singha e Patra (2020)

Fonte: O Autor (2021).

Albornoz *et al.* (2016) também utilizaram a técnica de *washcoating* para imobilizar TiO₂ e Ti_{1-x}Sn_xO₂ na superfície de malhas de aço inoxidável. A eficiência fotocatalítica dos filmes foi testada na fotodegradação da eritromicina e comparadas com uma malha fotocatalítica comercial com composição Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂-Ti. Os resultados apresentados pelos autores mostram que o catalisador preparado com TiO₂ foi mais eficiente que a malha comercial, obtendo 65% de degradação do fármaco e 45% de mineralização após 240 min de reação. Segundo os autores a maior eficiência é devido à grande carga fotocatalítica

imobilizado na malha e à razão anatase/rutilo. No estudo ainda é relatado que, para o catalisador com Sn, foi obtida uma alta estabilidade após 44 h de reação.

Zargazi e Entezari (2020), sintetizaram nanofilmes de Bi_2MoO_6 na superfície da malha de aço inoxidável. Os filmes foram formados sob várias combinações de eletrodeposição e sonicação (sono-eletrodeposição) nos modos contínuo e de pulso. Os autores avaliaram a eficiência fotocatalítica do filme na degradação do fármaco diclofenaco sódico e relataram que os filmes de Bi_2MoO_6 sintetizados pelo método de eletrodeposição de pulso e sonicação de pulso simultâneo (PS-PED) apresentaram maior eficiência na degradação fotocatalítica em comparação com outros filmes, atingindo 100% de degradação após 60 min. Os autores atribuem a alta eficiência dos fotocatalisadores estruturados a sua grande área superficial.

Assim como qualquer outra técnica que envolve reações químicas, os processos de fotocatalise heterogênea também seguem um tipo de cinética reacional, podendo esta ser modelada (SARKAR, BHATTACHARJEE, CURCIO, 2015).

2.9 ESTUDO CINÉTICO

Geralmente, os estudos cinéticos dos processos oxidativos avançados são realizados por meio do método das velocidades iniciais, onde são realizados testes para diferentes concentrações iniciais dos poluentes, mantendo as demais variáveis constantes (carga de catalisador, temperatura, pH, intensidade de radiação) (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; LU *et al.*; 2010).

Segundo Amorin, Leão e Moreira (2009) por meio desse método é possível determinar a ordem das reações (α) e suas velocidades específicas (k). Os autores afirmam ainda que a lei de velocidade para processos oxidativos pode ser dada pela forma da Equação 12.

$$-r_0 = k \cdot C_0^\alpha \quad (12)$$

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

Khuzwayo e Chirwa (2016), afirmaram que na maior parte dos casos, a cinética de Langmuir-Hinshelwood pode ser usada para expressar os processos de degradação fotocatalítica, obedecendo assim à uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde a relação

$\ln(C/C_0)$ em função do tempo apresenta um comportamento aproximadamente linear. Este modelo é representado pela Equação 13.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (13)$$

Sendo, C é a concentração (mg.L^{-1}) em um dado tempo (t); C_0 é a concentração inicial (mg.L^{-1}); k é a constante da taxa de reação (min^{-1}) e t é o tempo (min).

Outro parâmetro importante a ser determinado é chamado de tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, definido como o tempo necessário para que a concentração seja reduzida pela metade (LOZANO-MORALES *et al.* 2019), como está representado pela Equação 14.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad (14)$$

Lu *et al.* (2010) realizaram o estudo cinético da degradação de um azo corante vermelho utilizando um filme de TiO_2 imobilizado em um reator de vidro mediante radiação UV com uma potência de 8 W por 4 h. Após realização de uma série de experimentos de degradação do corante partindo de diferentes concentrações iniciais, os autores propuseram o modelo cinético para a degradação apresentado na Equação 15, obtendo as constantes de velocidade $k_a = 0,00326 \text{ min}^{-1}$ e $k_b = 0,764 \text{ L.mg}^{-1}$. Para os autores o modelo se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais.

$$-r_{dye} = k_a C / (1 + k_b C) \quad (15)$$

Onde, k_a e k_b são constantes.

O estudo cinético é de suma importância para determinar em que intervalo de tempo ocorre a melhor taxa de degradação, bem como determinar parâmetros relacionados à velocidade de degradação dos contaminantes. Entretanto, para Leite *et al.* (2016), estes estudos devem ser realizados em conjunto com o acompanhamento dos produtos intermediários formados durante a reação, pois podem apresentar, toxicidade maior do que o composto original. Deste modo, a realização de ensaios de toxicidade desses compostos químicos frente a seres vivos diversos, torna-se necessária.

2.10 TOXICIDADE

Os ensaios de toxicidade têm como princípio a exposição, durante um tempo determinado, de organismos-testes representativos no ambiente a diferentes concentrações do contaminante em análise. Sendo assim, é possível avaliar seu potencial tóxico, observando os efeitos através de respostas nos organismos (COSTA *et al.* 2015).

É aconselhável realizar os testes de toxicidade frente a mais de uma espécie representativa da fauna e flora, em virtude das diversas manifestações que os diferentes organismos podem apresentar em contato com o poluente (AMARAL, 2012). Para isso, diferentes tipos de seres vivos têm sido utilizados nos testes de toxicidade, tais como, algas e plantas (SPARLING, 2016), invertebrados e peixes (SPARLING, 2016), microrganismos (FERRAZ *et al.*, 2011; ZAIDAN *et al.* 2017) protozoários, moluscos e crustáceos (FERRAZ, *et al.* 2011; SÁ *et al.* 2016), e sementes (NAPOLEÃO *et al.* 2018).

Segundo Priac, Badot e Crinia (2017), a avaliação do crescimento e germinação de sementes é o método mais comumente utilizado, devido a simplicidade, rapidez e praticidade da análise, além de apresentar uma sensibilidade significativa e não ser dispendiosa, visto que utiliza pequenas quantidades de amostras.

Em sua pesquisa, Napoleão *et al.* (2018) analisaram os riscos causados pela formação de compostos intermediários após o uso de POA na degradação de produtos farmacêuticos. Para isso os autores realizaram o estudo da toxicidade aguda por meio da análise da germinação e crescimento radicular das sementes *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celosia cristata* (cockscomb), e grãos de trigo (Americano Hard). Ao analisarem a germinação das sementes e grãos em contato com o efluente sintético após o tratamento e daqueles na presença de água, observaram um comportamento semelhante, indicando que os compostos formados não eram tóxicos. É relatado ainda que para a maior concentração do efluente (100%), o crescimento radicular foi inibido tanto nas sementes quanto no grão estudado. O que indica que os compostos formados causaram algum distúrbio no desenvolvimento das espécies estudadas.

Outros testes bastante utilizados são os que utilizam microrganismos, visto que são de fácil e rápida execução, apresentam alta sensibilidade e reprodutibilidade, e são ainda de baixo custo (ZAIDAN *et al.* 2017). Brienza *et al.* (2016), estudaram a degradação de águas residuais de uma estação de tratamento de efluentes por meio de processos oxidativos avançados, analisando um total de 53 contaminantes orgânicos. Para avaliar a toxicidade aguda e crônica dos efluentes, os autores utilizaram os organismos *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*,

Pseudokirchneriella subcapitata e *Brachionus calyciflorus* e calcularam a EC_{50%}. Os resultados do bioensaio de ecotoxicidade mostraram que os efluentes tratados não são tóxicos de acordo com os organismos aplicados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão contidos os materiais necessários e os métodos que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (μRAIQ) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. A análise de difração de raios X e os testes de toxicidade frente a bactérias foram realizados no departamento de física e no laboratório bioquímica de proteínas da UFPE, respectivamente. A sessão detalha o tratamento térmico do latão, a caracterização dos materiais e os ensaios fotocatalíticos. Estes últimos foram conduzidos em duas etapas, a primeira delas compreendeu uma avaliação preliminar em um reator do tipo batelada com malhas de latão de dimensão 4x4 cm para identificar as melhores condições para a construção dos monólitos. Nesta etapa foram estudadas a efluência das variáveis: abertura da malha, tipo e massa de catalisador na degradação do corante. A segunda etapa consistiu na aplicação dos sistemas monolíticos na degradação fotocatalítica utilizando um reator contínuo de reciclo. Com este sistema foram avaliadas as variáveis vazão, pH do meio, concentração do corante e tipo de radiação. A sessão ainda traz a descrição do estudo hidrodinâmico do reator contínuo e da toxicidade das soluções antes e após o tratamento.

3.1 LIMPEZA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS MALHAS DE LATÃO

Como substrato, neste trabalho foram utilizadas malhas de latão comercial com aberturas de 40 e 80 mesh (M40 e M80, respectivamente) e composição de aproximadamente 35% de zinco e 65% de cobre. Os detalhes estruturais das malhas encontram-se dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Características estruturais das malhas de latão

Mesh	Abertura (mm)	Diâmetro do fio (mm)
M40	0,534	0,16
M80	0,247	0,10

Fonte: O Autor (2021).

As malhas foram cortadas em quadrados com dimensões 4x4 cm para o estudo preliminar com o reator em batelada e em lâminas com 3 cm de largura e 31 cm de comprimento para construção dos sistemas monolíticos.

Inicialmente, as malhas foram lavadas com solução a 10% de detergente neutro (Extran) (MERK) com auxílio de uma esponja e enxaguadas em seguida com água destilada utilizando uma pisseta. Posteriormente, os substratos foram imersos em 100 mL de álcool etílico p.a (MODERNA) e secos em seguida com jato de ar comprimido (3 bar).

Visando a obtenção de uma superfície rugosa e formação das espécies de ZnO e CuO, semicondutores usados na fotocatalise, as malhas de latão com dimensões 4x4cm foram calcinadas em um forno mufla (CC405, ELEKTRO THERM) à temperatura de 500°C por 4 h, conforme descrito por Chou *et al.* (2017). As malhas de 3x31 cm não foram calcinadas sendo utilizadas para a construção dos sistemas monolíticos.

3.2 SUSPENSÕES FOTOCATALÍTICAS

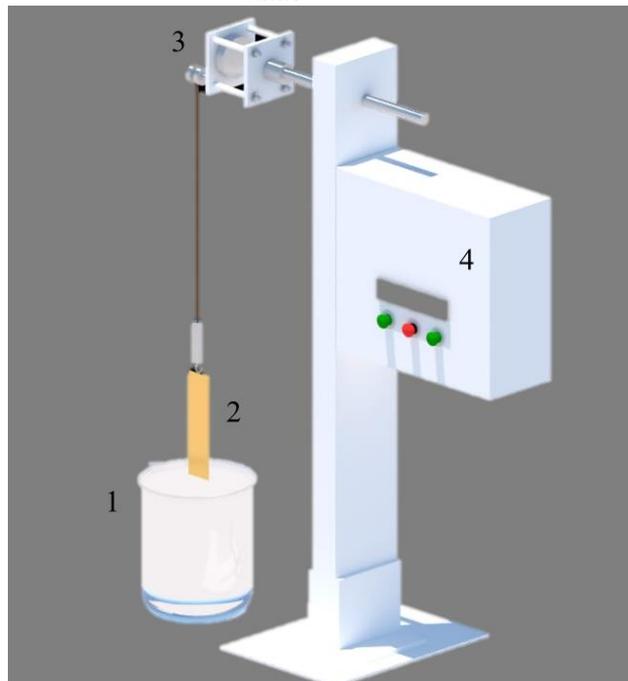
As malhas calcinadas foram recobertas com filmes de ZnO e TiO₂. Para os filmes com ZnO foi utilizada uma suspensão comercial a 30% em massa de Óxido de Zinco fornecida pela Nyacol[®]. Os filmes de TiO₂ foram obtidos por meio de uma suspensão preparada a 20% em massa de sólidos, contendo TiO₂-P25 (EVONIK[®]), utilizando como aditivo o poliacetato de vinila (PVA) (SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA), a uma concentração de 12,5% em relação a massa de TiO₂.

Para sua preparação foram utilizadas condições pré-definidas em estudos anteriores do grupo (RIBEIRO *et al.* 2020). Foram preparados 200 g de suspensão, para tal, inicialmente pesou-se, com auxílio de uma balança analítica (AUY220, SHIMADZU), a massa de água destilada necessária (180 g), ajustando seu pH (inicialmente ≈ 7) para 4 com auxílio de um pHmetro de bancada (QUIMIS) e utilizando uma solução de ácido nítrico (1 mol.L⁻¹) para garantir a estabilidade da suspensão. Em seguida, foram pesados 5 g de PVA que foram dissolvidos na água acidificada a uma temperatura de aproximadamente 80°C sob agitação magnética. Depois de todo PVA dissolvido, esperou-se esfriar até a temperatura ambiente ($\sim 26^\circ\text{C}$) para então adicionar lentamente os 35 g de TiO₂-P25, ainda sob agitação magnética, intercalando com banhos de 15 min no ultrassom. Após dissolução, a suspensão foi mantida sob agitação durante 24 h. Ao término deste período a suspensão estava pronta para ser utilizada no processo de recobrimento das malhas de latão.

3.3 PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Para preparação dos filmes catalíticos foi utilizada a técnica de *washcoating* com recobrimentos sucessivos. O procedimento foi realizado utilizando uma máquina de *washcoating* de fabricação própria (Figura 9), onde os substratos foram imersos na suspensão fotocatalítica a uma velocidade constante de $6 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo submerso durante 1 min, sendo emersos a mesma velocidade de imersão. Para retirada do excesso de suspensão da estrutura após cada ciclo de imersão, os filmes foram centrifugados por 30 s a uma rotação de 450 rpm e posteriormente foram submetidos a um jato de ar comprimido com 2 bar de pressão durante 30 s.

Figura 9 – Máquina de fabricação própria utilizada para imobilização do catalisador nas malhas de latão



1 –Suspensão do fotocatalisador, 2- malha de latão, 3-motor e 4-controlador.

Fonte: O Autor (2021).

Após cada recobrimento, os filmes foram secos em estufa durante 15 min a uma temperatura de 200°C . Em seguida, foram pesados, repetindo-se todo procedimento anteriormente citado até se obter a massa desejada para atender a relação mássica de 1 ou $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por fim, foram submetidos ao tratamento térmico com objetivo de eliminar a massa de polímeros presente nas suspensões. Sendo assim os filmes foram calcinados em forno

mufla (CC405, ELEKTRO THERM) por 2 h à 400 e 500°C, para os filmes de TiO₂ e ZnO, respectivamente.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E FILMES FOTOCATALÍTICOS SOBRE AS MALHAS DE LATÃO

Para a análise das propriedades texturais do TiO₂-P25/PVA e ZnO 2 g das suspensões utilizadas para o recobrimento dos substratos foram secos a 120°C por 24 h e em seguida calcinados por 2 h a 400 e 500 °C, para o TiO₂ e ZnO, respectivamente. A área superficial dos catalisadores, assim como o diâmetro médio e volume dos poros foram obtidos por adsorção/dessorção de gás nitrogênio a -196°C, utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb-iQ (NOVA *Instrument*). Antes de iniciar a análise, 10 mg de amostra foram degaseificados a 60°C por 8 h. Em seguida, por meio da equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi possível calcular a área superficial específica dos catalisadores, enquanto os valores do diâmetro e volume de poros foram determinados pelo modelo *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).

As estruturas cristalinas da superfície das malhas de latão e dos filmes de TiO₂-P25 e ZnO foram determinadas pela técnica de difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X BRUKER D8 *Advance* com radiação Cu-K α , 30 kV e 30 mA. A análise foi realizada na faixa de 2 θ de 20 a 80 graus com um tamanho de passo de 0,03 e uma taxa de aquisição de 1 s. Para tal foram utilizadas malhas M80 sem tratamento térmico (LT-ST), calcinada sem recobrimento (LT500°C-SR) e recobertas com 2 mg.cm⁻² de TiO₂ (LT500°C-TiO₂) ou ZnO (LT500°C-ZnO).

O tamanho médio dos cristais (τ) do ZnO nas amostras LT500°C-SR, LT500°C-ZnO e do TiO₂ na LT500°C-TiO₂ foi determinado por meio da equação de Scherrer (Equação 16) (GOPAL; KAMILA, 2017).

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (16)$$

Onde, K é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda (em Å) da fonte de raios X (1,5406 Å), β é a largura total da metade do pico de difração, e θ é o ângulo de Bragg do pico de difração. A constante de Scherrer é dependente da geometria do cristal, sendo

assim, para este neste trabalho assumiu-se uma geometria esférica, podendo ser considerada 0,9 (FOO *et al.* 2014; KANEVA *et al.* 2019).

3.5 PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

Este trabalho foi realizado empregando como matriz uma solução aquosa do corante têxtil do tipo reativo, com grupos azos, o preto reativo 5 ($C_{25}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$) com 133% de pureza. O corante RB5 foi fornecido pela empresa Exatacor, e escolhido por estar entre os mais produzidos pela empresa. Ao longo dos experimentos foram utilizadas concentrações de 10, 25 e 40 $mg.L^{-1}$ que foram obtidas por meio de diluições de uma solução estoque contendo 100 $mg.L^{-1}$ do corante. A preparação desta solução foi realizada considerando a pureza do corante, para tal, foram pesados 63 mg do soluto que foram dissolvidos em água destilada em um balão volumétrico de 1 L.

Os comprimentos de onda (λ) associados ao corante foi determinado através de análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV/Vis) (MERCK SPECTROQUANT PROVE 300). Para isso, uma solução contendo 25 $mg.L^{-1}$ do corante foi submetida a uma varredura espectral, abrangendo uma faixa entre 200 a 700 nm.

Adicionalmente, a fim de verificar a influência do pH no espectro da solução do corante, foram analisadas a intensidade e posição de seus picos característicos. A investigação foi realizada variando o valor do pH entre 4 e 9. O ajuste do mesmo foi efetuado com auxílio de um pHmetro de bancada (QUIMIS), através de soluções de ácido nítrico (HNO_3) (65%, MODERNA) e hidróxido de amônia (NH_4OH) (28-30%, NEON), ambas a 0,1 $mol.L^{-1}$.

Em seguida, uma curva analítica (APÊNDICE A) foi construída para o λ identificado como o de maior absorbância, a qual apresentou faixa de linearidade de 0,1 a 50 $mg.L^{-1}$. Com a qual foi acompanhado o decaimento da concentração do corante ao longo das reações fotocatalíticas.

3.6 ESTUDO PRELIMINAR EM REATOR DO TIPO BATELADA

Visando eliminar algumas variáveis para diminuir gastos com a construção dos monólitos de malhas de latão, foi traçada uma estratégia que consistiu na utilização das malhas 2D (placas retangulares 4x4 cm). Estas placas foram testadas em reator do tipo batelada frente a degradação de 50 mL da solução de 25 $mg.L^{-1}$ do RB5, sem ajuste do pH da solução ($\approx 6,5$). As malhas de latão foram então suspensas no reator com auxílio de fios de

kanthal em suas extremidades. A solução foi posta sob agitação, com auxílio de um agitador magnético. A fim de controlar a temperatura e evitar evaporação o reator foi posto em banho de gelo. O reator batelada foi colocado dentro de uma caixa fotocatalítica de madeira com sistema de ventilação e exaustão, com a lâmpada *sunlight* (OSRAM, ULTRA VITALUX 300 W) a uma distância de 17,20 cm do reator (mesma distância utilizada para o topo do monólito no sistema contínuo).

Antes de iniciar a fotodegradação, o sistema passou por uma etapa de adsorção, onde as malhas de latão ficaram em contato com o corante em agitação durante 1 h na ausência de radiação com retirada de alíquotas de 1 mL a cada 30 min. Após esta etapa, se deu início a fotodegradação, onde o sistema ficou exposto à radiação durante 3 h. Durante a exposição ao tratamento foram retiradas alíquotas 1 mL a cada 10 min na primeira uma hora e a cada 30 min nas duas horas seguintes da fotodegradação.

Para avaliar a descoloração das amostras, foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Vis Merck Spectroquant® Prove 300, realizando as leituras no comprimento de onda característico do grupo cromóforo do corante, definido anteriormente no item 3.5. Para tais leituras foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

Com este sistema foram testadas as variáveis: abertura da malha (M80 e M40), tipo de catalisador (TiO_2 e ZnO) e massa de catalisador (1 mg.cm^{-2} e 2 mg.cm^{-2}).

Visando a aplicação em larga escala, uma maneira de elevar a quantidade de catalisador disponível, sem aumentar o número de camadas do mesmo, é a utilização das estruturas monolíticas devido à sua grande área de superfície (RIBEIRO *et al.* 2020).

3.7 CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS ESTRUTURADOS (MONÓLITOS)

Com base nos resultados obtidos no estudo preliminar foram definidas a abertura da malha para a construção dos monólitos, além da massa e do tipo de catalisador imobilizado em sua superfície. Os monólitos de malhas de latão foram construídos com características dimensionais e estruturais ajustadas ao diâmetro interno do fotorreator utilizado na avaliação fotocatalítica. Os canais longitudinais e paralelos sob a lâmina da malha de latão, foram criados por meio de uma máquina de fabricação própria (Figura 10).

Posteriormente, uma lâmina lisa e outra ondulada foram enroladas para se obter assim os sistemas monolíticos. Os monólitos foram construídos com altura de 3 cm e um diâmetro de 2 cm (Figura 11A). Após isto, os monólitos foram calcinados em um forno mufla à temperatura de 500°C por 4 h, com uma rampa de 10°C por min. Em seguida, o

fotocatalisador foi imobilizado na superfície do monólito calcinado seguindo procedimento descrito no item 3.3.

Figura 10 – Máquina de fabricação própria utilizada na construção dos canais longitudinais e paralelos dos monólitos de malha de latão



Fonte: O Autor (2021).

Para os testes fotocatalíticos, a fim de ajustar os monólitos ao diâmetro interno do vidro do fotorreator e evitar caminhos preferenciais e zonas mortas, foram colocados dois anéis de teflon nas extremidades dos monólitos e envolveu-os com fita teflon (Figura 11B).

Figura 11 – Monólitos de malhas de latão construídos para o processo de fotodegradação do corante



A) Monólito sem teflon; B) Monólito envolto com teflon

Fonte: O Autor (2021).

3.8 TESTE DE ADERÊNCIA DO FILME FOTOCATALÍTICO SOBRE MONÓLITOS

Para avaliação da aderência dos fotocatalisadores nos monólitos de malha de latão foi utilizada uma adaptação da metodologia utilizada por Agüero *et al.* (2011). Dois monólitos recobertos foram previamente secos a 200°C por 30 min e pesados para determinação da massa inicial. Após isso, os monólitos foram imersos em hexano (P.A.) (99%, MODERNA) e submetidos a um banho ultrassônico (650 W e 50-60 Hz) (ELMASONIC EASY, ELMA) durante 30 min. Ao término desse tempo, foram retirados do banho e colocados para secar em estufa a 200°C durante 90 min. Por fim, os monólitos foram pesados novamente. A aderência do filme catalítico foi calculada utilizando a Equação 17

$$\% \text{ aderência} = 100 \times \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_{\text{catalisador}}} \right) \quad (17)$$

Onde, m_i é a massa inicial do monólito recoberto com catalisador antes do teste, m_f é a massa final do monólito recoberto com catalisador após o teste, e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa total de catalisador depositada sobre o monólito.

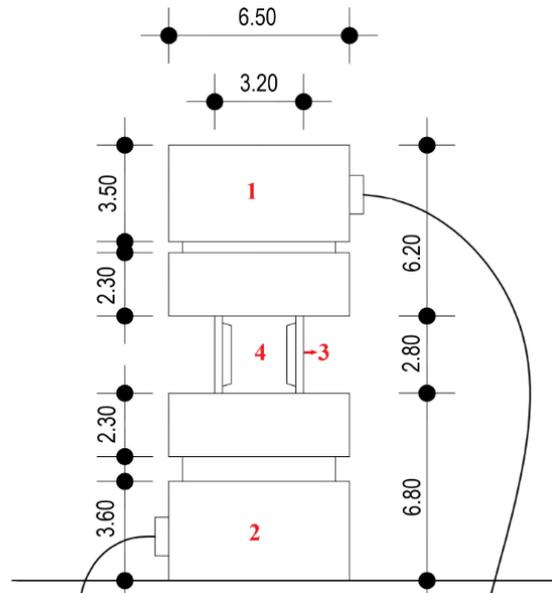
Como o teste com ultrassom é bastante brando, um teste paralelo foi realizado. Nele, dois monólitos foram previamente secos e pesados, e então expostos as condições da reação fotocatalítica no reator de reciclo com passagem de água destilada, utilizando a vazão máxima da bomba peristáltica (3 L.h⁻¹) por um período de 24 h. Ao término desse tempo, foram retirados do reator fotocatalítico e colocados para secar em estufa a 200°C durante 90 min. Por fim, os monólitos foram pesados novamente, tendo sua aderência também determinada pela Equação 17.

3.9 REATOR FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO COM RECICLO

Para os estudos de fotodegradação com os sistemas monolíticos foi desenvolvido um fotorreator contínuo com reciclo. Este apresenta um volume de 81 mL sem o monólito e é composto por um tubo de vidro com diâmetros interno e externo de 2,64 e 3,20 cm, respectivamente, e um comprimento de 10,3 cm, além de dois cabeçotes móveis de polipropileno, sendo o superior com uma cavidade para a entrada de luz. Os monólitos de malha de latão foram inseridos no tubo de vidro, ficando suspenso a uma distância de 6,2 cm do topo do fotorreator. Com os monólitos o volume útil do fotorreator diminui para 68 mL.

Nos cabeçotes foram acopladas conexões de engate rápido de 1/8”, nas quais as mangueiras para o reciclo do corante foram conectadas. Estas conexões proporcionam um acoplamento rápido e preciso das mangueiras aos cabeçotes. Sendo assim, o sistema foi projetado com uma entrada no cabeçote inferior e uma saída do lado oposto no cabeçote superior. O desenho do fotorreator é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Fotorreator contínuo com reciclo (medidas em cm)



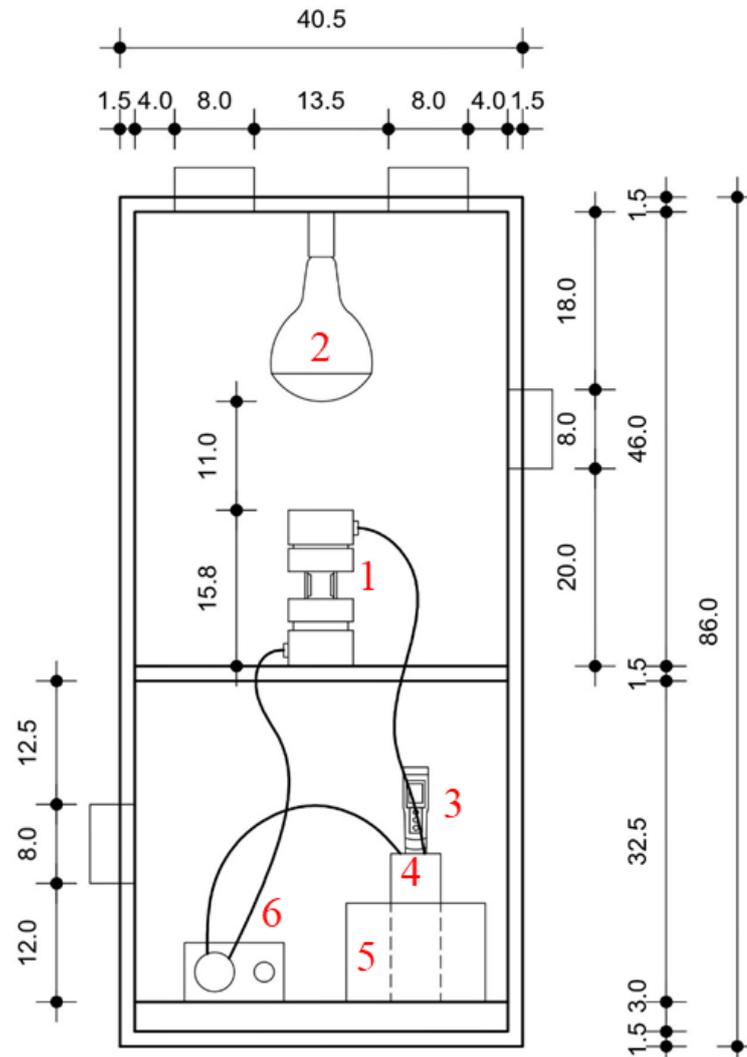
1 e 2 – Cabeçotes de polipropileno; 3- tubo de vidro e 4- monólito de malha de latão
Fonte: O Autor (2021).

O sistema contou ainda com um tanque de reciclo com capacidade de 250 mL, no qual foi inserido um medidor multiparâmetro portátil (MULTIFUNCTION) para o acompanhamento do pH e da temperatura da solução. Para controle da temperatura da solução, a fim de evitar sua evaporação, o tanque foi inserido em um banho de gelo.

Para a circulação do corante foi utilizada uma bomba peristáltica (KSP-F01A, KAMOER) com vazão máxima de 3 L.h⁻¹ e mangueira de borracha com diâmetro de 6 mm. O corante retornava ao tanque de reciclo por meio da ação da gravidade por queda livre.

Todo o sistema foi acondicionado em um caixa fotocatalítica de madeira. Para ajudar no controle da temperatura foram utilizados 4 coolers, 2 funcionando como ventiladores e 2 como exaustores. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada *sunlight* marca Osram® com potência de 300 W inserida no topo da caixa de madeira, a uma distância de 11 cm do fotorreator e a 17,2 cm do topo do monólito. O sistema fotocatalítico é apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Sistema fotocatalítico (medidas em cm)



1-fotorreator; 2-lâmpada *sunlight*; 3- medidor multiparâmetro portátil; 4-tanque de reciclo; 5-banho de gelo e 6- bomba peristáltica.

Fonte: O Autor (2021).

3.9.1 Estudo hidrodinâmico do Fotorreator

Visando obter o perfil hidrodinâmico do fotorreator, realizou-se o estudo do comportamento do escoamento, assim como da distribuição dos tempos de residência com o propósito de avaliar o quanto o escoamento se distancia da idealidade. Para avaliar o comportamento do escoamento do líquido ao longo do reator fotocatalítico, bem como a interferência causada pela presença dos monólitos de latão no meio, foram realizados testes nas vazões de 1, 2 e 3 L.h⁻¹, na presença e ausência de monólito. Para obtenção do perfil hidrodinâmico, um pulso de 3 mL de corante RB5 com concentração de 100 mg.L⁻¹ foi

injetado diretamente na entrada do fotorreator com auxílio de uma seringa, sendo coletadas na saída alíquotas de 1 mL a cada 5 s para as vazões de 3 e 2 L.h⁻¹, e a cada 10 s para a vazão de 1 L.h⁻¹. A concentração do RB5 na saída do reator foi acompanhada por meio de análises de espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um equipamento Merck Spectroquant® Prove 300 com leituras no comprimento de onda característico do grupo cromóforo do corante usando a curva analítica construída anteriormente no item 3.5.

Com as concentrações de corante RB5 em função do tempo, foi possível obter a função de distribuição do tempo de residência a partir da Equação 18. O tempo médio de passagem foi calculado partindo da Equação 19.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (18)$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (19)$$

As adimensionalizações das curvas da concentração do corante pelo tempo foram realizadas, visando futuras comparações dos dados obtidos com outros estudos. Para adimensionalização do eixo vertical foi utilizado uma função de distribuição de tempo de residência adimensional $E(\theta)$, obtida pela Equação 20. Já para o eixo horizontal, foi utilizado o tempo adimensional, obtido pela Equação 21.

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) \quad (20)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (21)$$

Com o objetivo quantificar o efeito do espalhamento do corante ao longo do fotorreator, utilizou-se da variância. Esta foi calculada por meio da Equação 22 e sua adimensionalização foi determinada com base na Equação 23.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t-\bar{t})^2 c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (22)$$

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma}{\bar{t}} \quad (23)$$

O número adimensional de Peclet (Pe) foi utilizado para avaliar a dispersão no sistema, que foi determinada através da Equação 24. Este número é inversamente proporcional à dispersão do sistema, sendo assim, quanto maior o Pe menor é dispersão.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe} [1 - e^{-Pe}] \quad (24)$$

A fim de analisar o comportamento do escoamento nos canais dos monólitos, o número de Reynolds foi determinado pela Equação 25.

$$Re = \frac{\rho u_m D_h}{\mu} \quad (25)$$

Em que, ρ é densidade do fluido (kg.m^{-3}), u_m é velocidade média do fluido (m.s^{-1}), D_h é o diâmetro hidráulico do monólito (m) e μ a viscosidade do fluido (Pa.s).

3.10 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO

Para a realização dos testes fotocatalíticos com os monólitos foi utilizado um reator tubular com sistema de reciclo. Neste sistema foi degradado um volume de 150 mL (68 mL de volume útil do reator e 82 mL de tanque de reciclo) de solução do corante.

Os testes consistiram em reações de 4 horas de duração, sendo 1 h com reciclo de corante na ausência de radiação (com retiradas de alíquotas a cada 30 min) e 3 h na presença de luz. Durante a exposição à radiação foram retiradas alíquotas 1 mL a cada 10 min na primeira uma hora e a cada 30 min nas duas horas seguintes. A degradação do corante foi avaliada por meio do decaimento da concentração no comprimento de onda característico do grupo cromóforo do corante, definido anteriormente no item 3.5. Para tais leituras foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

A fim de garantir a eficiência do sistema fotocatalítico bem como avaliar a formação de possíveis intermediários durante as reações, foram realizadas análises qualitativas com varredura espectral por espectrofotometria de UV-Vis em faixa de λ de 200 a 700 nm.

Com o sistema contínuo foram estudadas as influências das variáveis: vazão de reciclo (1, 2 e 3 L.h^{-1}), pH do meio (4, 7 e 9), concentração inicial do corante (10, 25 e 40

mg.L⁻¹) e tipo de radiação solar (artificial e natural). Os testes realizados com os sistemas monolíticos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Testes realizados com os sistemas monolíticos no reator fotocatalítico contínuo com reciclo

Variável	Faixa estudada	Condições
Vazão	1 a 3 L.h ⁻¹	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; pH ≈ 6,5; fonte de radiação: lâmpada <i>sunlight</i> ; monólito de malha M80, recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂
pH	4 a 9	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; vazão 2 L.h ⁻¹ ; fonte de radiação: lâmpada <i>sunlight</i> ; monólito de malha M80, recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂
Adsorção	pH de 4 a 9	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; vazão 2 L.h ⁻¹ ; sem radiação; monólito de malha M80, recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂ , duração: 4 h.
Concentração inicial do corante	10 a 40 mg.L ⁻¹	T(°C) = 25; pH 9; vazão 2 L.h ⁻¹ ; fonte de radiação: lâmpada <i>sunlight</i> ; monólito de malha M80, recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂
Tipo de radiação	Solar e artificial	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; pH 9; vazão 2 L.h ⁻¹ ; monólito de malha M80, recoberto com 2 mg.cm ⁻² de TiO ₂
Superfície do latão	Latão sem tratamento térmico, latão calcinado sem recobrimento	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; pH 9; vazão 2 L.h ⁻¹ ; monólito de malha M80 sem tratamento térmico e calcinado sem recobrimento.
Fotólise	-	C _i do RB5 = 25 mg.L ⁻¹ ; T(°C) = 25; pH 9; vazão 2 L.h ⁻¹ ; fonte de radiação: lâmpada <i>sunlight</i> ; sem monólito.

Fonte: O Autor (2021).

Para ajuste do pH do meio foram utilizadas soluções 0,1 mol.L⁻¹ de HNH₃ e NH₄OH. Sabendo-se que o ponto carga zero (PCZ) do TiO₂-P25 aproximar-se de 6,8 (AMMARI *et al.* 2020), trabalhou-se com pH abaixo do PCZ (pH 4); próximo ao PCZ (pH 6,5); e acima do PCZ (pH 9,0).

A intensidade da radiação UV-A e UV-B durante as reações foi acompanhada por meio de um medidor de luz ultravioleta (MRU-201). O experimento com a radiação solar foi realizado no mês de dezembro (verão no Brasil), na cidade do Recife (latitude 8° 04' 03" s e longitude 34° 55' 00" w, em altitude de 4 m acima do nível do mar). Para tal o sistema passou

1h na ausência de radiação na caixa fotocatalítica. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar por 180 min, a partir das 11 horas da manhã.

A solução residual do teste com as melhores condições foi analisada para determinação da ecotoxicidade. Nestas condições foram realizados o estudo cinético, teste de reuso do catalisador estruturado.

3.11 ESTUDO CINÉTICO

Após definição das melhores condições de trabalho, foram realizados estudos da cinética de degradação do corante com monitoramento de sua concentração durante 3 horas de reação fotocatalítica utilizando a radiação solar natural e artificial. O estudo foi realizado ajustando os dados ao modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (Equação 13, item 3.8), pelo qual foi possível determinar a constante de velocidade (k), o coeficiente de regressão linear (R^2) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (Equação 14, item 3.8) para os estudos realizados.

3.12 REÚSO DO FOTOCATALISADOR

A fim de avaliar a estabilidade dos sistemas fotocatalíticos estruturados foram realizados testes mediante a reutilização do mesmo monólito em 5 ciclos consecutivos em ensaios com as condições definidas nos testes fotocatalíticos anteriores, seguindo a metodologia descrita por Santos *et al.* (2020). Após as 4 h de reação o monólito foi colocado em água destilada durante 15 min e posteriormente foram enxaguadas também com água destilada. Depois o monólito foi seco a $120 \pm 1^\circ\text{C}$ por 15 min em estufa. Esse procedimento foi repetido para cada ciclo de reuso.

3.13 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Neste item estão descritos os testes de toxicidade realizados para as soluções antes e após o processo de fotocatalise. Para tal, foram utilizados dois organismos: sementes e bactérias.

3.13.1 Toxicidade crônica frente a sementes

A avaliação de toxicidade empregando sementes foi realizada com as espécies *Lactuca sativa* (alface lisa), *Eruca sativa* (rúcula) e *Daucus carota* (cenoura). Os testes foram realizados seguindo metodologia utilizada por Napoleão *et al.* (2018).

Sendo assim, amostras da solução do corante antes e após o tratamento fotocatalítico foram analisadas. A água destilada foi utilizada como controle negativo, enquanto o zinco foi empregado como controle positivo, através de uma solução de sulfato de zinco 3%. Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata, com a exposição das sementes a um volume de 2 mL de cada amostra. Para sua realização, foram utilizadas placas de Petri, com diâmetro 9 cm e papéis filtro quantitativo (faixa branca) como meio de suporte para as sementes. Dez sementes foram espalhadas nas placas, e em seguida foram adicionadas as soluções-teste, em seguida as placas foram cobertas com papel filme para impedir a perda de umidade. As sementes foram incubadas por um período de 120 h, a uma temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$, na ausência de luz.

Ao término da incubação, foi avaliada a quantidade de sementes que germinou nos controles negativos e positivos, assim como em cada uma das amostras antes e pós-tratamento. O crescimento radicular de cada uma das espécies de sementes também foi avaliado. Com base nesses resultados, foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG), conforme Equações 26 e 27, respectivamente (YOUNG *et al.* 2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (26)$$

$$IG = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} \times 100 \quad (27)$$

Sendo, CRA o comprimento da raiz total na amostra, CRC o comprimento da raiz total no controle negativo, SGA o número de sementes germinadas da amostra e SGC o número de sementes.

3.13.2 Toxicidade aguda frente a bactérias

Para a realização desse teste de toxicidade foram utilizadas linhagens de bactérias *Escherichia coli* UFPEDA 224 e *Salmonella enteritidis* UFPEDA 414, disponíveis na

Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

As bactérias foram cultivadas em meio Ágar Mueller Hinton (AMH) *overnight* a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e, posteriormente, as colônias foram ressuspendidas em solução salina estéril (NaCl 0,15M). A densidade óptica a 600 nm (DO_{600}) desta suspensão foi ajustada para o equivalente a 10^6 unidades formadoras de colônias (UFC) por mL. Os testes foram realizados seguindo a metodologia utilizada por Santana *et al.* (2018).

Nos ensaios de toxicidades microbiológicas o controle negativo correspondeu às células bacterianas tratadas com água ultrapura estéril. Antes e após o período de incubação, foi realizada a leitura usando um leitor de microplacas a 600 nm do DO_{600} para a determinação do percentual de crescimento comparado ao controle negativo (crescimento 100%). Cada ensaio foi realizado em triplicata e três experimentos independentes foram realizados. As placas de microtitulação foram incubadas a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e a média DO_{600} foi medida entre o tempo zero e após 24 h de incubação. Para o ensaio, as amostras foram filtradas em filtro de seringa PVDF 13 mm x 0,22 μm estéreis.

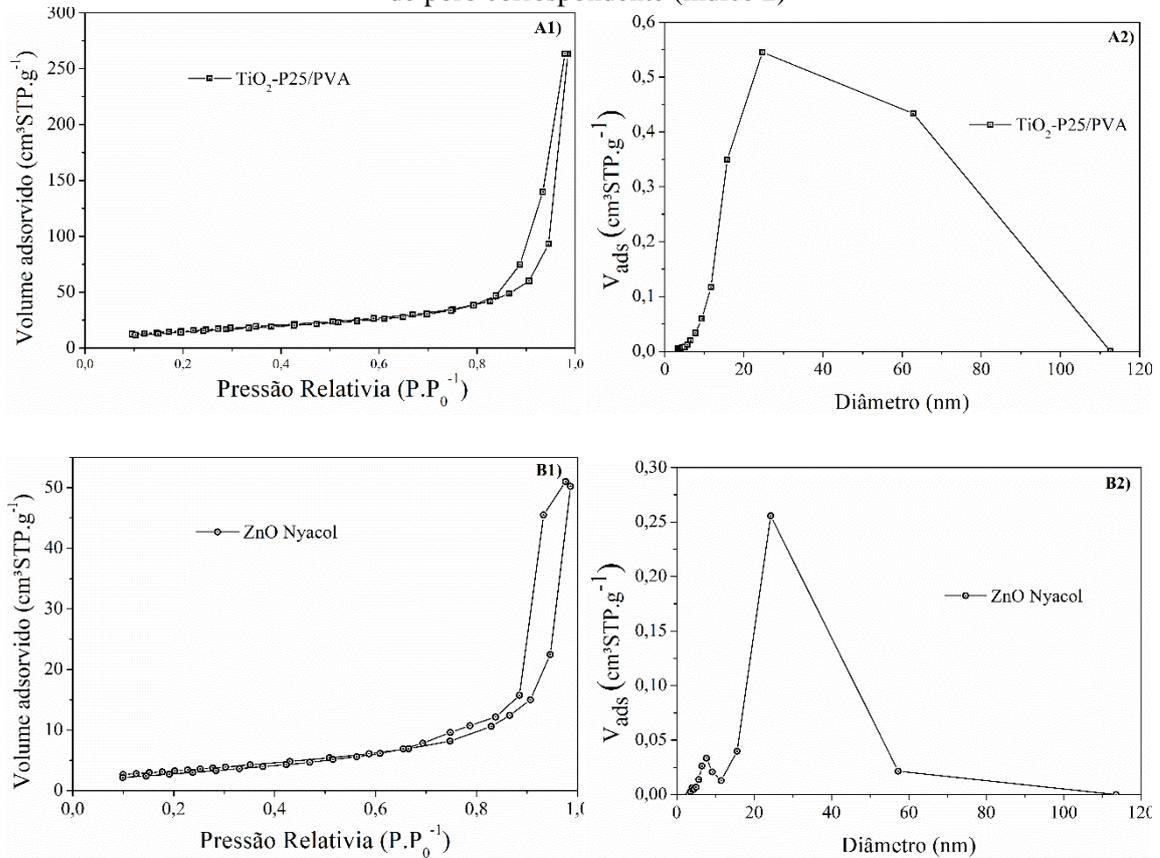
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentadas as caracterizações dos filmes fotocatalíticos e as características estruturais dos monólitos de malha de latão, além dos resultados obtidos no estudo preliminar com malhas de 4x4 cm no reator batelada e da avaliação fotocatalítica dos sistemas monolíticos no reator contínuo com reciclo. Ademais, também é apresentado o estudo cinético da reação e os resultados dos ensaios de ecotoxicidade.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E FILMES FOTOCATALÍTICOS SOBRE AS MALHAS DE LATÃO

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poro do TiO₂-P25 e ZnO Nyacol[®] são mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (índice 1) e perfil de distribuição de tamanho de poro correspondente (índice 2)



A) do TiO₂-25/PVA e B) do ZnO Nyacol.

Fonte: O Autor (2021).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (THOMMES et al. 2015), as isotermas da Figura 14 podem ser classificadas como isotermas do tipo IV, que são características de adsorventes mesoporosos. Cujo comportamento de adsorção se dar pelas interações adsorvente-adsorvato assim como pelas interações das moléculas no estado condensado.

Nos casos dos dois óxidos analisados, a condensação capilar é acompanhada por formação de *loops* de histerese. Este fato decorre quando os poros apresentam largura maior que uma largura crítica que depende do sistema de adsorção e da temperatura (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013). Segundo classificação empírica da IUPAC, as histereses das isotermas do TiO₂ e ZnO são do tipo H3 e H1, respectivamente (THOMMES et al. 2015).

De acordo com a classificação, o tipo H1 é encontrado em materiais porosos que exibem uma distribuição estreita de poros uniformes (cilíndricos) (THOMMES; CYCHOSZ, 2014) estando de acordo com o comportamento observado na Figura 14B2). O tipo H3 apresenta uma região muito íngreme no ramo de dessorção com limite inferior localizado no P/P₀ induzido por cavitação. Ele é característico de agregados não-rígidos de partículas semelhantes (como argilas) cuja rede porosa consiste em macroporos que não estão completamente preenchidos com um condensado de poros (THOMMES et al. 2015). Em princípio não fornecem uma avaliação confiável da distribuição do tamanho dos poros. Logo o alargamento observado na distribuição da Figura 14 A2) pode estar ligado a uma capa com macroporosidade formada na secagem da suspensão de TiO₂.

Na Tabela 10 são apresentadas as áreas superficiais calculadas pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), o tamanho médio e o volume total dos poros que foram calculados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as partículas de TiO₂ e ZnO.

Tabela 10 – Características estruturais das partículas de TiO₂-P25/PVA e de ZnO utilizadas no recobrimento das malhas de latão.

Catalisador	Área de superficial (m².g⁻¹)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)	Tamanho de poro (nm)
TiO ₂ -P25/PVA	57	0,41	2,46
ZnO Nyacol	13	0,08	2,43

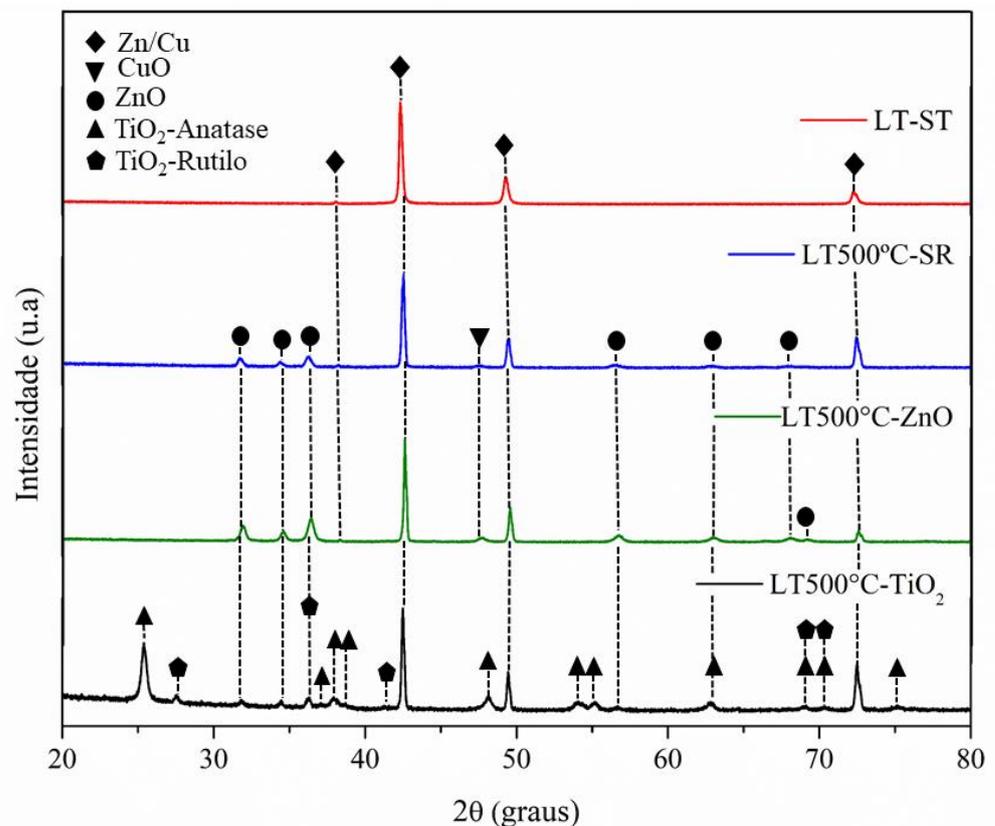
Fonte: O Autor (2021).

Observa-se pela Tabela 10 que o TiO₂-P25/PVA apresentou área superficial de 57,47 m².g⁻¹ e volume de poro 0,41 cm³.g⁻¹, estes valores estão próximos aos encontrados na literatura para o TiO₂-P25 (APOPEI et al. 2014; KALAN et al. 2016). O ZnO exibiu uma área

superficial e volume de poro aproximadamente 5 vezes menores que o TiO_2 ($13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,08 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), no entanto os valores estão próximos dos valores relatados em outros trabalhos com este óxido (WIDIARTI; SAE; WAHYUNI, 2016; MACHÍN *et al.* 2018).

As estruturas cristalinas da superfície das malhas M80 de latão sem tratamento térmico (LT-ST), calcinada sem recobrimento (LT500°C-SR) e calcinada e recoberta com $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de ZnO (LT500°C-ZnO) ou TiO_2 (LT500°C- TiO_2) foram caracterizadas por meio da técnica de difração de raio X (Figura 15).

Figura 15 – Difratomogramas de raio X das malhas de latão M80: sem tratamento térmico (LT-ST); calcinada a 500°C sem recobrimento (LT500°C-SR) e calcinada e recoberta com $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de ZnO ou TiO_2 (LT500°C-ZnO ou LT500°C- TiO_2)



Fonte: O Autor (2021).

Nos difratogramas apresentados na Figura 15 pode-se observar a presença dos picos de difração associados à liga de Zn/Cu em todas as amostras, que são representados pelas reflexões de Bragg a $2\theta = 38,0^\circ$; $42,3^\circ$; $49,3^\circ$ e $72,3^\circ$ em relação aos planos cristalinos (1 1 1), (1 2 0), (0 2 0) e (0 0 2), respectivamente. A presença destes picos nas amostras recobertas mostra que o raio X penetra no filme catalítico, chegando até o *bulk* do latão (LOPES *et al.* 2020).

Nas amostras das malhas calcinadas é possível observar picos de difração referidos ao ZnO hexagonal wurtzita, sendo ilustrados pelas reflexões de Bragg em $2\theta = 31,7^\circ$; $34,4^\circ$; $36,2^\circ$; $56,5^\circ$; $63,0^\circ$ e $68,1^\circ$ correspondendo aos planos cristalinos (0 1 0), (0 0 2), (0 1 1), (1 1 0), (1 0 3) e (1 1 2), respectivamente. Também pode ser observado um pico de difração em $2\theta = 47,7^\circ$, correspondentes ao plano cristalino (-2 0 2), que pode estar relacionado à formação de CuO (CHOU *et al.* 2017). A presença dos picos referentes ao ZnO e CuO nas amostras calcinadas evidencia a formação desses óxidos após o tratamento térmico, como relatado em outros trabalhos (CHANG *et al.* 2016; CHOU *et al.* 2017; EISSA *et al.* 2019; MOHAMMADZADEH *et al.* 2019).

Na amostra recoberta com ZnO, nota-se além dos picos citados acima, a presença de um pico com difração $2\theta = 69,3^\circ$, correspondentes ao plano cristalino (2 0 1) que está relacionado ao óxido. Observa-se também um aumento na intensidade dos demais picos referentes ao óxido zinco, quando comparado com a amostra LT500°C-SR. Este aumento pode estar ligado com a camada mais espessa do óxido devido a massa depositada. Na LT500°C-TiO₂, além dos picos referentes a liga Cu/Zn e ao ZnO, também observa-se picos com difrações em 2θ igual a $25,4^\circ$ (1 0 1); $37,1^\circ$ (1 0 1); $37,9^\circ$ (2 0 0); $38,7^\circ$ (1 1 1); $48,1^\circ$ (2 0 0); $54,1^\circ$ (1 0 5); $55,2^\circ$ (2 1 1); $62,8^\circ$ (2 0 4); $69,0^\circ$ (1 1 6); $70,3^\circ$ (2 2 0) e $75,2^\circ$ (2 1 5) equivalentes a fase anatase e em $27,5^\circ$ (1 1 0); $36,2^\circ$ (1 0 1); $41,2^\circ$ (2 0 0); $69,0^\circ$ (1 1 6) e $70,3^\circ$ (2 2 0) correspondentes a fase rutilo, o que confirma a presença do óxido após recobrimento da malha (RIBEIRO *et al.* 2020).

Os picos de difração foram identificados mediante o auxílio das fichas cristalográficas obtidas do banco de dados do *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Para a liga Zn/Cu foi utilizada a ficha cristalográfica de nº 65-1873, os picos referentes aos óxidos de zinco e cobre foram identificados pelas fichas de nº 89-1397 e nº 05-0661, respectivamente. Já para verificar os picos referentes ao TiO₂ foram utilizadas as fichas nº 21-1272 e nº 21-1276, condizentes com a fase anatase e rutilo, respectivamente.

Para o cálculo do tamanho médio dos cristais foram utilizados como referências os picos com reflexões de Bragg em $2\theta = 36,2^\circ$ (0 1 1) e $47,7^\circ$ (-2 0 2) para o cálculo do tamanho de cristal do ZnO e do CuO, respectivamente, para as amostras LT500°C-SR e LT500°C-ZnO. Para a amostra LT500°C-TiO₂ utilizou-se os picos em $25,4^\circ$ (1 0 1) e $27,5^\circ$ (1 1 0) para as fases anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente. Os resultados dos tamanhos de cristais são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tamanho médio dos cristais de ZnO e TiO₂ das amostras LT500°C-SR, LT500°C-ZnO e LT500°C-TiO₂.

Amostra	Óxido	Ângulo 2θ (°)	Ângulo 2θ (rad)	D _{hkl} (nm)
LT500°C-SR	ZnO	36,20	0,632	19,19
	CuO	47,70	0,833	12,09
LT500°C-ZnO	ZnO	36,20	0,632	17,88
	CuO	47,70	0,833	14,50
LT500°C-TiO ₂	TiO ₂ -Anatase	25,40	0,443	20,66
	TiO ₂ -Rutilo	27,50	0,480	29,62

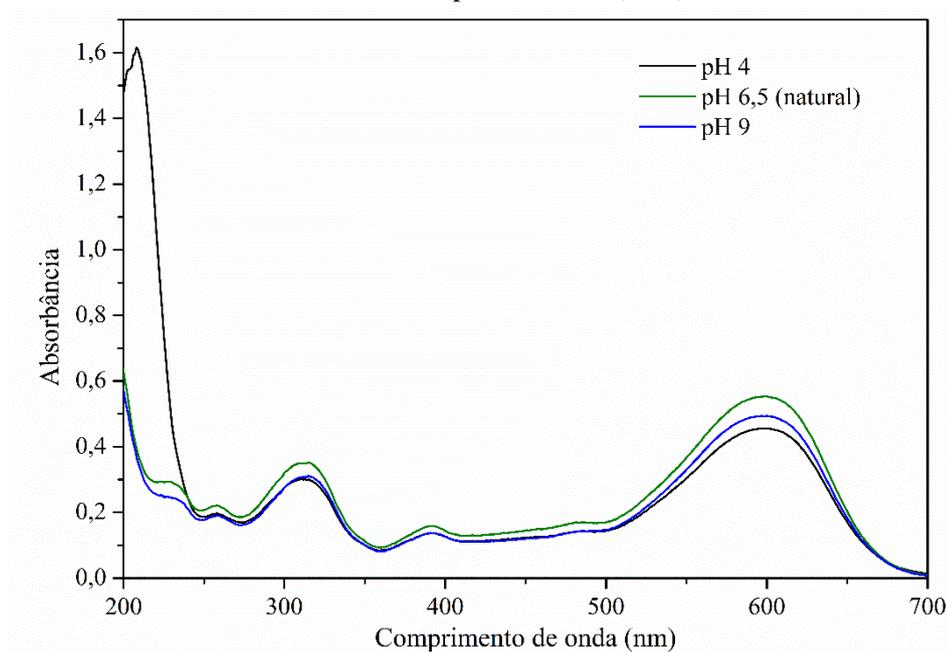
Fonte: O Autor (2021).

Ao analisar a Tabela 11, observa-se uma diminuição no tamanho do cristalito do ZnO na amostra LT500°C-ZnO, quando comparado com a amostra LT500°C-SR. Este comportamento já era esperado devido ao alargamento dos picos observados na amostra LT500°C-ZnO (Figura 15). Foram encontrados cristais de ZnO com tamanho entre 17,88 a 19,19 nm, estando de acordo com os tamanhos relatados na literatura (COSTA *et al.* 2007; ESTHAPPAN; AJALESH; JOSEPH, 2015). O tamanho do cristal do TiO₂ na amostra LT500°C-TiO₂ aproxima-se do encontrado na literatura (BEHNAJADY *et al.* 2008). Chen *et al.* (2015) estudaram a influência do tamanho do cristal do TiO₂-P25 na foto-oxidação do azul de metileno. Os autores relatam um tamanho de cristalito da fase anatase ideal na faixa de 20-25 nm.

4.2 QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO

Antes de iniciar os testes fotocatalíticos foi realizada uma varredura espectral do UV-Vis na faixa de λ de 200 a 700 nm, a fim de identificar os principais comprimentos de onda de absorção do RB5. A Figura 16 apresenta o espectro de varredura de UV-Vis do corante em uma concentração de 25 mg.L⁻¹ nos pH 4, natural (~6,5) e 9.

Figura 16 – Espectro de UV-Vis da solução contendo 25 mg.L⁻¹ do corante RB5 nos pH 4, natural (~6,5) e 9



Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 16 pode-se observar a presença de 5 picos características do corante RB5: 4 deles na região do ultravioleta nos comprimentos de onda (λ) (392; 313; 258 e 229 nm) e um na região do visível (598 nm). Segundo a literatura, os picos detectados na região do UV estão associados às bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos compostos de benzeno e naftaleno (SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016). Mais especificamente, o pico em 313 nm pode corresponder ao anel de benzeno ou naftaleno ligado ao grupo azo. Já o pico em 598 nm, o de maior absorbância, está relacionado à estrutura dos grupos de cromóforos (SAHEL *et al.* 2007). Sendo este último tomado como base para o acompanhamento do decaimento da concentração do corante nos testes fotocatalíticos por meio da curva analítica (APÊNDICE A) que apresentou coeficiente de determinação (R^2) = 0,99, indicando uma boa linearidade do método, segundo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) (2011).

Verifica-se ainda que embora o pH da solução inicial tenha afetado a intensidade da absorbância em todo o espectro das soluções do corante, esse parâmetro não exerceu influência no que diz respeito à posição do λ de 598 nm anteriormente identificado. Isso demonstra a confiabilidade da quantificação ao utilizar este comprimento de onda independente do pH de trabalho. Nota-se um grande aumento da absorbância na região entre

200 e 250 nm ao se trabalhar com o pH 4, este pode estar ligado a presença de íons NO_3^- presentes na solução de ácido nítrico usada no ajuste do pH (ERSHOV; PANICH, 2018).

Após a identificação dos comprimentos de onda característicos do RB5, deu-se início aos testes fotocatalíticos do estudo preliminar.

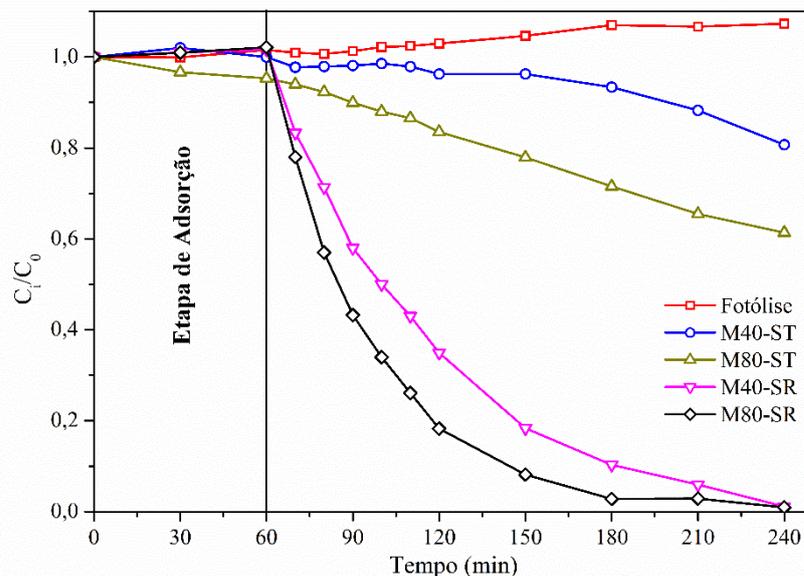
4.3 ESTUDO PRELIMINAR EM REATOR DO TIPO BATELADA

Neste item são apresentados e discutidos os resultados do estudo preliminar obtidos com o reator do tipo batelada utilizando as malhas de latão 4x4cm. Ele é subdividido no estudo da influência das variáveis: abertura de malha, tipo e massa do catalisador.

4.3.1 Influência da abertura da malha

Conforme descrito no item 3.9.1 foram realizados experimentos com as malhas M40 e M80 sem tratamento térmico (M40-ST e M80-ST) e calcinadas sem recobrimento (M40-SR e M80-SR), os resultados são apresentados na Figura 17. Além disso, na Figura também é apresentado o resultado referente ao teste de fotólise realizado para degradação do RB5 após 240 min.

Figura 17 – Efeito da abertura da malha de latão na atividade fotocatalítica, utilizando malhas M40 e M80 sem tratamento térmico (M40-ST e M80-ST) e calcinadas sem recobrimento (M40-SR e M80-SR) em um reator do tipo batelada, partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L^{-1} a pH natural ($\sim 6,5$)



Fonte: O Autor (2021).

Ao analisar a Figura 17, pode-se observar que o corante não é degradado por fotólise direta como observado em outros trabalhos na literatura (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2006; LAOHAPRAPANON *et al.* 2015). Observa-se também que o processo de adsorção é desprezível, visto que foi obtido uma remoção máxima menor que 5% para o sistema M80-ST após 1 hora. As degradações de aproximadamente 20 e 40% obtidas com os sistemas M40-ST e M80-ST, respectivamente, podem estar ligadas a um filme da camada passiva na superfície do latão, que é formado em contato com a água e constituído de uma estrutura complexa composta por $ZnO.xH_2O/Cu_2O-CuO$ (MORALES *et al.* 1997; 1994; KONG *et al.* 2018). Desta forma, os óxidos dessa camada passiva podem estar atuando na fotodegradação do corante, porém não são suficientes para degradar totalmente o corante.

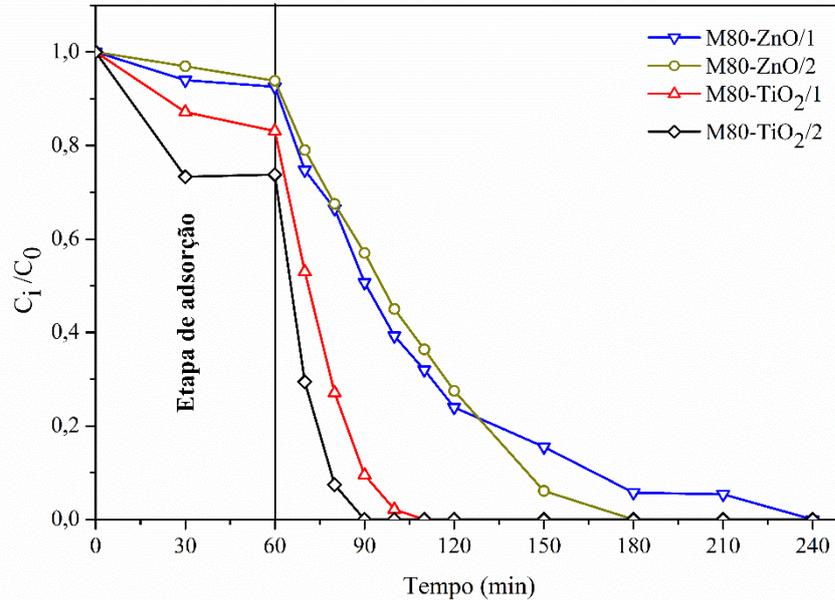
As malhas calcinadas apresentaram maior degradação quando comparadas com as sem tratamento térmico, sendo obtidas degradações acima de 99%. Este resultado corrobora com a formação de óxidos após a calcinação do latão observada na análise de difração de raios X. Esta eficiência na degradação está ligada a alta eficiência fotocatalítica destes óxidos também foi relatada em outros trabalhos (CHANG *et al.* 2016; CHOU *et al.* 2017). Segundo Chou *et al.* (2016), esta eficiência dos nanofios de ZnO-CuO formados na calcinação do latão está ligada a melhor separação dos pares elétron/buraco, que evita o processo de recombinação, além de uma alta relação superfície-volume.

Quando se compara os resultados entre as malhas de aberturas diferentes, observa-se uma eficiência maior quando são usadas malhas M80. Isso se dá devido a maior quantidade de fios presentes na mesma, o que fornece uma área superficial maior (30 cm²) quando comparada com a M40 (25 cm²). Isto resulta em uma quantidade maior de sítios disponíveis para a fotocatalise, o que eleva a produção de radicais hidroxila, resultando numa maior eficiência na degradação do corante (RIBEIRO *et al.* 2020). Desta forma a abertura de malha M80 foi escolhida para dar continuidade ao trabalho.

4.3.2 Efeito do tipo e da massa de catalisador

Para estudar a influência do tipo de catalisador as malhas M80 4x4cm foram recobertas com ZnO e TiO₂, como descrito anteriormente. O estudo da massa foi realizado com as relações mássicas de 1 mg.cm⁻² (M80-ZnO/1 e M80- TiO₂/1) e 2 mg.cm⁻² (M80-ZnO/2 e M80-TiO₂/2). A Figura 18 apresenta a degradação do RB5 ao longo do tempo para os diferentes catalisadores e massas.

Figura 18 – Efeito do tipo (ZnO ou TiO_2) e da massa do catalisador 1 mg.cm^{-2} (M80-ZnO/1 e M80- TiO_2 /1) e 2 mg.cm^{-2} (M80-ZnO/2 e M80- TiO_2 /2) na atividade fotocatalítica, utilizando malhas M80 4x4 cm em um reator do tipo batelada, partindo de uma concentração inicial de RB5 de 25 mg.L^{-1} a pH natural ($\sim 6,5$)



Fonte: O Autor (2021).

Pela análise da Figura 18, pode-se observar que as malhas recobertas com os dois óxidos são eficientes na degradação do corante, porém as malhas recobertas com TiO_2 apresentaram uma cinética levemente mais rápida, sendo capaz de degradar 100% do corante com 90 min de reação (BARNES *et al.* 2013; RIBEIRO; FERRARI; TAVARES, 2020).

A melhor eficiência do TiO_2 pode estar ligada a maior estabilidade do óxido em ambientes ácidos e neutros, quando comparado com a do ZnO (STRBAC *et al.* 2018). Em pH ácidos e neutro, o ZnO está susceptível a sofrer dois processos de dissolução durante a reação fotocatalítica: o primeiro é o processo de dissolução química com as espécies Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ em solução (CATANÃO *et al.* 2012); e o segundo é o processo de fotocorrosão, ao qual o óxido sofre ao ser iluminado com radiação UV em solução aquosa. Desta forma, as lacunas fotogeradas na banda de valência oxidam o ZnO e levam a uma diminuição da atividade fotocatalítica (BARNES *et al.* 2013).

Analisando a etapa de adsorção, vê-se um aumento na remoção corante por este processo ao utilizar o TiO_2 , isto se dá devido a maior área superficial e volume de poro do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($57,47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,41 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) quando comparada com a do ZnO ($12,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Obviamente, isto favorece a remoção do corante devido maior área disponível para adsorção na superfície do TiO_2 (Cheng *et al.* 2014). A partir dos resultados apresentados na

Tabela 10 no item 4.1 também pode-se inferir a baixa adsorvidade do ZnO à baixa porosidade do material.

Quanto ao efeito da massa depositada, ao comparar os resultados entre as malhas recobertas com as diferentes relações mássicas de ZnO, observa-se que não há uma diferença significativa na etapa de adsorção e na fotodegradação. Ao se utiliza o TiO₂, observa-se uma pequena diferença entre as curvas, porém esta diferença não está relacionada ao processo de fotodegradação e sim ao aumento da adsorção observada nos 60 min na ausência de luz. Visto que ao utilizar a relação de 2 mg.cm⁻² há uma elevação na remoção pela adsorção de aproximadamente 10%. Este resultado pode estar ligado ao fato de que o aumento da massa de catalisador depositada no substrato conduzir a elevação do número de sítios ativos disponíveis para adsorção (DIAO *et al.* 2015; SANTOS *et al.* 2020).

O fato de não haver diferença significativa na fotodegradação com a alteração da massa de fotocatalisador implica que a primeira camada de catalisador é necessária e suficiente para atingir a atividade fotocatalítica máxima. Uma vez que o processo de fotocatalise é um processo de superfície, logo as camadas mais externas não são ativadas pelos fótons, tornando-as inutilizadas. É possível que ao utilizar a relação de 1 mg.cm⁻² a superfície do monólito tenha sido totalmente revestida, com uma monocamada homogênea e sem regiões vazias. Ao aumentar a massa de catalisador para 2 mg.cm⁻², além dessa monocamada há a provável formação de regiões com aglomerados de catalisador.

Levando em consideração os resultados observados o catalisador escolhido para dar continuidade ao trabalho foi o TiO₂ com uma relação mássica de 2 mg.cm⁻².

4.4 CARACTERÍSTICAS DOS MONÓLITOS DE MALHA DE LATÃO

Tomando como base os resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar, os sistemas monolíticos foram construídos utilizando a malha M80, que foram recobertos com 2 mg.cm⁻² de TiO₂. As características estruturais dos sistemas monolíticos estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Propriedades do sistema monólito de malha de latão revestidos de TiO₂ (continua)

Parâmetro	Valor
Diâmetro (cm)	2,0
Altura (cm)	3,0
Abertura da malha	M80

Tabela 12 – Propriedades do sistema monólito de malha de latão revestidos de TiO₂ (continuação)

Parâmetro	Valor
Área superficial geométrica, A _S (cm ²)	258,0
Volume total, V _t (cm ³)	9,4
Volume dos canais, V _C (cm ³)	8,4
A _S /V _t (cm ² .cm ⁻³)	27,45
A _S /V _C (cm ² .cm ⁻³)	30,71
Diâmetro hidráulico (μm)	487,0
Razão massa/área (cm.mg ⁻²)	2,0
Massa depositada (mg)	516,0
Espessura média da camada de TiO ₂ , δ (μm)	2,5

Fonte: O Autor (2021).

As correlações geométricas dos monólitos apresentadas na Tabela 12 foram determinadas como segue:

- A área de superfície geométrica foi determinada pela equação:

$$A_s = (A_L + A_O) \quad (28)$$

Em que A_L e A_O são as áreas das malhas lisas e onduladas, respectivamente. Neste caso, a área das malhas foi determinada considerando a área superficial dos fios e a área das interseções entre eles, dado por $A_{\text{Malhas}} = A_{\text{fios}} - A_{\text{interseções}}$.

- O volume total, ou volume ocupado pelo monólito, foi calculado levando em consideração o formato cilíndrico dos monólitos:

$$V_t = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (29)$$

Em que r e h são o raio e a altura dos monólitos, respectivamente.

- O volume dos canais, (V_C) foi determinado por:

$$V_c = V_t \cdot \varepsilon \quad (30)$$

Sendo ε é a fração vazia, ε = 0,98, que foi calculada assumindo-se a forma do canal sinusoidal (RIBEIRO *et al.* 2020), pela fórmula:

$$\varepsilon = \left[1 - \frac{(L_L - L_O)}{A_t} \right] \quad (31)$$

Na qual t é a espessura do fio da malha, L_L e L_O é o comprimento da malha lisa e ondulada, respectivamente, e A_t é a área transversal.

- O diâmetro hidráulico foi obtido utilizando a equação:

$$D_h = 4 \cdot \frac{A_t}{P_m} \quad (32)$$

Onde A_t é a área da seção transversal e P_m é o perímetro molhado.

- A espessura média da camada de TiO_2 :

$$\delta = \frac{w_{\text{TiO}_2}}{A_s \cdot \rho_{\text{camada}}} \quad (33)$$

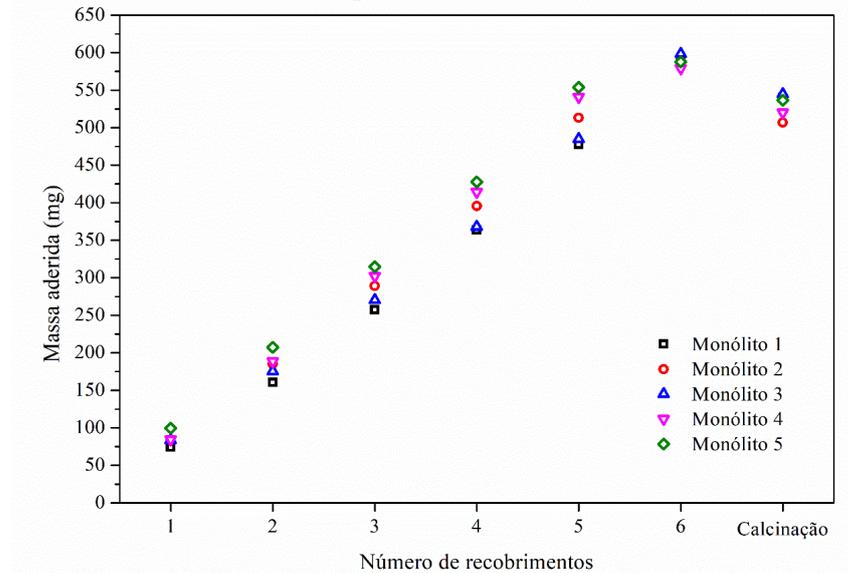
Na qual w_{TiO_2} é a massa de TiO_2 depositada no monólito, ρ_{camada} é a densidade aparente do filme catalítico, cujo valor foi determinado em trabalho anterior ($0,80 \text{ g.cm}^{-3}$) (RIBEIRO *et al.* 2020).

Ao analisar a Tabela 12, pode-se verificar que os monólitos apresentam uma grande área superficial, ocupando um pequeno volume. Esse fato permite que, mantendo-se a mesma relação mássica, uma grande quantidade de catalisador seja depositada nas estruturas, sem aumentar espessura da camada.

4.5 RECOBRIMENTO E TESTE DE ADERÊNCIA DO FILME FOTOCATALÍTICO SOBRE MONÓLITOS

Antes de realizar os testes de aderência, foi avaliada a reprodutibilidade da técnica de *washcoating* no recobrimento dos monólitos. Na Figura 19 está apresentada a evolução do ganho de massa após cada recobrimento, bem como a massa final após a calcinação a 400°C por 2 h, para os monólitos recobertos com a razão de $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de TiO_2 .

Figura 19 – Massa de TiO_2 aderida aos monólitos de malhas de latão após cada recobrimento



Fonte: O Autor (2021).

Com a análise da Figura 19 observa-se que a impregnação do TiO_2 sobre os monólitos ocorre de forma linear e com ganho médio de aproximadamente 100 mg a cada recobrimento. A massa depositada a partir do 2º recobrimento é maior que a aderida no primeiro. Este fato pode estar relacionado com a compatibilidade química da interface substrato/suspensão, visto que as fases presentes no substrato, durante o 1º recobrimento, são compostas de ZnO e CuO (segundo a análise de DRX) dificultando a impregnação do TiO_2 . Por outro lado, ao depositar a primeira camada de TiO_2 sobre o substrato, esta passa a ter as mesmas espécies nas interfaces de recobrimento, fazendo com que o ganho de massa seja maior.

A fim de verificar a aderência do filme fotocatalítico aos monólitos de malhas de latão, realizou-se o teste de aderência como descritos no item 3.6. Os testes foram realizados em duplicata e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Aderência dos filmes de TiO_2 aos monólitos de malha de latão

Monólito	Sistema fotocatalítico (24 h)	Ultrassom (30 min)
1	98,45%	96,62%
2	99,77%	95,25%
Média	99,11%	95,94%

Fonte: O Autor (2021).

Pode-se observar que os filmes fotocatalíticos tiveram uma ótima aderência sobre os monólitos de malha de latão, com valores acima de 95%. A boa aderência obtida com o sistema fotocatalítico operando na vazão máxima na entrada do reator por 24 h (99,11% em média) mostra que os sistemas monolíticos podem operar por longos períodos sem perda de catalisador. Já o teste com ultrassom (95,94% em média), revela que mesmo o sistema sendo exposto a condições brandas, não há grande desprendimento de fotocatalisador do substrato. A boa aderência do filme fotocatalítico aos monólitos de malha de latão pode estar ligada ao aumento da rugosidade da superfície do latão com o processo de calcinação (CHOU *et al.* 2017). Outro fator que contribui para isto é a interação eletrônica entre o TiO_2 e os óxidos formados no tratamento térmico (PERKAS *et al.* 2014; BUENO *et al.* 2019).

Em teste similar, Ribeiro *et al.* 2020 obtiveram resultado semelhante ao imobilizar o TiO_2 -PVA/PVA em monólitos de PET de reúso e obtiveram uma aderência do filme de 96%. Echave, Sanz e Montes (2014) conseguiram aderências de 65 a 92% ao empregarem a técnica de *washcoating* na imobilização de PdZnO em reatores de microcanais, usando diferentes meios de dispersão.

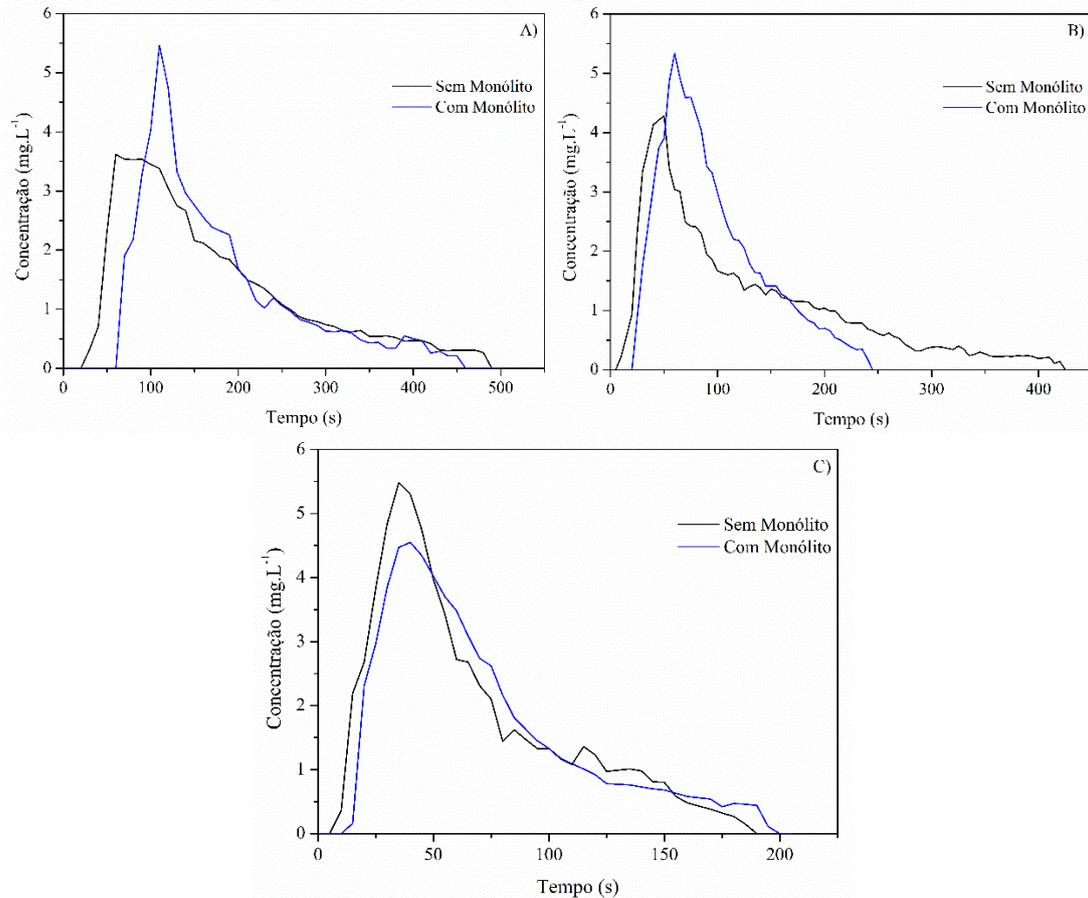
4.6 ESTUDO HIDRODINÂMICO DO FOTORREATOR

A fim de avaliar o comportamento do escoamento do corante no fotorreator com a presença dos monólitos realizou-se o estudo hidrodinâmico cujos resultados são apresentados a seguir. O estudo do comportamento de escoamento do corante no fotorreator foi realizado para 3 vazões diferentes (1, 2 e 3 L.h^{-1}), na presença e ausência de monólito. A Figura 20 mostra a variação de concentração do RB5 na saída do reator ao longo do tempo com as vazões avaliadas.

Com base nos dados apresentados na Figura 20, foi realizada a adimensionalização das curvas da concentração do corante pelo do tempo por meio das Equações 20 e 21, apresentadas no item 3.8. Sendo assim, foram geradas novas curvas adimensionalizadas, as quais estão apresentadas na Figura 21.

Em todas as curvas apresentadas na Figura 21 é possível observar um pequeno atraso no qual pouco ou nenhum traçador foi detectado na saída do reator. Este atraso foi acompanhado por um aumento acentuado na concentração do traçador, seguido por uma diminuição relativamente constante. Este tipo de comportamento indica um grande desvio do modelo ideal de fluxo em pistão (SAHLE-DEMESSIE; BEKELE; PILLAI,2003).

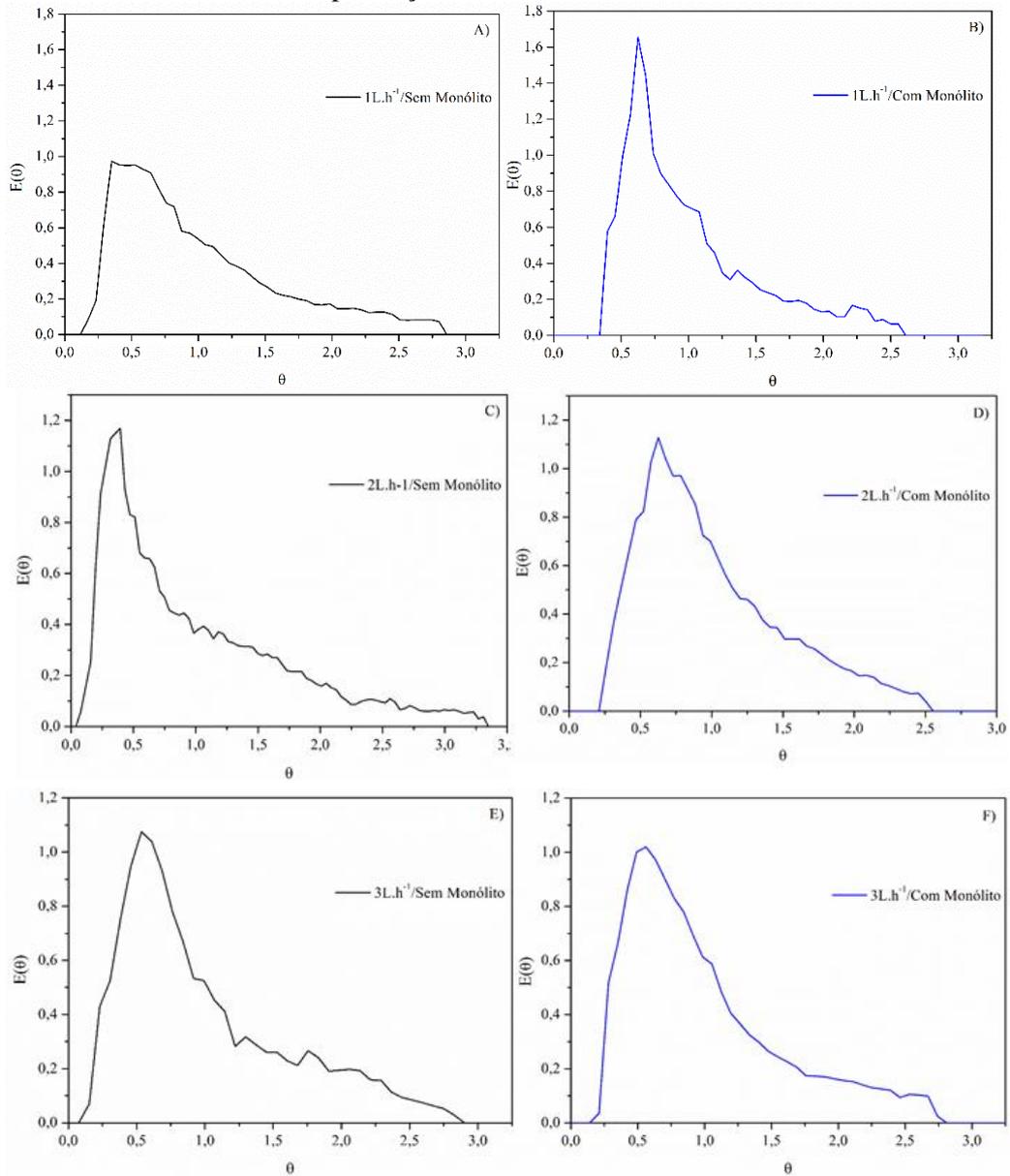
Figura 20 – Comportamento do pulso de corante RB5 ao longo do tempo no fotorreator contínuo com reciclo para diferentes vazões na presença e ausência dos monólitos



A) 1 L.h⁻¹; B) 2 L.h⁻¹ e C) 3 L.h⁻¹
Fonte: O Autor (2021).

Ainda pela análise da Figura 21 pode-se observar que na presença do monólito há um estreitamento das curvas da TDR nas vazões de 1 e 3 L.h⁻¹. Esse comportamento é desejável em projetos com reatores de microcanais, pois ajuda a minimizar a dispersão axial (AUBIN *et al.*, 2009). Adicionalmente, pode-se notar ainda que a presença dos monólitos não houve formação de picos duplos, o que evidenciaria a formação de canais preferenciais (LEVENSPIEL, 1999). Sendo assim, o fluido se distribui uniformemente por todos os canais do monólito, ou seja, todos os canais foram preenchidos com líquido, não havendo caminhos preferenciais independente da vazão utilizada.

Figura 21 – Função tempo de residência obtida para os pulsos de corante RB5 nas diferentes vazões na presença e ausência dos monólitos de malha de latão



A) e B) 1L.h⁻¹; C) e D) 2L.h⁻¹; E) e F) 3L.h⁻¹

Fonte: O Autor (2021).

Com base nas Equações 22 a 24 foi construída a Tabela 14, que apresenta os valores de tempo de residência médio, variância e número de Peclet (Pe) obtidos para cada vazão, nos sistemas com ou sem o monólito.

Observa-se na Tabela 14 que a presença do monólito ocasionou um pequeno aumento no tempo de residência médio nas vazões de 1 e 3 L.h⁻¹. Isto é benéfico ao processo de fotodegradação, visto que com a maior permanência das moléculas no reator, a degradação tende a aumentar devido ao contato entre as moléculas do corante e o catalisador, e entre as moléculas e os radicais gerados.

Tabela 14 – Parâmetros hidrodinâmicos do fotoreator

Vazão (L.h⁻¹)	Status	τ(s)	\bar{t} (s)	\bar{t}/τ	σ^2	σ_{θ}^2	Pe
1	Sem monólito	289,28	171,41	1,69	10908,42	0,3713	1,369
	Com monólito	212,50	176,13	1,21	7724,29	0,2490	1,608
2	Sem monólito	144,64	126,93	1,14	8611,36	0,5396	1,166
	Com monólito	125,92	95,923	1,31	2304,75	0,2505	1,605
3	Sem monólito	97,59	65,50	1,49	1614,22	0,3762	1,362
	Com monólito	85,00	71,13	1,19	1713,87	0,3387	1,423

Fonte: O Autor (2021).

Na presença do monólito é observado uma diminuição da variância adimensional nas vazões de 1, 2 e 3 L.h⁻¹, indicando que há uma menor dispersão axial no sistema, o que significa um espalhamento mais lento do corante ao longo do reator com o monólito presente (LEVENSPIEL,1999). Este efeito é corroborado pelo número adimensional de Peclet, que sofreu um aumento com a presença do monólito nestas vazões, que indica um menor efeito de difusão axial (AUBIN *et al.* 2009.)

Já com a variação da vazão de 1 para 3 L.h⁻¹, na presença do monólito, é observado um aumento na variância adimensional, mostrando que com o aumento da vazão há uma maior dispersão axial no reator. Este efeito também pode ser observado pela diminuição do Peclet com o aumento da vazão, para o intervalo estudado, na presença de monólito.

As vazões estudadas juntamente com os parâmetros de diâmetro hidráulico do monólito e de viscosidade da água, corresponderam aos números de Reynolds (Re) apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Números de Reynolds nos monólitos obtidos nas diferentes vazões estudadas

Vazão (L.h⁻¹)	Número de Reynolds
1	0,43
2	0,86
3	1,28

Fonte: O Autor (2021).

Analisando a Tabela 15, constata-se que para todas as vazões estudadas obteve-se números de Reynolds muito menores que 2400, caracterizando um regime de escoamento laminar nos canais dos monólitos, uma vez que as forças viscosas são dominantes sobre as inerciais (CAMARGO *et al.* 2016). Segundo a literatura esta característica é geralmente

exibida nos escoamentos em reatores de micro canais (CANTU-PEREZ; BARRASS; GAVRIILIDIS, 2010; VIKHANSKY, 2011; EHRFELD, HESSEL, LOWE, 2000). Neste regime os fluidos possuem uma trajetória bem definida e as misturas são limitadas pela difusão (BALASURIYA, 2015; CAMARGO *et al.* 2016).

Realizado o estudo hidrodinâmico, deu-se início a avaliação fotocatalítica do fotorreator estruturado em sistema contínuo com reciclo descrita no próximo item

4.7 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados do estudo fotocatalítico com os sistemas monolíticos no reator contínuo com reciclo. Ele é subdividido no estudo da influência da vazão de reciclo, do pH do meio, da concentração inicial do corante e tipo de radiação.

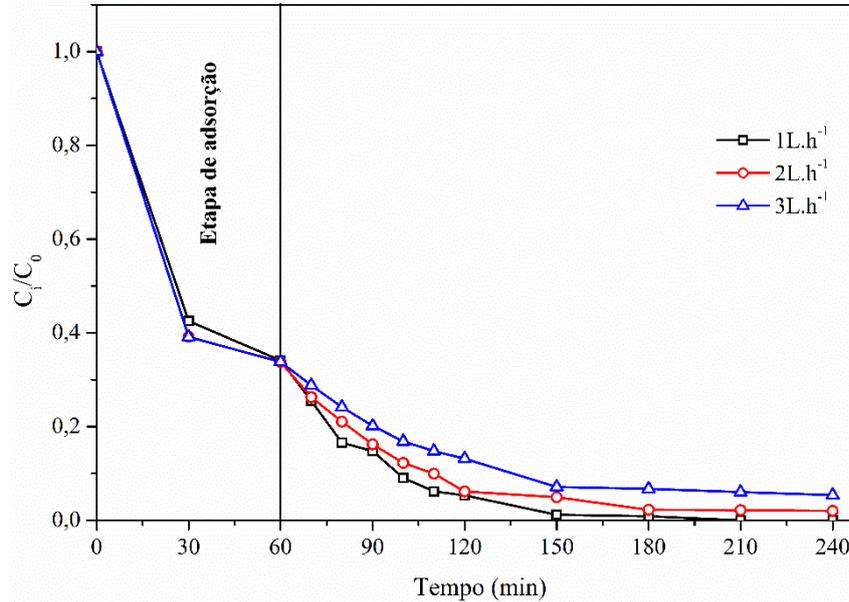
4.7.1 Influência da vazão de reciclo

A vazão é uma variável que desempenha um papel importante em reatores de fluxo contínuo devido ao seu impacto direto no tempo de residência. A influência da vazão de reciclo na eficiência fotocatalítica foi então estudada variando a vazão da bomba peristáltica em 1, 2 e 3 L.h⁻¹. A Figura 22 mostra o decaimento da concentração do RB5 ao longo do tempo para as três vazões analisadas.

Ao analisar a Figura 22, observa-se que com o aumento de 1 para 3L.h⁻¹ não há diferença significativa entre as curvas obtida para as vazões. A pequena diferença existente entre elas pode ser interpretada como erros experimentais ocorridos durante a execução dos experimentos.

Isso também pode ser explicado pelo tempo de contato entre as moléculas do corante e o catalisador, uma vez que ao aumentar a vazão de reciclo, há uma diminuição do tempo de residência e conseqüentemente este contanto entre os envolvidos na reação fotocatalítica é menor (REZAEI *et al.* 2014; CAMACHO-MUÑOZ *et al.* 2020). Por outro lado, com o aumento da vazão, o número de passes (número de vezes que o corante passa pelo catalisador) é maior. Assim ao elevar a vazão de 1 para 3 L.h⁻¹ ocorre a diminuição no tempo de residência, que é compensada pelo aumento no número de passes.

Figura 22 – Efeito da vazão de reciclo na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de TiO_2 no fotorreator contínuo com reciclo, partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L^{-1} a pH natural ($\sim 6,5$)

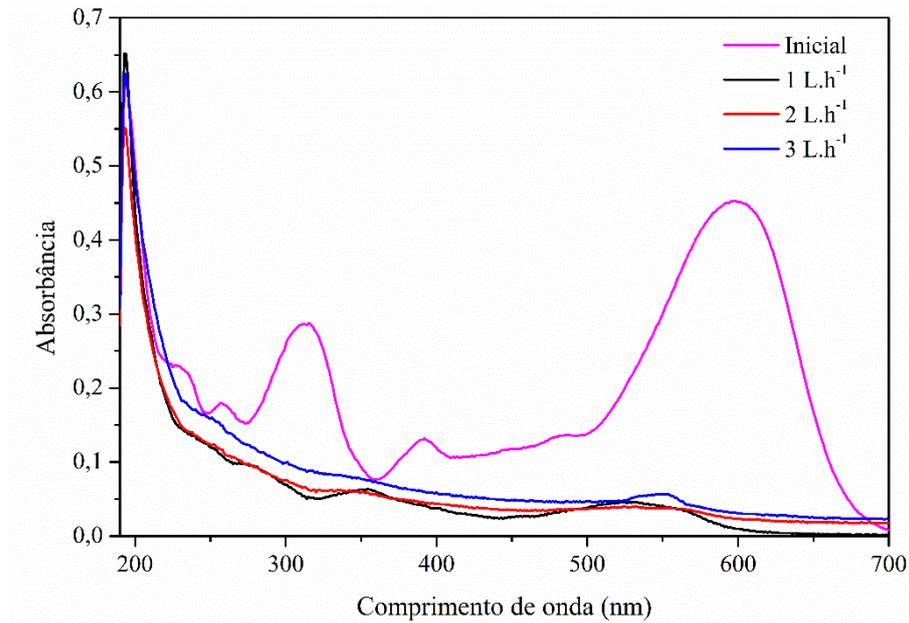


Fonte: O Autor (2021).

Rezaei *et al.* (2014) desenvolveram um fotorreator contínuo com reciclo, composto por tubos de quartzo revestido de TiO_2 , para a degradação de fenol. Os autores estudaram a influência da vazão ($0,91$ e $4,54 \text{ L.h}^{-1}$) na fotodegradação do composto. Eles relatam uma diminuição na degradação com o aumento da vazão, sendo obtido um melhor resultado para a vazão de $0,91 \text{ L.h}^{-1}$. Resultado semelhante foi relatado por Camacho-Muñoz *et al.* (2020), ao estudarem a influência da vazão de alimentação na fotodegradação de duas cianotoxinas usando um reator de fluxo contínuo com TiO_2 imobilizado em tubos de vidro e luz UV-A. Os autores avaliaram valores de vazão de alimentação de 1 e 5 L.h^{-1} , obtendo melhor degradação para o menor deles.

Para definir qual vazão deveria ser escolhida para o prosseguimento da avaliação fotocatalítica analisou-se os espectros do UV-Vis das soluções do corante após as reações utilizando as vazões estudadas, apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Espectros de UV-Vis das soluções após a reação fotocatalítica utilizando as diferentes vazões estudadas



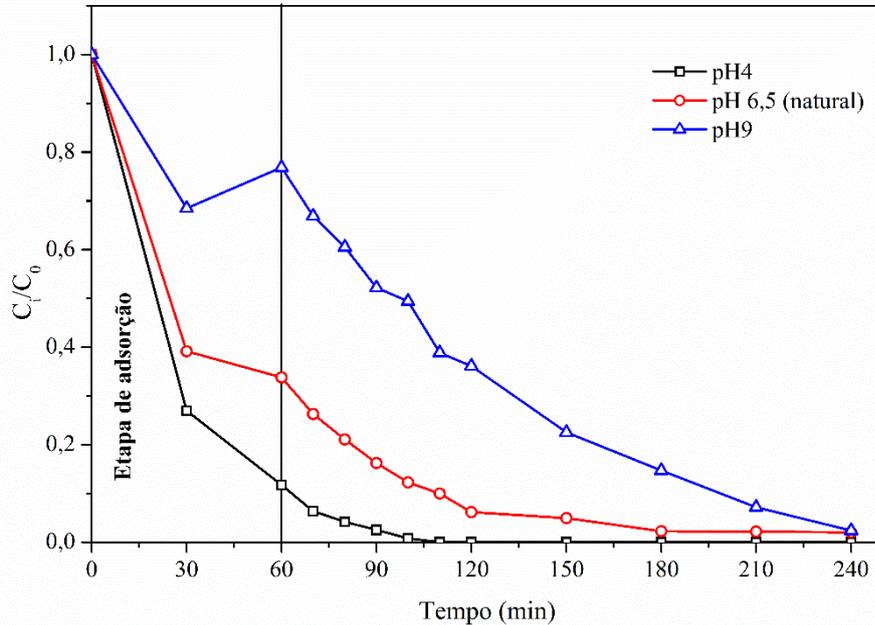
Fonte: O Autor (2021).

Ao observar os gráficos de *scans* das soluções residuais, apresentados na Figura 23, pode-se observar que ao se utilizar a vazão de 2 L.h⁻¹ há uma diminuição sutilmente maior nos picos característicos do corante, principalmente na região correspondente aos compostos aromáticos. Desta forma, esta vazão foi escolhida para dar continuidade ao trabalho visto que ao utilizar essa vazão obteve-se melhor degradação do corante.

4.7.2 Ação do pH do corante

O pH do meio é um parâmetro muito importante na eficiência do processo fotocatalítico, uma vez que ele interfere diretamente na natureza das cargas superficiais de TiO₂, no estado iônico das moléculas do corante, no processo de adsorção do corante e na produção de radicais hidroxila (AMMARI *et al.* 2020). Portanto, para estudo da influência dessa variável, realizou-se testes com monólitos de malhas M80 recobertos com 2 mg.cm⁻² de TiO₂, utilizados para degradar uma solução de RB5 a 25 mg.L⁻¹ em três pH diferentes (4; 6,5 (natural) e 9). Deste mundo, o efeito do pH na degradação do corante em função do tempo de radiação é mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Efeito do pH da solução do corante na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com 2,0 mg.cm⁻² de TiO₂ no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h⁻¹, partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L⁻¹



Fonte: O Autor (2021).

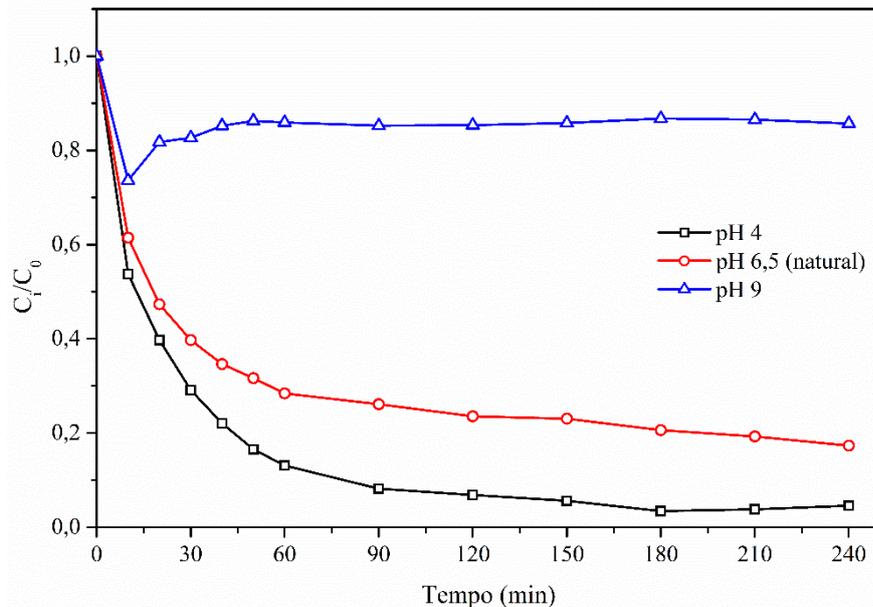
A Figura 24 mostra que remoção final (soma dos processos adsortivos e fotocatalíticos) do corante em estudo (em seu grupamento cromóforo) foi superior a 97% após 240 min de reação nos três pH estudados. Contudo, nota-se uma forte influência da etapa de adsorção ao se trabalhar em pH 4 e 7, sendo obtidas remoções de 66,2 e 88,3%, respectivamente, nos 60 min. Isso se dá devido ao ponto de carga zero (PCZ) do TiO₂-P25. Sendo assim, em pH menor que seu PCZ a superfície do TiO₂ apresenta carga positiva, acontecendo o inverso para um valor de pH superior ao seu PCZ, como mostrado nas Equações 32 e 33 (SHARMA, BHUNIA, BAJPAL, 2012).



Considerando que na faixa de pH estudada o corante RB5 apresenta-se na sua forma iônica, devido ao baixo pK_a do grupo sulfônico. Em pH natural (~6,5) e em pH 4, existe uma forte atração eletrostática entre as cargas positivas da superfície do TiO₂ e as cargas negativas do corante. Isto leva ao aumento da adsorção do corante na superfície do catalisador. Para

melhor observar este efeito, realizou-se ensaios, em tempos de contato mais longos, sem radiação durante 4 h nos três pH estudados, cujos resultados são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Efeito do pH da solução do corante na adsorção na superfície do catalisador, utilizando monólitos de malhas de M80, recobertos com $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de TiO_2 no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h^{-1} , partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L^{-1}



Fonte: O Autor (2021).

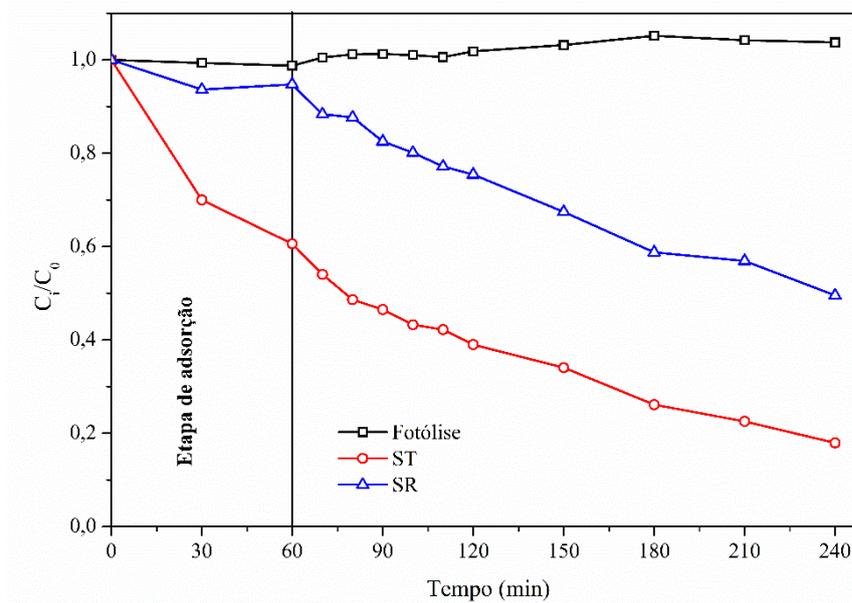
Ao analisar a Figura 25 nota-se que em pH natural há uma remoção maior que 80% e no pH 4 o corante é removido quase que completamente por adsorção. No pH 9 observa-se uma remoção menor que 15%, devido a repulsão das cargas negativas do corante e catalisador. Observa-se também, que após 60 min a concentração do corante permanece praticamente constante. Desta forma pode-se dizer que a degradação observada após os 60 min da etapa de adsorção na Figura 24 neste pH é devida ao processo de fotocatalise.

A eficiência fotocatalítica no pH 9 pode ser explicado pela maior geração dos radicais hidroxila nesse pH (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2002). Presume-se que em condições alcalinas, estes radicais podem ser produzidos por meio da oxidação dos íons hidróxido disponíveis na superfície de TiO_2 (GONÇALVES *et al.* 1999; SHARMA, BHUNIA, BAJPAL, 2012). Tomando como base os resultados o pH 9 foi escolhido, a fim de estudar melhor o efeito da fotocatalise sem a influência da adsorção. Outro motivo para a esta escolha foi o pH alcalino (próximo de 9) do efluente têxtil da lavanderia acompanhada pelo grupo de pesquisa situada na cidade de Caruaru no agreste pernambucano.

4.7.3 Interferência da fotólise e composição da superfície das malhas

Para avaliar a influência da fotólise e da superfície do latão neste pH, foram realizados testes na ausência do monólito (Fotólise), e com os monólitos sem tratamento térmico (ST) e calcinado a 500°C sem recobrimento (SR). A degradação do corante ao longo do tempo para estas condições é apresentada na Figura 26.

Figura 26 – Efeito da fotólise (reação sem monólito) e superfície do latão na degradação do corante, utilizando monólitos de malhas de M80, sem tratamento térmico (ST) e calcinados a 500 °C sem recobrimento (SR) no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2L.h⁻¹, partindo de uma concentração de RB5 de 25 mg.L⁻¹ a pH 9



Fonte: O Autor (2021).

Percebe-se pela Figura 26 que o corante RB5 também não sofre degradação por fotólise no sistema contínuo com reciclo a pH 9, logo seu efeito pode ser desprezado durante a reação fotocatalítica (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2006; LAOHAPRAPANON *et al.* 2015). Os óxidos formados na superfície do monólito calcinado à 500 °C apresentaram eficiência fotocatalítica de 50,5%, este resultado mostra que a quantidade de óxidos formados no tratamento térmico não foi suficiente para total degradação do corante.

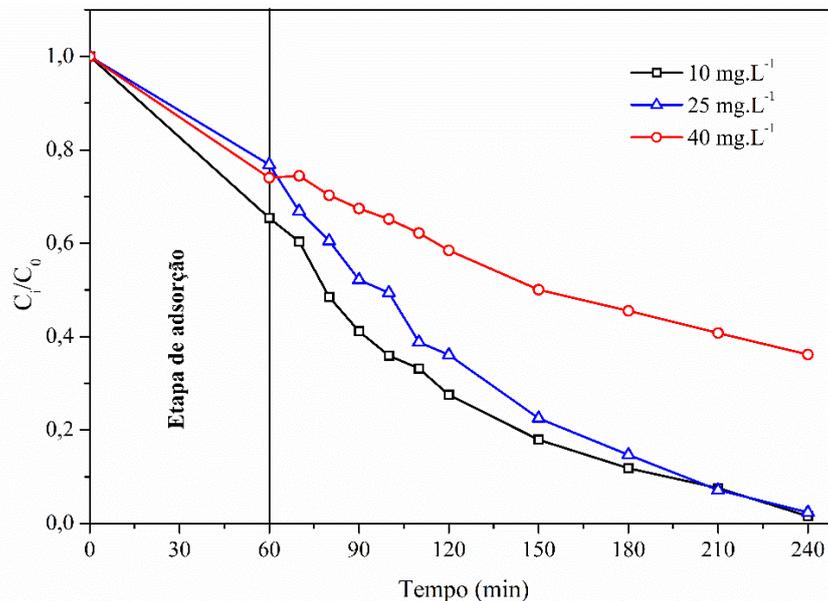
Observa-se que o monólito sem tratamento térmico apresentou uma degradação de 82%. A boa eficiência pode estar relacionada a corrosão da liga de latão em pH elevados, onde a camada passiva em sua superfície sofre ataques do meio, ocorrendo o fenômeno de

dezincificação do latão com formação das espécies solúveis $ZnO \cdot xH_2O$ e Zn^+ (MORALES *et al.* 1997; 1994; KONG *et al.* 2018). Estas apresentam grande afinidade eletrostática com o corante devido sua carga positiva, isto faz com que uma remoção maior na etapa de adsorção seja observada na amostra ST. A geração destas espécies mostra que a etapa de calcinação é necessária, pois além de melhorar a aderência do TiO_2 devido a maior rugosidade, ajuda a evitar a liberação de espécies Zn^+ no meio.

4.7.4 Influência da concentração inicial do corante

Fixando as variáveis definidas pelos testes anteriores: vazão de reciclo igual a $2 L \cdot h^{-1}$ e pH 9, realizou-se testes fotocatalíticos com os monólitos de malhas de latão recobertos com TiO_2 em relação mássica de $2,0 mg \cdot cm^{-2}$ para estudar o efeito da concentração inicial do corante. Para isto foram avaliadas as concentrações iniciais de 10, 25 e $40 mg \cdot L^{-1}$, estando os resultados apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Efeito da concentração inicial do corante na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas M80, recobertos com $2,0 mg \cdot cm^{-2}$ de TiO_2 no fotorreator contínuo com vazão de reciclo $2 L \cdot h^{-1}$, partindo de diferentes concentrações de RB5 a pH 9



Fonte: O Autor (2021).

A Figura 27 mostra que o aumento da concentração inicial de RB5 inicial de corante é inversamente proporcional a quantidade fotodegradação. Ao aumentar a concentração para $40 mg \cdot L^{-1}$, percebe-se uma diminuição na eficiência fotocatalítica, sendo obtido uma degradação de 63,8% após 240 min de reação. Isso se dá porque parte da radiação UV é absorvida pelas

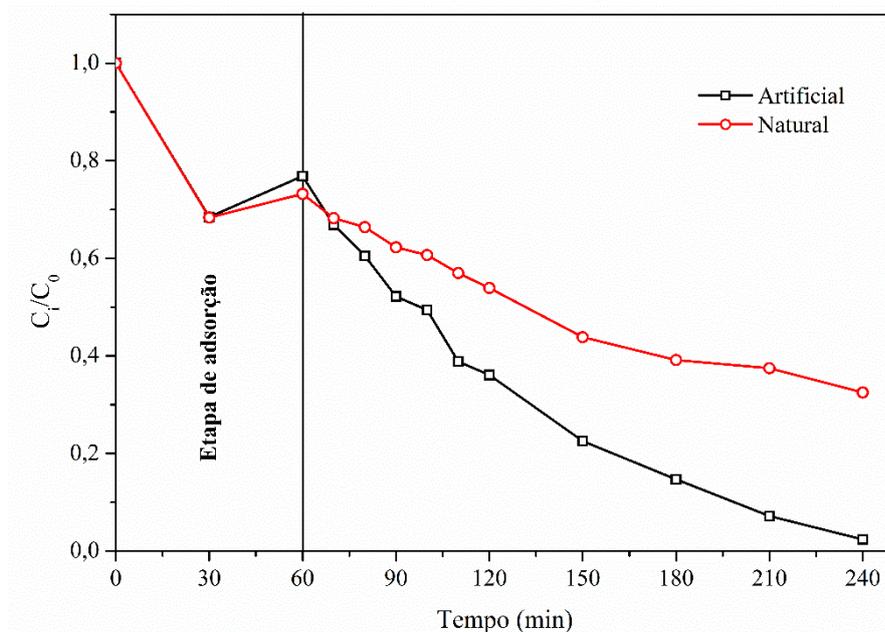
moléculas do próprio corante, desta forma, diminuindo quantidade de fótons que chegam a superfície do semiconductor (LEE *et al.* 2018). Outra possível causa pode estar relacionada com a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador. Este fenômeno provoca uma inibição na formação de radicais hidroxilas devido baixa absorção de na superfície do semiconductor (MOHAGHEGHIAN *et al.* 2018).

Resultados semelhantes também foram obtidos por outros pesquisadores que analisaram a influência da concentração inicial do corante na fotodegradação (SHARMA, BHUNIA, BAJPAL, 2012; SAMIEE; GOHARSHADI; NANCARROW, 2016; NADAROGLU *et al.* 2018; AMMARI *et al.* 2020)

4.7.5 Efeito do tipo de radiação solar: artificial ou natural

Realizou-se um estudo da influência do tipo da fonte de radiação, para analisar a eficiência do sistema fotocatalítico perante a radiação solar. A Figura 28 mostra a degradação do RB5 ao longo do tempo utilizando a luz solar natural e a artificial.

Figura 28 – Efeito do tipo de radiação solar natural e artificial na atividade fotocatalítica, utilizando monólitos de malhas de M80, recobertos com $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de TiO_2 no fotorreator contínuo com vazão de reciclo 2 L.h^{-1} , partindo de uma concentração de 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 9.



Fonte: O Autor (2021).

Verifica-se na Figura 28 uma degradação de 67,5% após 240 min de reação utilizando a luz solar natural como fonte de radiação. Este resultado está dentro do esperado, tendo em

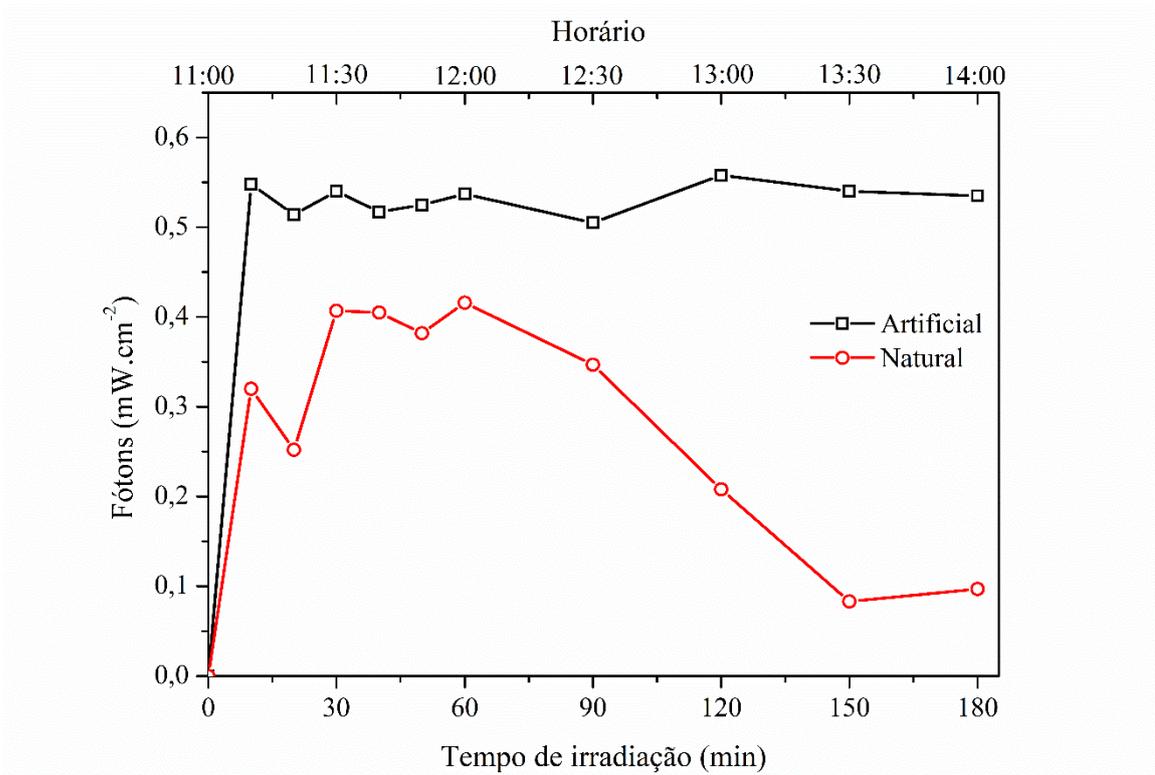
vista que as partículas de TiO_2 são ativadas comumente pela radiação UV, que corresponde apenas a 5% da energia emitida pelo sol (HEZAM *et al.* 2017; JIA *et al.* 2020). Considerando esta limitação, a degradação observada pode estar relacionada a uma interação eletrônica entre o TiO_2 e os óxidos formados após a calcinação das malhas de latão, visto que podem melhorar a atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível (~45% da radiação solar) das partículas de TiO_2 , como relatado em trabalhos na literatura (TAUFIK; ALBERT; SALEH, 2017; VALLEJO; DIAZ-URIBE; CANTILLO, 2015; SHAISLAMOV *et al.* 2020).

A exemplo de Taufik, Albert e Saleh (2017) que sintetizaram nanocompósitos ternários de $\text{CuO/TiO}_2/\text{ZnO}$ com diferentes composições de CuO , e testaram a eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno. O melhor desempenho fotocatalítico foi obtido em uma razão amolar de $\text{CuO/TiO}_2/\text{ZnO}$ de 0,5:1:1, exibindo degradações de 100 e 98% sob radiação UV e visível, respectivamente. A eficiência com a luz visível foi cerca de 2,2 vezes maior quando comparada com as partículas de TiO_2 isoladas. Segundo os autores essa eficiência está ligada à existência de heterojunções entre o TiO_2 , ZnO e CuO , que ajudam prevenir melhor a recombinação eletrônica.

Observa-se ainda que com o uso da radiação solar natural obteve-se uma diminuição de aproximadamente 30% na degradação quando comparado com a reação sob luz artificial (97,6%). Isto pode estar relacionado a baixa penetração de luz nos canais do monólito, principalmente devido ao ângulo de incidência dos raios solares. Visto que a luz artificial é incidida constantemente num ângulo de 90° , segundo Ray (1999) isto favorece a distribuição da radiação ao longo dos canais. O uso de concentradores de luz poderia ajudar na penetração da radiação solar natural no fotorreator, aumentando assim a eficiência fotocatalítica ao utilizar o sol como fonte luminosa (SPASIANO *et al.* 2015). Porém, no tipo de configuração apresentada neste trabalho, o uso de concentradores seria praticamente inviável. Por outro lado, a fixação do fotorreator em uma plataforma onde seja possível mudar a sua inclinação em diferentes ângulos, acompanhando a incidência dos raios solares, também pode levar a uma maior penetração de luz.

Uma das prováveis causas da diminuição na degradação ao empregar radiação solar natural é devido a menor incidência de fótons sobre o fotorreator durante a reação, como pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Incidência de fótons de UV-A e UV-B das fontes solar natural e artificial

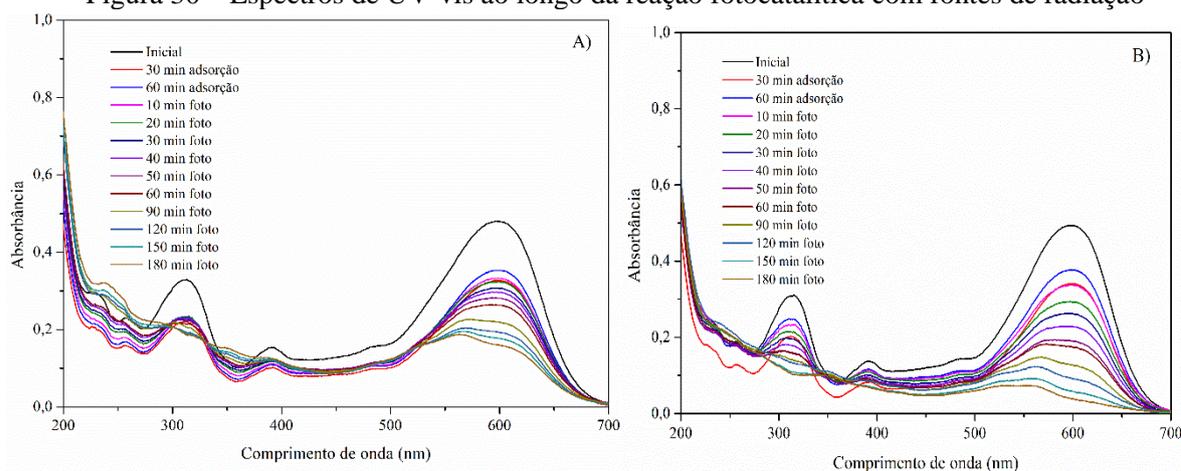


Fonte: O Autor (2021).

Nota-se pela Figura 29 uma baixa incidência de fótons na última hora de reação, isto estar vinculado ao aparecimento de nuvens no céu nublado a partir das 13:30 h, horário local. Esta ocorrência, pode ter influenciado na fotodegradação do corante, demonstrando assim a necessidade de estudos mais detalhados em diferentes estações do ano e condições climáticas, conforme relatado por Santana *et al.* (2018).

Com o propósito de analisar o comportamento das demais bandas de absorvâncias características do RB5, assim como avaliar qualitativamente uma possível formação de intermediários, realizou-se varreduras do UV-Vis ao longo das reações com as duas fontes de radiação. Na Figura 30 são apresentados os espectros do UV-Vis para cada reação.

Figura 30 – Espectros de UV-vis ao longo da reação fotocatalítica com fontes de radiação



A) solar natural e B) artificial

Fonte: O Autor (2021).

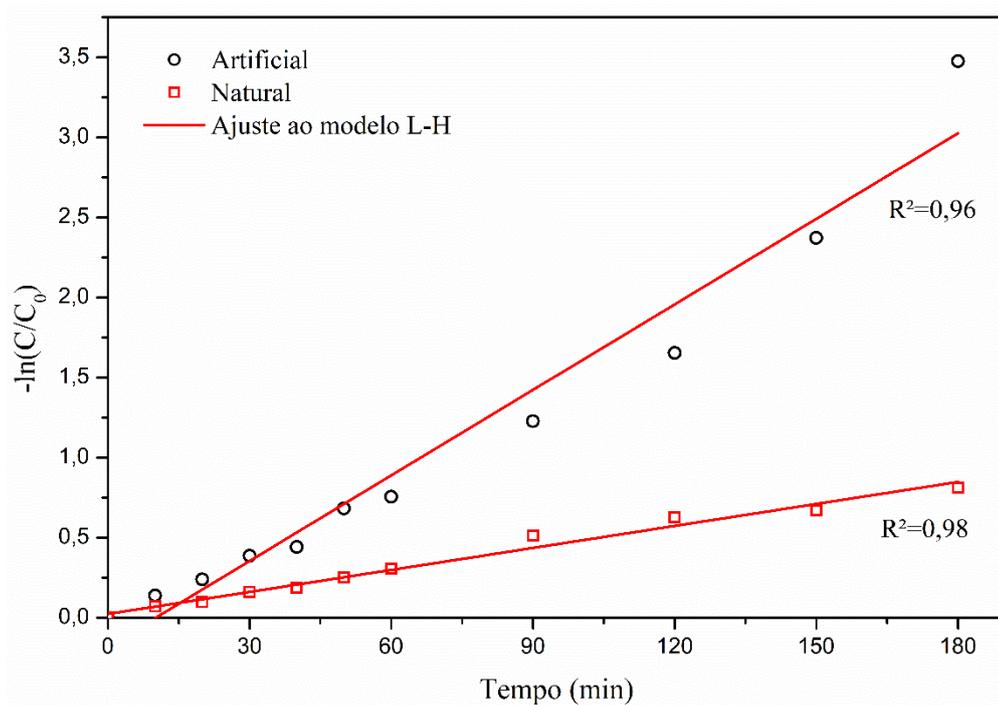
Na Figura 30, percebe-se um comportamento de degradação semelhante entre as reações com as duas fontes de radiação. É possível ver uma diminuição dos picos característicos do corante em ambos os casos, sendo mais acentuada na reação utilizando a lâmpada *sunlight* (artificial). Analisando o pico em 598 nm, nota-se um decaimento maior quando utiliza-se a radiação artificial, corroborando com o resultado mostrado na Figura 28. Neste pico, é notório que além da redução, que evidencia a quebra do grupamento azo, há também um deslocamento para esquerda. Este deslocamento, estar relacionado com a oxidação parcial das aminas ou a redução parcial das ligações azo, o que leva a formação dos intermediários imina (=NH) e hidroazo (-HN-NH-), como relatado por Bhatt e Patel (2021) e citado na sessão 2.3.1 deste trabalho. Os espectros mostram ainda um aumento na absorvância nos comprimentos de onda na região do ultravioleta (200 a 400 nm) o que também pode ser associado aos demais intermediários formadas durante a reação, conforme mencionado pelos autores supracitados e por Cao et al. (2020).

Ao comparar a coloração das duas soluções residuais, constata-se uma diferença nas cores, sendo uma tonalidade rosa observada como resultado na reação com a luz artificial. Esta cor, segundo Cao *et al.* (2020), estar relacionada a formação do ácido (4-amino, 5-hidroxinaftaleno-2, 7-dissulfônico). Este intermediário, apresenta fórmula molecular $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2$ com uma massa molecular de 365 g.mol^{-1} (quase 3 vezes menor que a do RB5) e absorve na região de 354 nm (CAO *et al.* 2020). Sua formação também justifica o aumento da absorvância nesta região.

4.8 ESTUDO CINÉTICO

A cinética de fotodegradação da solução do corante foi analisada usando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a partir da Equação 13, descrita no item 2.8. Por meio da qual foi possível determinar a constante de velocidade (k) por intermédio de regressão linear dos valores de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo para as diferentes fontes de radiação. Na Figura 31 é apresentada a cinética das 3 h de degradação utilizando a lâmpada *sunlight* (artificial) e a luz do sol como fonte de radiação. Além disso foram utilizadas as condições definidas nos estudos anteriores: monólito de malha M80 recoberto com 2 mg.cm^{-2} de TiO_2 , partindo de uma solução 25 mg.L^{-1} a pH 9.

Figura 31 - Cinética de fotodegradação da solução de 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 9 sob luz solar e lâmpada *sunlight* (artificial) como fonte de radiação, utilizando monólito de malha M80 recoberto com 2 mg.cm^{-2} de TiO_2



Fonte: O Autor (2021).

Nota-se pela Figura 31 que os dados de degradação obtidos sob irradiação das duas fontes se ajustaram bem ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, sendo obtidas regressões lineares (R^2) iguais a 0,98 e 0,96 para a reação sob sol e lâmpada *sunlight* (artificial), respectivamente. Mostrando que a reação de fotodegradação do corante acontece seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem, como relatado em outros trabalhos na

literatura (OLLIS, 2018; NOSAKA; NOSAKA, 2018; BELAYACHI *et al.* 2019; AYESHA *et al.* 2020)

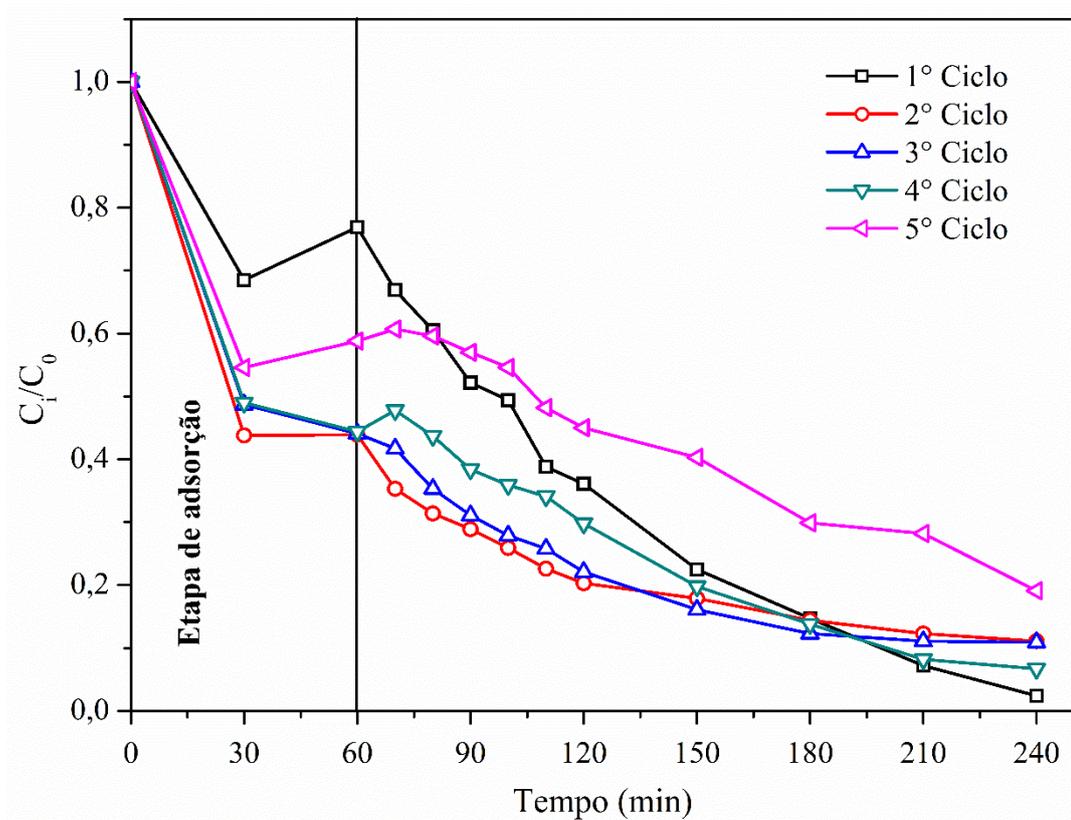
Com o modelo foi possível determinar as constantes cinéticas e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) por meio das Equações 13 e 14 para cada condição, obtendo as constantes $k_{\text{artificial}}=0,0178 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{solar}}=0,0046 \text{ min}^{-1}$ com os $t_{1/2}$ de 38,94 e 150,68 min para o sistema com radiação artificial e solar, respectivamente. Percebe-se que a reação sob a lâmpada *sunlight* (artificial) apresentou uma cinética de degradação quase 4 vezes mais rápida do que aquela realizada sob a luz do sol. Isto corrobora com decaimento da concentração ao longo do tempo o visto na Figura 28. Esta diminuição da velocidade da reação ao se utilizar a radiação solar se dá devido as limitações discutidas no item anterior 4.7.5.

Jawad *et al.* (2016) investigaram a cinética de degradação do corante azul de metileno (MB) usando diferentes morfologias de revestimento de TiO_2 em placas de vidro. Os autores avaliaram os efeitos que governam a cinética da fotodegradação do MB, como a massa de TiO_2 , o pH e a morfologia superficial do TiO_2 e relatam que em todos os casos a cinética foi considerada de pseudo-primeira ordem e foi ajustada ao modelo de Langmuir – Hinshelwood. O mesmo foi relatado por Belayachi *et al.* (2019) ao estudarem a cinética de degradação do RB5 utilizando TiO_2 anatase impregnado em carvão ativado à base de bagaço de uva. Os autores encontram R^2 de 0,99 e constantes cinéticas de 0,01 a $0,024 \text{ min}^{-1}$.

4.9 REÚSO DO FOTOCATALISADOR

A estabilidade dos sistemas fotocatalíticos estruturados foi testada mediante a reutilização do mesmo monólito em 5 ciclos consecutivos em ensaios com as condições definidas nos testes fotocatalíticos anteriores. Sendo elas: monólito com malhas M80 recoberto com $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de TiO_2 , partindo de uma solução 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 9 e utilizando a lâmpada *sunlight* (artificial) como fonte de radiação. Na Figura 32 é apresentada o decaimento da concentração de RB5 pelo tempo para os ciclos consecutivos.

Figura 32 – Estudo do reúso do fotocatalisador estruturado em 5 ciclos consecutivos com ensaios nas condições: monólito de malhada M80 2,0 mg.cm⁻² de TiO₂ partindo de uma solução 25 mg.L⁻¹ de RB5 a pH 9 e utilizando a lâmpada *sunlight* (artificial) como fonte de radiação



Fonte: O Autor (2021).

Pode-se constatar na Figura 32 uma ótima atividade fotocatalítica do sistema monolítico após o 5º ciclo consecutivo, sendo obtida uma degradação maior que 80%. Isto mostra que o fotocatalisador estruturado apresenta boa estabilidade, podendo operar por ciclos consecutivos sem uma perda acentuada de sua eficiência fotocatalítica.

Verifica-se uma pequena diminuição na degradação após cada ciclo, obtendo-se uma redução de 16,7% após 240 min de reação no último reúso quando comparado com o primeiro. Segundo Yu *et al.* (2018) a menor eficiência também está ligada a presença de moléculas residuais do corante e dos produtos intermediários formados durante a reação sobre a superfície do fotocatalisador, o que dificulta sua ativação nos ciclos seguintes.

Observa-se ainda um aumento da remoção na etapa de adsorção nos 2º, 3º e 4º ciclo, uma das razões para isto diz respeito a presença de moléculas residuais do corante sobre a superfície do fotocatalisador, o que facilita a adsorção do corante nos ciclos seguintes. Uma tendência contrária é observada no 5º ciclo, onde observa-se uma diminuição na remoção

nesta etapa quando comparada com a do 4º ciclo. Isto se dar possivelmente devido a saturação dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do catalisador (SANTOS et al 2020).

Para Santos *et al.* (2020) esses problemas podem ser evitados mediante uma regeneração do catalisador submetendo-o a radiação solar por aproximadamente 2 h após cada ciclo. Os autores mostraram que as moléculas adsorvidas na superfície do catalisador foram degradadas por meio das reações de oxirredução ocorridas na fotocatalise. Tendo no fim o catalisador totalmente regenerado e para o uso no ciclo consecutivo.

Grao *et al.* (2020) analisaram a estabilidade da malha de aço inoxidável recoberta com TiO₂ durante 10 ciclos consecutivos na degradação da rodamina B sob radiação UV-A por 1h. Segundo eles, foi demonstrado pouca ou nenhuma perda de atividade fotocatalítica após os 10 ciclos consecutivos. Tendência semelhante foi observada por Ravichandran *et al.* (2018) ao estudarem o reúso de malhas de aço inoxidável com abertura de 370 µm recobertas com ZnO e ZnO/g-C₃N₄ na degradação dos corantes azul de metileno e verde malaquita em 4 ciclos sucessivos de 75 min. O reúso do sistema é de suma importância para avaliar a estabilidade do fotocatalisador.

Junto a isso o acompanhamento dos produtos intermediários formados durante a reação se faz necessário, pois podem apresentar, toxicidade maior do que o composto original, como relatado anteriormente no item 2.9. Deste modo, foram realizados ensaios de toxicidade desses compostos químicos frente a seres vivos.

4.10 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios de ecotoxicidade frente a sementes e bactérias realizados como descrito no item 3.13. Para a realização dos mesmos foi utilizada solução residual da reação que apresentou melhor resultado na degradação do corante, realizada com o monólito de malha M80 recoberto com 2 mg.cm⁻² de TiO₂, partindo de uma solução 25 mg.L⁻¹ a pH 9.

4.10.1 Toxicidade crônica frente a sementes

Para este teste as sementes de *Lactuca sativa* (alface lisa), *Eruca sativa* (rúcula) e *Daucus carota* (cenoura) foram expostas a solução do corante antes (S_{inicial}) e depois do tratamento (S_{tratada}) durante 120 h. Passado este período determinou-se os índices de

germinação e crescimento. Na Tabela 16 é mostrada quantidade média de sementes germinadas com as duas soluções, controle positivo e controle negativo.

Tabela 16 – Quantidade média de sementes germinadas para a solução do corante RB5 inicial e tratada, controle positivo e controle negativo

Espécie	ZnSO₄	Água	S_{inicial}	S_{tratada}
<i>Lactuca sativa</i> (alface lisa)	0,0 ± 0,0	10,0±0,0	9,6 ± 0,5	9,8 ± 0,4
<i>Eruca sativa</i> (rúcula)	0,0 ± 0,0	7,8 ± 1,6	5,6 ± 1,5	8,4 ± 1,5
<i>Daucus carota</i> (cenoura)	0,0 ± 0,0	5,6 ± 1,8	5,6 ± 2,3	5,8 ± 2,0

Fonte: O Autor (2021).

Pode-se observar na Tabela 16 que para o controle positivo com solução 3% de sulfato de zinco, não houve crescimento das sementes das três espécies. Quanto ao controle negativo realizado com água destilada para a alface todas as sementes germinaram, já para a rúcula e a cenoura observou-se um crescimento médio de 7,8 e 5,6. Em contato com as soluções S_{inicial} e S_{tratada}, notou-se a germinação regular das sementes. Verifica-se que a média de sementes germinadas na solução tratada é maior que na inicial, mostrando que os intermediários da reação não inibiram a germinação das sementes nos três casos. Nota-se que para a rúcula e a cenoura a média de sementes germinadas na S_{tratada} é maior que o controle negativo, isto se dá devido a matéria orgânica presente no corante ser usada como nutriente para germinação das sementes. Um exemplo disso é a presença de nitrogênio na estrutura química do corante, conforme descrito por Dhaouefi *et al.* (2019)

O crescimento radicular total das sementes germinadas, foi avaliado a fim de analisar o desenvolvimento das espécies estudadas, antes e após o tratamento, os valores obtidos estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 –Crescimento radicular médio das sementes para a solução do corante RB5 inicial e tratada, controle positivo e controle negativo

Espécie	Média ± σ (cm)		
	Água	S_{inicial}	S_{tratada}
<i>Lactuca sativa</i> (alface lisa)	3,9±0,4	4,4±0,4	4,2±0,4
<i>Eruca sativa</i> (rúcula)	2,9±0,6	3,4±0,8	3,6±0,2
<i>Daucus carota</i> (cenoura)	1,3±0,4	1,5±0,4	1,2±0,2

Fonte: O Autor (2021).

De acordo com a Tabela 17, pode-se observar que os resultados do desenvolvimento radicular foram inconclusivos, pois com a exposição das sementes às soluções de corante inicial e tratada não é constatada alterações significativas no crescimento radicular. Desta forma foram calculados o índice de germinação (IG) e o índice de crescimento radicular (ICR) destas sementes utilizando as Equações 22 e 23 (item 3.12.1). Os valores obtidos para o IG e o ICR encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores dos índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) das sementes de alface, rúcula e cenoura para a solução do corante RB5 inicial ($S_{inicial}$) e tratada ($S_{tratada}$)

Espécie	ICR		IG (%)	
	Sinicial	Stratada	Sinicial	Stratada
<i>Lactuca sativa</i> (alface lisa)	1,12	1,08	107,69	106,03
<i>Eruca sativa</i> (rúcula)	1,15	1,21	64,88	102,01
<i>Daucus carota</i> (cenoura)	1,19	0,90	66,65	52,17

Fonte: O Autor (2021).

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que entre as espécies estudadas a *Lactuca sativa* e *Daucus carota* apresentaram valores de ICR e IG reduzidos para a solução após tratamento em comparação aos valores calculados para a solução inicial, o que indica uma maior sensibilidade dessas sementes aos compostos intermediários formados na fotodegradação. Para a espécie *Eruca sativa* (rúcula) foram obtidos valores maiores para a solução tratada, apresentando ICR igual a 1,21 e um IG 37% maior que o apresentado pela $S_{inicial}$.

Segundo Young *et al.* (2012) o valor do ICR pode ser classificado em três categorias: I) $0 < ICR < 0,8$: onde se tem a inibição do crescimento; II) $0,8 < ICR < 1,2$: o efeito não é significativo e III) $ICR > 1,2$: há uma estimulação do crescimento. Sendo assim, pode-se dizer que a solução do corante antes e após o tratamento não apresentou toxicidade às espécies testadas, uma vez que foram encontrados valores de ICR maiores que 0,8. Observa-se ainda que para a espécie *Eruca sativa* (rúcula) o crescimento da semente foi estimulado na solução tratada resultando em um $ICR > 1,2$.

Desta forma, diante dos resultados expostos pode-se dizer que os intermediários formados no processo de fotodegradação não comprometeram as formas de vida testadas neste item. Para confirmar o resultado da ausência de toxicidade na solução do corante após o tratamento, realizou-se o teste com bactérias.

4.10.2 Toxicidade aguda frente a bactérias

Dando continuidade a avaliação dos efeitos de toxicidade, as soluções inicial e tratada foram submetidas ao teste frente a bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Deste modo, foi considerado o percentual de crescimento dos microrganismos inoculados em conjunto com as soluções citadas acima. Os resultados dos valores médios das densidades ópticas a 600 nm (DO₆₀₀) entre o tempo inicial e após 24 h e dos desvios padrões das variações são dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da DO₆₀₀ média e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade da solução do corante RB5 inicial (S_{inicial}) e tratada (S_{tratada})

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Proteus mirabilis</i>	
	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)
Controle	0,287 ± 0,005	100,00	0,276 ± 0,066	100,00
S _{inicial}	0,307 ± 0,016	107,14	0,152 ± 0,006	54,89
S _{tratada}	0,295 ± 0,016	102,96	0,159 ± 0,003	57,42

Fonte: O Autor (2021).

Ao analisar a Tabela 19 observa-se que as amostras antes e após o tratamento estimularam e não inibiram o crescimento das bactérias da espécie *Escherichia coli*, dado que os percentuais observados para este parâmetro foram superiores ao obtido para o controle (água). Para espécie *Salmonella enteritidis* nota-se inibições maiores que 45% para as duas amostras (antes e após tratamento). Constata-se também que a amostra depois do tratamento apresentou uma porcentagem de crescimento um pouco maior quando comparada com a solução inicial para a *Salmonella*, demonstrando que os produtos formados a partir da reação de fotocatalise não aumentaram a toxicidade frente esta espécie.

Diante dos resultados obtidos, ressalta-se a importância de testar as amostras tratadas via fotocatalise frente a diferentes organismos, uma vez que há diferenças de respostas mesmo quando se varia apenas as espécies.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram concluir que a fotocatalise heterogênea utilizando monólitos de malha de latão apresentou-se viável para fins de tratamento do corante RB5 em solução aquosa.

As caracterizações das malhas confirmaram a presença de óxidos zinco e cobre em sua superfície após o processo de calcinação, que por sua vez contribuíram para a imobilização das nanopartículas de TiO_2 , bem como para o processo de fotocatalise.

O estudo preliminar com malhas de latão de dimensões 4x4 cm em reator batelada revelou as melhores condições para construção dos monólitos quanto a abertura de malha e quanto ao tipo e quantidade de fotocatalisador depositada sobre o substrato: foram: uma malha M80 recoberta com 2 mg.cm^{-2} de TiO_2 . Os monólitos construídos nestas condições apresentaram uma área superficial de 258 cm^2 com relação área/volume próximo a $30 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$ e uma espessura de filme de $2,5 \text{ }\mu\text{m}$.

A impregnação do TiO_2 na superfície do monólito ocorreu de forma linear e apresentou uma aderência, maior que 95%. O estudo hidrodinâmico indicou que a presença do monólito aumenta o número de Peclet e diminui a dispersão axial no sistema. O cálculo do número de Reynolds mostrou que o escoamento nos canais tem comportamento laminar, mostrando que as forças viscosas são dominantes sobre as inerciais.

Os ensaios revelaram uma alta adsorção do corante, cerca de 66,2 e 88,3%, em pH 4 e 7, respectivamente. Em pH 9 este efeito foi desprezível, tendo sido obtida uma fotodegradação de 97,6% após 240 min de reação. Foi observado também que o aumento da concentração inicial de RB5 inicial de corante é inversamente proporcional a degradação. A eficiência do fotocatalisador foi testada ainda sob radiação solar, apresentando uma degradação de 67,55%.

O estudo apontou que a fotodegradação do corante segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, tendo os dados experimentais se ajustado bem ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, com R^2 superiores a 0,96. O fotocatalisador estruturado se mostrou estável após 5 ciclos consecutivos, com degradação acima de 80% no último reuso. Os testes de ecotoxicidade da solução residual revelaram o efeito não tóxico da solução tratada através do processo de fotocatalise heterogênea para as sementes e as bactérias

Deste modo, o estudo realizado com o fotorreator estruturado de malhas de latão para tratamento do corante têxtil RB5 permitiu comprovar a viabilidade das reações de fotocatalise heterogênea. Sendo assim, foram alcançados dados satisfatórios que conduziram conclusões

relevantes. Além disso, durante o desenvolvimento do presente trabalho foi possível compreender uma série de novas possibilidades e vertentes para dar continuidade a pesquisa, estando algumas sugestões listadas a seguir.

- Realizar caracterizações mais aprofundadas das malhas de latão calcinada e dos filmes fotocatalíticos, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS), reflectância difusa (DRS) e análises de espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar os lixiviados durante a reação fotocatalítica;
- Verificar a formação de intermediários da reação por meio de equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas, de modo a prever a rota de degradação dos compostos;
- Estudar a mineralização da solução do corante e a redução de sua carga orgânica por meio de avaliação do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO);
- Aumentar o número de monólitos no fotorreator avaliando seu efeito na fotodegradação
- Testar a eficiência do fotocatalisador estruturado frente a efluentes sintéticos e real;
- Fazer um *scale up* para montagem de uma estação de tratamento de efluente (ETE) em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ADAMEK, E. BARAN, W., ZIEMIAŃSKA-BŁASZCZYK, J., SOBCZAK, A. Immobilisation of TiO₂-P25 on a glass fibre mat: Preparation, photocatalytic activity and stability. **Solar Energy**, v. 188, p. 1232-1242, 2019.
- AGUERO, F.N.; BARBERO, B.P.; ALMEIDA, L.C.; MONTES, M.; CADÚS, L.E. MnO_x supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 218–223, 2011.
- ALBORNOZ, L.L.; DA SILVA, S.W.; BORTOLOZZI, J.P.; BANÚS, E.D.; BRUSSINO, P.; ULLA, M.A.; BERNARDES, A.M. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO₂-doped TiO₂ structured catalysts: Activity and stability. **Chemosphere**, avaliação online 4, p. 128858, 2020.
- AL-MAMUN, M.R.; KADER, S.; ISLAM, M.S.; KHAN, M.Z.H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p. 1-17, 2019.
- ALMEIDA, Luciano C. **Sistema estruturados para a síntese de Fischer-Tropsch**. 2010. 247 f. Tese (Doutorado) - Faculdade Químicas de San Sebastián, Espanha, 2010.
- ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F.J. ;SANZ, O.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A. ; MONTES, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannelreactors. **Studies in Surface Science and Catalysis** , v. 175, p. 25-33, 2010.
- ALMEIDA, L.C.; ECHAVE, F.J. ; SANZ, O.; CENTENO, M.A. ; ARZAMENDI, G. ; GANDÍA, L.M.; SOUSA-AGUIAR, E.F. ; ODRIOZOLA, J.A.; MONTES, M. Fischer Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal** , v. 167, p. 536-544, 2011.
- AMARAL, Karina G. C. **Correlação entre fator de toxicidade e parâmetros físicoquímicos para efluentes domésticos tratados**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012
- AMMARI, Y.; EL ATMANI, K.; BAY, L.; BAKAS, I.; QOURZAL, S. AIT ICHOU, I. Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO₂ P-25 Degussa. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 126–129, 2020.
- 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 Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ANDRADE, B.A.; ROCHA, R.M.; MOURA, K.H.L. Distribuição espacial da indústria têxtil e de confecção em pernambuco: qual a influência dos fatores locais?. **Revista Economia e Desenvolvimento**, v.15, n. 1, p. 93-112, 2016.
- APOPEI, P.; CATRINESCU, C.; TEODOSIU, C.; ROYER, S. Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and

photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 374–382, 2014.

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. **Ambiente & Água**, v. 11, n.2, p. 387-401, 2016.

AUBIN, J., PRAT, L., XUEREB, C., GOURDON, C. Effect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coefficient. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, p. 554-559, 2009.

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

AUGUSTO, L.G.S.; CURGEL, I.G.D.; NETO, H.F.C.; DE MELO, C. H.; COSTA, A.M. O contexto global e nacional frente aos desafios do acesso adequado à água para consumo humano. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n.6, p. 1511-1522, 2012.

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

AZIZ, K. H. H. Application of different advanced oxidation processes for the removal of chloroacetic acids using a planar falling film reactor. **Chemosphere**, v. 228, p. 377-383, 2019.

BABU, D.S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M.S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 1-20, 2019.

BALASURIYA, Sanjeeva. Dynamical systems techniques for enhancing microfluidic mixing. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 24, p. 16, 2015.

BANERJEE, A.; CHATTOPADHYAY, S.; KUNDU, A.; SHARMA, R.K.; MAITI, P.; DAS, S. Vertically aligned zinc oxide nanosheet for high-performance photocatalysis of water pollutants. **Ceramics International**, v. 45, p.16821-16828, 2019.

BARNES, R.J.; MOLINA, R.; XU, J.; DOBSON, P.J.; THOMPSON, I.P. Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 2, 2013.

BANÚS E.D.; SANZ, O.; MILT, V.G.; MORÓ, E. E.; MONTES, M. Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion. **Chemical Engineering Journal**, v. 46, p.353–365, 2014.

BAZRAFSHAN, E.; AL-MUSAWI, T.J.; SILVA, M.F.; PANAHI, A.H.; HAVANGI, M.; MOSTAFAPUR, F.K. Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as

catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 643-653, 2019.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M.; ELHAM, H.; ZEININEZHAD, A. The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 43, n. 5, p. 460-467, 2008.

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

BHATT, D.K.; PATEL, U.D. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using Ag₃PO₄ under visible light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 149, 109768, 2021.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basis pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BOURAIIE, M.; DIN, W.S. Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 26, p.209-216, 2016.

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

BRIENZA, M.; AHMED, M.M.; ESCANDE, A.; PLANTARD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S.; BUFO, S.A.; GOETZ, V. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148, p. 473-480, 2016

BRITO, G.F.S.; OLIVEIRA, R.; GRISOLIA, C.K.; GUIRRA, L.S.; WEBER, I.T.; ALMEIDA, F.V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85-90, 2019.

BUENO, F.; KUPSKI, L.; BRAUN, L.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H. Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação do Corante Reactive Black 5. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7, 2016, Campina Grande, PB. **Resumo expandido**. PB: IBEAS. p 1-10, 2016 .

BUENO, R.; LOPES, O.; CARVALHO, K.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, 661-675, 2019.

CÁMARA, R.M., PORTELA, R., GUTIÉRREZ-MARTÍN, F., SÁNCHEZ, B. Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol-gel methods over commercial polymer substrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 535-543, 2016

CAMACHO-MUÑOZ, D.; FERVERS, A.S.; PESTANA, C.J.; EDWARDS, C.; LAWTON, L.A. Degradation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by continuous flow UV-A photocatalysis over immobilised TiO₂. **Journal of Environmental Management**, v. 276, 2020.

CAMARGO, C.L.; Shiroma, L.S.; Giordano, G.F.; Gobbi, A.G.; Vieira, L.C.S.; Lima, R.S. Turbulence in microfluidics: cleanroom-free, fast, solventless, and bondless fabrication and application in high throughput liquid-liquid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 12, p. 73-283, 2016

CANTU-PEREZ, A., BARRASS, S., GAVRIILIDIS, A. Residence time distributions in microchannels: Comparison between channels with herringbone structures and a rectangular channel. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 834-844, 2010.

CAO, X.L.; Yan, Y.N.; Zhou, F.Y.; Sun, S.P. Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-wastewater. **Journal of Membrane Science**, vol. 595, 2020.

CATAÑO, F.A.; VALENCIA, S.H.; HINCAPIÉ, E.A.; RESTREPO, G.M.; MARÍN, J.M. A comparative study between TiO₂ and ZnO photocatalysis: photocatalytic degradation of cibacron yellow FN-2R dye. **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 33-38, 2012.

CAVALCANTE, L.A.; AUM, Y.K.P.G.; REBELO, Q.H.; POCRIFKA, L.A. Avaliação do ZNO sintetizado pelo método de pechini na degradação do corante azul de metileno. **Brasilian Journal of Development**, v. 5, n. 4, p. 3619-3626, 2019.

CHANG, C.J., CHAO, P.Y., LIN, K.S. Flower-like BiOBr decorated stainless steel wire-mesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications. **Applied Surface Science**, v. 494, p. 492-500, 2019

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

CHAVAN, R.B. Environmentally friendly dyes. *In*: CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. Woodhead Publishing. 2011.p. 515-561.

CHEN, W.T.; CHAN, A.; JOVIC, V.; SUN-WATERHOUSE, D.; MURAI, K.I.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G.I.N. Effect of the TiO₂ Crystallite Size, TiO₂ Polymorph and Test Conditions on the Photo-Oxidation Rate of Aqueous Methylene Blue. **Topics in Catalysis**, v. 58, p. 85-102, 2015.

- CHENG, H.; WANG, J.; ZHAO, Y.; HAN, X. Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials. **RSC Advances**, v. 4, n. 87, p. 47031–47038, 2014.
- CHOU, C.M.; CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K. Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 18-25, 2017.
- CINPERI, N. C. ; OZTURK, E. ; YIGIT, N.O. ; KITIS, M. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 223, p. 837-848, 2019.
- CORONADO, J.M; FRESNO, F.; HERNANDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. **Design of Advanced Photocatalytic**: materials for energy end environmental applications. 1. ed. Londres: Springer-Verlag, 2013. 348p.
- COSTA, A. C. F.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 14–19, 2007.
- COSTA, F.M.; CAMPOS, J.C.; FONSECA, F.V.; BILA, D. M. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processo Fenton, foto-fenton solar. **Revista Ambiente e água**, v. 10, p. 107-116, 2015.
- COTILLAS, S.; CLEMATIS, D.; CAÑIZARES, P. ; CARPANESE, M. P.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and eletroirradiated Technologies using diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 199. p. 445-452, 2018.
- CYBULSKI, A.; MOULIM, J.A. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. **Journal Catalysis Reviews**, v. 36, p.179-270, 1994.
- DA SILVA, S.W.; BORTOLOZZI, J.P.; BANÚS, E.D.; BERNARDES, A.M.; ULLA, M.A. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1264-1272, 2016.
- DE FILPO, G.; PANTUSO, E.; ARMENTANO, K.; FORMOSO, P.; DI PROFIO, G.; POERIO, T.; FONTANANOVA, E.; MERINGOLO, C.; MASHIN, A.I.; NICOLETTA, F.P. Chemical vapor deposition of photocatalyst nanoparticles on PVDF membranes for advanced oxidation processes. **Membranes**, v. 8, n. 3, 2018.
- DELLAMATRICE, P. M.; STENICO, M. E. S.; MORAES, L.A.B.; FIORE, M. F.; MONTEIRO, R. T. R. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, n.1. p. 25-31, 2017.
- DEL RÍO, L.; LÓPEZ, I.; MARBÁN, G. Stainless steel wire mesh-supported Co₃O₄ catalysts in the steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150, p. 370– 379, 2014.

DHAOUEFI, Z.; CERVANTES, A. T.; GHEDIRA, K.; GHEDIRA, L. C.; MUÑOZ, R. Decolorization and phytotoxicity reduction in an innovative anaerobic/aerobic photobioreactor treating textile wastewater. **Chemosphere**, v. 234, p. 356-364, 2019.

DIAO, Z.H.; XU, X.R.; LIU, F.M.; SUN, Y.X.; ZHANG, Z.W.; SUN, K.F.; WANG, S.Z.; CHENG, H. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr(VI) reduction: Performance and reaction mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 168–175, 2015.

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

ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; MONTES, M. Washcoating of micro-channel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 159-167, 2014.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LOWE, H. **Microreactors**. 1. ed. Weinheim, DE: Wiley-VCH, 2000.

EISSA, D.S.; EL-HAGAR, S.S.; ASHOUR, E.A.; ALLAM, N.K. Electrochemical nano-patterning of brass for stable and visible light-induced photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 14588-14595, 2019.

ESTENDER, A. C.; PINHEIRO, A. A. Reutilização da água na indústria. **Revista de Administração da FATEA**, v. 11, p. 6-127, 2015.

ESTHAPPAN, S. K.; NAIR, A. B.; JOSEPH, R. Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, p. 145–153, 2015.

ERSHOV, B. G.; PANICH, N. M. Chemical and spectral behavior of nitric acid in aqueous sulfuric acid solutions: Absorption spectrum and molar absorption coefficient of nitronium ion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 179-182, 2018.

FEBRATEX. **Descubra a importância do polo têxtil do Nordeste para o Brasil**. 2018. Disponível em: <https://fcem.com.br/noticias/importancia-do-polo-textil-do-nordeste-para-o-brasil/>. Acesso em: 30 jun. 2020.

FELTRIN, C. W. 82 f. 2010. **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010

FERRAZ, E. R. A.; GRANDO, M. D.; OLIVEIRA, D. P. The azo dye disperse orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. **Journal hazardous materials**, v. 192, p. 628-633, 2011.

FERREIRA, D. D.; SPANHOL, G. K.; KELLER, J. Gestão do processo têxtil - contribuições á sustentabilidade dos recursos hídricos. *In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO: gestão do conhecimento para a sustentabilidade*, 5., 2009, Niterói, Rio de

Janeiro. **Anais** [...]. Niterói: CNEG, 2009.

FIGLIARO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FITRI, M.A.; OTA, M.; HIROTA, Y.; UCHIDA, Y.; HARA, K.; INO, D.; NISHIYAMA, N. Fabrication of TiO₂-graphene photocatalyst by direct chemical vapor deposition and its anti-fouling property. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 42–48, 2017.

FOO, K. L.; HASHIM, U.; MUHAMMAD, K.; VOON, C. H. Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 429, 2014.

GAN, Y.; TONG, Y.; JIANG, Z.; CHEN, X.; LI, H.; JIANG, X. Electro-spraying and catalytic combustion characteristics of ethanol in meso-scale combustors with steel and platinum meshes. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 410-416, 2018.

GIRALDI, T. R.; SWERTS, J. P.; VICENTE, M. A.; DE MENDONÇA, V. R.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Use of ZnO:Mn particles for degradation of methylene blue by photocatalysis process. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 345-350, 2016.

GODOY, M.L.; BANÚS, E.D.; SANZ, O.; MONTES, M.; MIRÓ, E.; MILT, V.G. Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot. **Catalysts**, v. 8, n. 1, 2018.

GONZÁLEZ, A.M.H. ; VILLALOBOS, M.C. ; CID, A.A.P. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p.237-244, 2019.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, n. 5, p. 781–786, 1999.

GOPAL, V. R. V.; KAMILA, S. Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study. **Applied Nanoscience**, v. 7, p. 75 – 82, 2017.

GOROKHOVSKY, A.; VIKULOVA, M.; ESCALANTE-GARCIA, J.I.; TRETYACHENKO, E.; BURMISTROV, I.; KUZNETSOV, D.; YURI, DIANA. Utilization of nickel-electroplating wastewaters in manufacturing of photocatalysts for water purification. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 208–216, 2020.

GRAO, M.; RATOVA, M.; AMORIM, C.C.; MARCELINO, R.B.P.; KELLY, P. Crystalline TiO₂ supported on stainless steel mesh deposited in a one step process via pulsed DC magnetron sputtering for wastewater treatment applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5761–5773, 2020.

GRCIC, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49-58, 2014.

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

HERNÁNDEZ, G.; JUAN C.; GOMEZ, DIANA M.; CALVINO, JOSÉ J.; VIDAL, HILARIO; SANZ, OIHANE; GATICA, JOSÉ M. **Catalizadores de Co₃O₄/La-CeO₂ soportados mediante washcoating sobre monólito honeycomb de tipo cerâmico y metálico**: estudio comparativo del comportamiento catalítico y la estructura superficial. In: Congresso Ibero americano de catálisis, 25, 2016, Montevideo, Uruguai.

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

HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 141-154, 2015.

INAGAKI, C.S.; REIS, A.E.S.; OLIVEIRA, N.M.; PACHOAL, V.H.; MAZALL, I.O.; ALFAYA, A.A. Utilização do compósito nanoestruturado SiO₂/TiO₂ na fotodegradação de corantes têxteis com luz solar natural. **Química Nova**, v. 38, n.8, p. 1037-1041, 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos. Rev. 04, 2011. 20 p.

JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; J O R fi, S. GHANBARI, F.; AHMADI, M.;BARZEGA, G. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 462-470, 2018.

JAWAD, A.H.; MUBARAK, N.S.A.; ISHAK, M.A.M.; ISMAIL, K.; NAWAWI, W.I. Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO₂ film . **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 3, p. 352-362, 2016.

JIA, J.; LIU, D.; WANG, S.; LI, H.; NI, J.; LI, X.; TIAN, J.; WANG, Q. Visible-light-induced activation of peroxymonosulfate by TiO₂ nano-tubes arrays for enhanced degradation of bisphenol A. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117510, 2020.

JUSTINO, N.M. ; BATTISTELLI, A.A. ; LAPOLLI, F. R. ; RECIO, M.A.L. ; SOUZA, K.V. ; HASSEMER, M.E.N. Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.24, p.33-43, 2019.

KALAN, R.E.; YAPARATNE, S.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C.P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 249-258, 2016.

KALTSUM, U.; KURNIAWAN, A.F.; NURHASANAH, I.; PRIYONO, P. Reduction of peroxide value and free fatty acid value of used frying oil using TiO₂ thin film photocatalyst. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 11, n. 3, p. 369–375, 2016.

KAMALUDIN, R.; OTHMAN, M.H.D.; KADIR, S.H.S.A.; ISMAIL, A.F.; RAHMAN, M.A.; JAAFAR. Visible-Light-Driven Photocatalytic N-Doped TiO₂ for Degradation of Bisphenol A (BPA) and Reactive Black 5 (RB5) Dye. **Water Air Soil Pollut**, v. 229:363, 2019.

KANEVA, N.; BOJINOVA, A.; PAPAZOVA, K.; DIMITROV, D. Photocatalytic degradation of the pharmaceuticals Paracetamol and Chloramphenicol by Ln–modified ZnO photocatalysts. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 51, n. 3, p. 406–413, 2019.

KARIM, M.E.; DHAR, K.; HOSSAIN, M.T. Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent. **Jounal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 16, p. 375-380, 2018

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. **Singapore: World Scientific**, 196p. 2012.

KHEMILA, B. ; MERZOUK, B. ; CHOUDER, A. ; ZIDELKHIR, R. ; LECLERC, J.P. ; LAPICQUE, F. Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 27-35, 2018.

KHOUYA, A.A.; MARTINEZ, M.L.M.; BERTANI, P.; ROMERO, T.; FAVIER, D.; ROLAND, T.; GUIDAL, V.; BELLIERE-BACA, V.; EDOUARD, D.; JIERRY, L.; RITLENG, V. Coating of polydopamine on polyurethane open cell foams to design soft structured supports for molecular catalysts. **Chemical Communications**, v. 55, n. 79, p. 11960–11963, 2019.

KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, E. M. N.; Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO₂. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 17-25, 2017.

KODASMA, R., PALAS, B., ERSÖZ, G., ATALAY, S. Photocatalytic activity of copper ferrite graphene oxide particles for an efficient catalytic degradation of Reactive Black 5 in water. **Ceramics International**, v. 46, p.6284-6292, 2020.

KONG, D.; DONG, C.; ZHENG, Z.; MAO, F.; XU, A.; NI, X.; MAN, C.; YAO, J.; XIAO, K.; LI, X. Surface monitoring for pitting evolution into uniform corrosion on Cu-Ni-Zn ternary alloy in alkaline chloride solution: ex-situ LCM and in-situ SECM. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 245–257, 2018.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAMOUCHE, A.; ASSAKER, I.B.; R.CHTOUROU. Enhanced photoelectrochemical activity of MoS₂-decorated ZnO nanowires electrodeposited onto stainless steel mesh for hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 478, p. 937-945, 2019

LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.

LAOHAPRAPANON, S.; MATAHUM, J.; TAYO, L.; YOU, S.J. Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 136–141, 2015.

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

LEE, R.-B., JUAN, J.-C., LAI, C.-W., LEE, K.-M. Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. **Chinese Chemical Letters**, v. 28, p. 1613–1618, 2017.

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

LEE, S.Y.; KANG, D.; JEONG, S.; DO, H.T.; KIM, J.H. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation. **ACS Omega**, v. 5, n. 8, p. 4233–4241, 2020.

LEITE, L. S.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p.511-517, 2016.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

LG-STEEL. **Ficha técnica do latão**. Disponível em: <http://www.lgsteel.com.br/ficha-tecnica-do-latao.htm>. Acesso em: 11 de out. 2019.

LI, K.; ZHANG, F.; WANG, H.; ZHOU, Y.; ZHAO, L.; DU, J.; GAO, Y.; WANG, W.; KANG, D.J. Highly Efficient Photocatalysts Based on Lamellar-Shaped Bi₂S₃ Grown on TiO₂ Monolith. **Nano**, v. 13, n. 9, p. 1–13, 2018.

LI, Z.; SELLAOUI, L.; DOTTO, G.L.; LAMINE, A.B.; PETRICIOLET, B.; HANAFY, H.; BELMABROUK, H.; NETTO, M. S.; ERTO, A. Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 165-170, 2019.

LOPES, F.C.S.M.R.; DA ROCHA, M.G.C.; BARGIELA, P.; FERREIRA, H.S.; PIRES, C.A.M. Ag/TiO₂ photocatalyst immobilized onto modified natural fibers for photodegradation of anthracene. **Chemical Engineering Science**, v. 227, 2020.

LOZANO-MORALES, S. A.; MORALES, G.; ZAVALA, M. A. L.; ARCE-SARRIA, A.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F. Photocatalytic Treatment of Paracetamol Using TiO₂ Nanotubes: Effect of pH. **Processes**, v. 7, p. 319, 2019.

LU, P.J.; CHIEN, C.W.; CHEN, T.S.; CHERN, J.M. Azo dye degradation kinetics in TiO₂ film-coated photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 28-34, 2010

LU, K.Q.; QUAN, Q.; ZHANG, N.; XU, Y.J. Multifarious roles of carbon quantum dots in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 927-935, 2016a.

LU, K.T.; NGUYEN, V.H.; YU, Y.H.; YU, C.C.; WU, J.C.S.; CHANG, L.M.; LIN, A.Y.C. An internal-illuminated monolith photoreactor towards efficient photocatalytic degradation of ppb-level isopropyl alcohol. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 11–18, 2016b.

MACHADO, A.H.L.; PANDOLI, O.; MIRANDA, L.S.M.; de SOUZA, R. O.M. A. Micro Reatores: Novas Oportunidades em Síntese Química. **Revista virtual de Química**, v.6, n.4, p. 10776-1085, 2014.

MACHÍN, A.; COTTO, M.; DUCONGE, J.; ARANGO, J.C.; MORANT, C.; PINILLA, S.; SOTO-VÁZQUEZ, L.; RESTO, E.; MÁRQUEZ, F. Hydrogen production via water splitting using different Au@ZnO catalysts under UV–vis irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 385–394, 2018.

MALINI, T. P.; SELVI, J.A.; ARTHANAREESWARI, M.; KAMARAJ,P. Photocatalytic Degradation of Organo Phosphorus Herbicide Anilofos in Aqueous Solution Using TiO₂ (Degussa P25) Photocatalyst. **Materials Today Proceedings**, v.14, p.574-579, 2019.

MAHALAKSHMI, M., VISHNU P.S; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 336–343, 2009.

MARQUES, P.A.; ALBERTIN, K.F.; MONTEIRO, G.Z.; PEREYRA, I. Optimized synthesis for improved TiO₂ NT array surface. **Cerâmica**, v. 65, p.327-334, 2019.

MASHTALIR, O.; KURTOGLU, M.; POGULAY, S.; GOGOTSI, A.; NAGUIB, M.; GOGOTSI, Y. Photocatalytic WO₃ and TiO₂ films on brass. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 1, p. 26-32, 2013.

MATAMURA, Y.; IKENOUE, T.; MIYAKE, M.; HIRATO, T. Mist chemical vapor deposition of MoO₂ thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 548, p. 125862, 2020.

MENDES JÚNIOR, B. O. A indústria têxtil no nordeste, norte de minas e norte do espírito santo – contextualização e perspectivas. **Caderno Setorial ETENE/ BNDES**, ano 4, n. 101, p. 1-17, 2019.

MÉRAI, L.; VARGA, N.; DEÁK, Á.; SEBŐK, D.; SZENTI, I.; KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; DÉKÁNY, I.; JANOVÁK, L. Preparation of photocatalytic thin films with composition dependent wetting properties and self-healing ability. **Catalysis Today**, v. 328, p. 85-90, 2019.

METAL MESH. **Malla metálica de latón**. Disponível em: <https://www.mallas-metalicas.com/mallas-metalicas-de-laton/>. Acesso em: 19 out. 2019.

MOHAGHEGHIAN, A.; AYAGH, K.; GODINI, K.; SHIRZAD-SIBONI, M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) from synthetic, real drinking waters and electroplating wastewater by synthesized amino-functionalized Fe₃O₄-WO₃ nanoparticles by visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 169-183, 2018.

MOHAMMADZADEH, A.; AZADBEH, M.; SHOKRIYAN, B.; ABAD, S.N.K. Photocatalytic reduction of Cr(VI) from synthetic, real drinking waters and electroplating wastewater by synthesized amino-functionalized Fe₃O₄-WO₃ nanoparticles by visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 169-183, 2018.

MORALES, J.; FERNANDEZ, G. T.; ESPARZA, P.; GONZALEZ, S.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha + \beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride-I. Electrochemical data. **Corrosion Science**, v. 37, n. 2, 1995.

MORALES, J.; FERNANDEZ, G. T.; ESPARZA, P.; GONZALEZ, S.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride: III. The effect of temperature. **Corrosion Science**, v. 40, p. 177-190, 1998.

MOREIRA, Paulo. C. R. **Desenvolvimento de ligas de latão de baixo teor de chumbo**. 77f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, PT, 2010.

MOURA, J. M.; GRUNDMANN, D.D.R.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259-2267, 2016.

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

MURUGANANDHAM, M.; SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1371-1376, 2006.

NADAROGLU, H.; LESANI, A.; SOLEIMANI, S.S.; BABAGIL, A. A newly green photocatalyst support for azo dye remediation under UV light irradiation. **Applied Water Science**, v. 8, n. 4, p. 1-8, 2018.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Langmuir-Hinshelwood and Light-Intensity Dependence Analyses of Photocatalytic Oxidation Rates by Two-Dimensional-Ladder Kinetic Simulation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 50, p. 28748-28756, 2018.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

OLLIS, D. F. Kinetics of photocatalyzed reactions: Five lessons learned. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 2018.

ONG, C.B.; NG, L.Y.; MOHAMMAD, A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018.

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

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2019**: não deixar ninguém para trás, fatos e dados. Resumo executivo. Colômbia, Peru, Itália, 2019.

PALAS, B.; ERSOZ, G.; ATALAY, S. Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO₃ perovskite catalyst as a green process for azo dye removal. **Chemosphere**, v. 209, p. 823-830, 2018.

PELLICER, J.A.; RODRIGUEZ-LOPES, M.I.R.; FORTEA, M.I.; GÓMEZ-LÓPEZ, V.M.; AUÑÓN, D.; NÚÑEZ-DELICADO, E.; GABALDON, J.A. Synthesis of New Cyclodextrin-Based Adsorbents to Remove Direct Red 83:1. **Polymers**, v. 12, 1880, 2020.

PERKAS, N.; GUNAWAN, P.; AMIRIAN, G.; WANG, Z.; ZHONG, Z.; GEDANKEN, A. The sonochemical approach improves the CuO-ZnO/TiO₂ catalyst for WGS reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 16, p. 7521-7530, 2014.

PERNAMBUCO. Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco. **CPRH N 2.001**: Controle de carga orgânica em efluentes. Recife: CPRH, 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 *Lasiodiplodiatheobromae* MMPI. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, p. 1413-1452, 2017.

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

PRIAC, A.; BADOT, P-M.; CRINI, G.; Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.

PUNITHAVATHY, I. K.; RICHARD, J.P.; JEYAKUMAR, S.J.; JOTHIBAS, M.; PRAVEEN, P. Photodegradation of methyl violet dye using ZnO nanorods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 3, p. 2494–2501, 2017.

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

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

RAVICHANDRAN, K.; KALPANA, K.; UMA, R.; SINDHUJA, E.; SEELAN, K. S. Cost-effective fabrication of ZnO/g-C₃N₄ composite film coated stainless steel meshes for visible light responsive photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 268-280, 2018.

RAVICHANDRAN, K.; KALPANA, K.; IBRAHIM, M.M.; SEELAN, K.S. Effect of source material of g-C₃N₄ on the photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ thin film coated on stainless steel mesh substrate. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

RAY, A.J. Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 54, 3113-3125, 1999.

REZAEI, M.; RASHIDI, F.; ROYAEI, S.J.; JAFARIKOJOUR, M. Performance evaluation of a continuous flow photocatalytic reactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12505–12517, 2014.

RIBEIRO, L.N., FONSECA, A.C.S., SILVA, E.F.M., OLIVEIRA, E.D.C., RIBEIRO, A.T.S., MARANHÃO, L.C.A., PACHECO, J.G.A., MACHADO, G., ALMEIDA, L.C. Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineer Process**, v. 147, p.107792, 2020

RIBEIRO, V. A. DOS S.; FERRARI, A. M.; TAVARES, C. R. G. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação entre TiO₂ e ZnO na eficiência de remoção de cor / Photocatalysis applied to laundry wastewater treatment: comparison between TiO₂ and ZnO on the efficiency of color removal. **Brazilian Journal of Business**, v. 2, n. 3, p. 2788–2798, 2020.

SÁ, J. L. F.; SIQUEIRA, W. N.; SILVA, H. A. M. F.; SANTOS, M. L. O.; SANTOS, F. T. J.; SILVA, L. R. S.; CABRAL, D. L. V.; BEZERRA, I. C. F.; SOARES, L. A. L.; MELO, A. M. M. A. Evaluation of molluscicidal activity of *Anadenanthera colubrina* extracts on adult mollusc and embryos of the species *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818). **Scientia Plena**, v.12, n. 10, p. 1-9, 2016.

SAHEL, K.; PEROL, N.; CHERMETTE, H.; BORDES, C.; DERRICHE, Z.; GUILLARD, C. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B- Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 100–109, 2007.

SAHLE-DEMESSIE, E., BEKELE, S., PILLAI, U. R. Residence time distribution of fluids in stirred annular photoreactor. **Catalysis Today**, v. 88, p. 61–72, 2003.

SALEIRO, G.T.; CARDOSO, S.L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J.N.F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SAMIEE, S.; GOHARSHADI, E. K.; NANCARROW, P. Successful degradation of Reactive Black 5 by engineered Fe/Pd nanoparticles: Mechanism and kinetics aspects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 406–417, 2016.

SANTANA, R.M.R.; NASCIMENTO, G.E.; SILVA, P.K.A.; LUCENA, A.L.A.; PROCÓPIO, T.F.; NAPOLEÃO, T.H.; DUARTE, M.M.M.B.; NAPOLEÃO, D.C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 22, p.01-20, 2018.

SANTOS, R.; SILVA, É.F.M.; DANTAS, E.J.M.; OLIVEIRA, E.D.C.; SIMÕES, T.B.; ARAÚJO, Í.R.S.; RIBEIRO, A.T.S.; OLIVEIRA, L.P.S.; GARCIA, R.R.P.; ALMEIDA, L.C. Potential Reuse of PET Waste Bottles as a Green Substrate/Adsorbent for Reactive Black 5 Dye Removal. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 11, 2020.

SANZ, O.; ECHAVE, F.J.; SÁNCHEZ, M.; MONZÓN, A.; MONTES, M. Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 1, p. 125–132, 2008.

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

SEFAZ. **Governo do Estado isenta ICMS de lavanderias do Agreste**. 2015. Disponível em: <https://www.sefaz.pe.gov.br/Noticias/Paginas/GovernodoEstadoisentaICMSdlavanderiasdoAgreste.aspx>. Acesso em: 30 jun. 2020.

SELVABHARATHI, G.; ADISHKUMAR, S.; JENEFA, S.; GINNI, G.; BANU, J. R.; YEOM, I.T. Combined homogeneous and heterogeneous advanced oxidation process for the treatment of tannery wastewaters. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v.6, p.59-71, 2015.

SHAH, M. Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, n. 5, p. 231–242, 2014.

SHAISLAMOV, U.; KIM, H.; YANG, J.M.; YANG, B.L. CuO/ZnO/TiO₂ photocathodes for a self-sustaining photocell: Efficient solar energy conversion without external bias and under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 6148–6158, 2020.

SHARMA, S. K.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P.K. Photocatalytic Decolorization Kinetics and Mineralization of Reactive Black 5 Aqueous solution by UV/TiO₂ Nanoparticles. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, n. 11, p. 1290-1296, 2012.

SHI, J.; HUANG, W.; ZHU, H.; XIONG, J.; BEI, H.; WEI, X.; WANG, S. Modified TiO₂ particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, v. 279, p. 128472, 2020.

SINGH, J.; BASU, S. Synthesis of mesoporous magnetic Fe₂O₃/g-C₃N₄ monoliths for Rhodamine B removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 303, p. 110299, 2020.

SINGHA, M. K.; PATRA, A. Highly efficient and Reusable ZnO microflower photocatalyst on stainless steel mesh under UV–Vis and natural sunlight. **Optical Materials**, v. 107, 110000, 2020.

SILVA, S.W.; BORTOLOZZI, J.P.; BANÚS, E.D.; BERNARDES, A.M.; ULLA, M.A. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1264–1272, 2016.

SILVA, L. R. C.; SILVA, T. L.; ARAÚJO, F. P.; SILVA FILHO, E. C. ; OSAJIMA, J. A. Uso de fotólise direta e H₂O₂/UV em solução aquosa contendo o corante violeta cristal. **Holos Environment**, v. 17, p. 138-148, 2017

SOBREIRA, M.A.S. O estudo de têxteis no Brasil: uma pesquisa bibliométrica na base de dados Scielo. **Dobras**, v. 12, p.213-229, 2019.

SPARLING, Donald. W. **Ecotoxicology Essentials – Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants**. 1 ed. Londres: Elsevier, 2016.

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

STRBAC, D.; AGGELLOPOULOS, C.A.; ŠTRBAC, G.; DIMITROPOULOS, M.; NOVAKOVIĆ, M.; IVETIĆ, T.; YANNOPOULOS, S.N. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 174–183, 2018.

SU, H. ; CHISTODOULATOS, C. ; SMOLINSKI, B. ; ARIENTI, P. ; O’CONNOR, G. ; MENG, X. Advanced Oxidation Process for DNAN Using UV/H₂O₂. **Engineering**, vol. xx, p. 1-6, 2019.

SUTANTO, H.; WIBOWO, S.; HADIYANTO; ARIFIN, M.; HIDAYANTO, E. Photocatalytic activity of cobalt-doped zinc oxide thin film prepared using the spray coating technique. **Materials Research Express**, v. 4, n. 7, p. 0–6, 2017.

TAUFIK, A.; ALBERT, A.; SALEH, R. Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 149–162, 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, ago. 2004.

THEJASWINI, T. V. L.; PRABHAKARAN, D.; MAHESWARI, M. A. Synthesis of mesoporous worm-like ZrO₂-TiO₂ monoliths and their photocatalytic applications towards organic dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 344, p. 212–222, 2017.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, p. 233–250, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK; OLIVER, J.P.; REINOSO, F.R.; 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 and Applied Chemistry**, v. 87, p.1051-1069.2015.

THUONG, H.T.T.; KIM, C.T.T.; QUANG, L.N.; KOSSLICK, H. Highly active brookite TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under the simulated solar-UVA radiation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 29, n. 6, p. 641–647, 2019.

TREVIZANI, J.L.B.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F.H. ; SCHIAVON, G. J.; PEREIRA, I. C.; MEDEIROS, F.V.S. Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica. **Revista Matéria**, v. 24, n.1, p.1-13. 2019.

TRINDADE, C.M.; DA SILVA S.W.; BORTOLOZZI, J.P.; BANÚS, E.D.; BERNARDES, A.M.; ULLA, M.A. Synthesis and characterization of TiO₂ films onto AISI 304 metallic meshes and their application in the decomposition of the endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. **Applied Surface Science**, v. 457, p. 644-654, 2018.

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

VALLEJO, W.; DIAZ-URIBE, C.; CANTILLO, Á. Methylene blue photocatalytic degradation under visible irradiation on TiO₂ thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxy-phthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 299, p. 80–86, 2015.

VIKHANSKY, A. Numerical analysis of residence time distribution in microchannels. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p.347–351, 2011.

VU, T. T., DEL RÍO, L., VALDÉS-SOLÍS, T., MARBÁN, G. Stainless steel wire mesh-supported ZnO for the catalytic photodegradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246, p. 126-134, 2013.

VUONO, D. ; CATIZZONE, E. ; ALOISE, A. ; POLICICCHIO, A. ; AGOSTINO, R..G ; MIGLIORI, M. ; GIORDANO, G. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 523-532, 2017.

WIDIARTI, N.; SAE, J.K; WAHYUNI, S. Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 172, p. 012036, 2017.

XU, L.; XIAN, F.; PEI, S.; ZHU, Y. Photocatalytic degradation of organic dyes using ZnO nanorods supported by stainless steel wire mesh deposited by one-step method. **Optik**, v. 203, p. 164036, 2020

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

YU, Y.; MENG, X.; ZENG, N.; DAN, Y.; JIANG, L. Covalent immobilization of TiO₂ within macroporous polymer monolith as a facilely recyclable photocatalyst for water decontamination. **Colloid and Polymer Science**, v. 296, n. 9, p. 1419–1429, 2018.

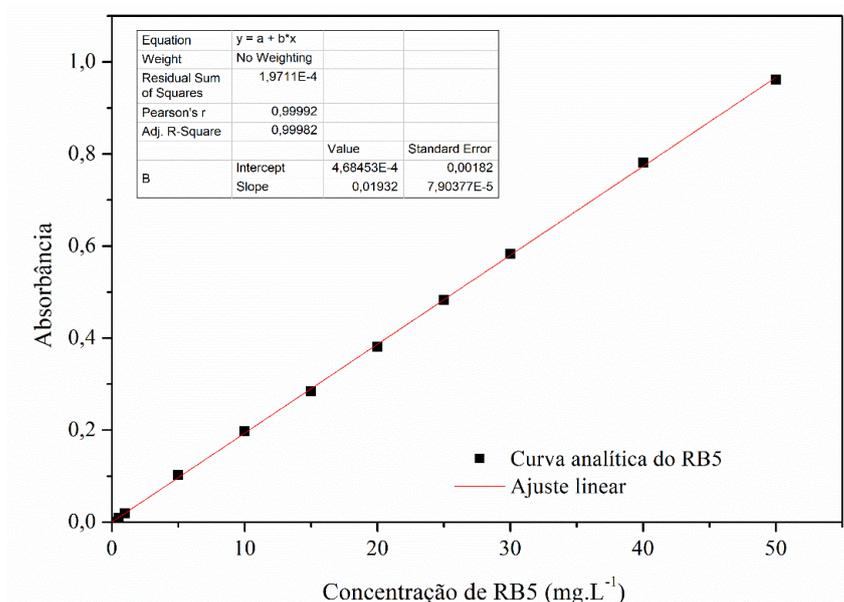
ZAIDAN, L. E. M. C., SALES, R. V. L., SALGADO, J. B. A., SILVA, A. M. R. B., NAPOLEÃO, D. C., RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M., MARQUES, O. M., BENACHOUR, M., SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017.

ZARGAZI, M.; ENTEZARI, M. H. Bi₂MoO₆ nanofilms on the stainless steel mesh by PS-PED method: Photocatalytic degradation of diclofenac sodium as a pharmaceutical pollutant. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 62, p. 104867, 2020.

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

ZHANG, P.; WANG, T.; CHANG, X.; GONG, J. .Effective Charge Carrier Utilization in Photocatalytic Conversions. **Accounts of chemical research**, v.49, n. 5. p. 911–921, 2016.

**APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA NO ESPECTROFOTÔMETRO DE UV-VIS
PARA QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE RB5**



A curva analítica está apresentada na Equação A1

$$y = 0,019x + 0,005 \quad (A1)$$

Como pode ser observada na Figura, a curva apresentou $R^2 = 0,99$, ou seja, a quantidade de variabilidade dos dados pode ser bem explicada pelo modelo de regressão ajustado.

Os valores de absorbância correspondente a cada concentração são apresentados na Tabela A1.

Tabela A1- Valores de absorbância para as diferentes concentrações utilizadas na construção da curva analítica

Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância
0,5	0,009
1	0,019
5	0,102
10	0,198
15	0,285
20	0,382
25	0,483
30	0,583
40	0,781
50	0,961