



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**DIOGO DIAS CORDEIRO**

**ESTUDO COMPARATIVO DA APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE TITÂNIO E  
PENTÓXIDO DE NÍOBIO NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

**Goiânia, 2014**

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Diogo Dias Cordeiro

**ESTUDO COMPARATIVO DA APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE TITÂNIO E  
PENTÓXIDO DE NÍOBIO NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

**Goiânia, 2014**

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO  
IFG CAMPUS GOIÂNIA  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

DIOGO DIAS CORDEIRO

**ESTUDO COMPARATIVO DA APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE TITÂNIO E  
PENTÓXIDO DE NÍOBIO NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

---

Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa, IFG (orientador)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang, IFG

---

Prof. Dr. Rômulo Davi Albuquerque Andrade, IFGoiano, Campus Rio Verde-GO

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus;

A minha esposa, meus pais, familiares e amigos pelo amor, dedicação e força;

A toda equipe de professores integrantes do Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG, em especial ao Prof. Leonardo Lopes da Costa pelo aprendizado e orientação;

Ao Prof. Dr. Rômulo Davi Albuquerque Andrade pelo auxílio com as MEVs;

A Secretaria Estadual do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos de Goiás, pelo incentivo para realização deste projeto. Agradecimento especial a toda equipe da Gerência de Resíduos Sólidos;

A toda equipe dos laboratórios de química do IFG pelo suporte na realização dos experimentos.

*“A humanidade de hoje tem a habilidade de desenvolver-se de uma forma sustentável, entretanto é preciso garantir as necessidades do presente sem comprometer as habilidades das futuras gerações em encontrar suas próprias necessidades”.*

(Agenda 21)

Título: Estudo comparativo da aplicação de nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio na fotodegradação de corantes

Autor: Diogo Dias Cordeiro

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

## RESUMO

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) promissor e amplamente estudado visando a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes. Contudo, o desenvolvimento de reatores e a necessidade de remoção e reutilização dos catalisadores são fatores limitantes desta tecnologia. Este trabalho avaliou a utilização de nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio, catalisadores insolúveis em água e de fácil remoção do meio reacional, na fotodegradação de corantes, em um reator de baixo custo. Foi realizada a síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio e a caracterização dos catalisadores por espectroscopia vibracional de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os catalisadores foram aplicados na fotodegradação dos corantes índigo de carmina e verde de malaquita, sendo realizada análises de remoção de cor, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e ecotoxicidade das soluções degradadas. Posteriormente, os catalisadores foram reutilizados em sucessivos ciclos fotocatalíticos. Foi observado que os semicondutores apresentam perfis similares na degradação do índigo de carmina, com níveis de remoção de cor, DQO e COT superiores a 80%, além de reduzidos níveis de toxicidade das soluções fotodegradadas. Para a fotodegradação do verde de malaquita, verificou-se que os nanotubos de titânio são uma opção mais interessante que o pentóxido de nióbio para a remoção de cor da solução, embora a mineralização do contaminante não tenha acompanhado os mesmos níveis de remoção de cor. Contudo, os ensaios ecotoxicológicos demonstraram relevante redução da toxicidade. Por fim, ambos os semicondutores conservaram mais de 80% de sua atividade após 10 ciclos fotocatalíticos. Conclui-se que ambos apresentam boa atividade após sucessivos ciclos fotocatalíticos, respeitando os princípios da química verde, sendo que os nanotubos de titânio destacaram-se pela melhor atividade fotocatalítica no geral e o pentóxido de nióbio por apresentar melhor atividade em sucessivos ciclos fotocatalíticos e dispensar etapas prévias de preparação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise heterogênea. Corantes. Pentóxido de nióbio. Nanotubos de titânio

Title: Comparative studies of application of TiO<sub>2</sub> nanotubes and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the photodegradation of dyes

Author: Diogo Dias Cordeiro

Adviser: Dr. Leonardo Lopes da Costa

### ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a promising and widely investigated Advanced Oxidative Process (POA) for the degradation of recalcitrant organic contaminants. However, the development of reactors and the removal and reuse of the catalysts are limiting factors of this technology. This study evaluated the use of TiO<sub>2</sub> nanotubes and niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), water-insoluble catalysts and easily removed from the reaction medium in the photodegradation of dyes in a low cost reactor. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes and characterization of catalysts by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) was performed. The catalysts were applied in the photodegradation of indigo carmine and malachite green, followed by analysis of color removal, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and ecotoxicity of degraded solutions. Thereafter, the catalysts were reused in successive photocatalytic cycles. It has been found that semiconductors have similar profiles in the degradation of indigo carmine, with levels of color removal, COD and TOC greater than 80 % and low levels of toxicity from the photodegraded solutions. For the photodegradation of malachite green, it was found that the TiO<sub>2</sub> nanotubes are more attractive option than Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to remove the color from the dye solution, although the mineralization of the contaminant does not have accompanied the same levels of color removal. However, ecotoxicological tests showed significant reduction of toxicity. Finally, both semiconductor retained over 80 % of its photocatalytic activity after 10 cycles. Was conclude that both have good photocatalytic activity after successive cycles, respecting the principles of green chemistry, with the titanium nanotubes had markedly better photocatalytic activity in general and the niobium pentoxide showed better photocatalytic activity in successive cycles and dispensing prior preparation steps.

**KEY-WORDS:** Heterogeneous Photocatalysis, dyes, niobium, titanium nanotubes

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do corante índigo de carmina .....	21
Figura 2 - Estrutura molecular do corante verde de malaquita.....	23
Figura 3 – Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea. Fonte: Adaptado de Bolzon, 2007	28
Figura 4 – Corte longitudinal do reator utilizado .....	37
Figura 5 – Pontos de monitoramento da temperatura interna do reator (T1) e da solução (T2) .....	39
Figura 6 – Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e $\text{TiO}_2$ (b) na mesma concentração (2,0 g em 150 mL). Destaca-se a rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso .....	42
Figura 7 – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em meio aquoso (1,0 g em 75 mL). Novamente observa-se rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso .....	42
Figura 8 – Espectros de infravermelho dos nanotubos de titânio e do dióxido de titânio.....	43
Figura 9 – Espectro de infravermelho do pentóxido de nióbio .....	44
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de titânio (a) e do $\text{TiO}_2$ (b), este último demonstrado na figura para fins de comparação.....	44
Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de nióbio.....	45
Figura 12 – Degradação da solução de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando diferentes marcas de lâmpadas de 125 W (a) e 250 W (b) .....	46
Figura 13 – Variação da temperatura da solução de Índigo de Carmina (a) e da temperatura interna do reator (b) em função do tempo. ....	47
Figura 14 – Cinética de degradação observada para a solução de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando os nanotubos de titânio (a) e o pentóxido de nióbio (b) como catalisadores em diferentes quantidades (100 ou 300 mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W).....	47
Figura 15 – Cinética de degradação observada para a solução de verde de malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando os nanotubos de titânio (a) e o pentóxido de nióbio (b) como catalisadores em diferentes quantidades (100 ou 300 mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W).....	48
Figura 16 – Cinética de degradação observada para soluções de índigo de carmina (a) e verde de malaquita (b) - 300 mg de catalisador e lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W .....	49
Figura 17 – Cinética de reação do índigo de carmina (esquerda) e verde de malaquita (direita), linearizada pela relação $\ln(C_o/C) = k_{ap} t$ .....	51

Figura 18 – Fotodegradação do índigo de carmina em diferentes valores de pH, utilizando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio como catalisadores .....	53
Figura 19 - Modelo esquemático de interação do corante índigo de carmina com os sítios ativos dos catalisadores: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos. Fonte: Prado et al., 2008, adaptado.....	54
Figura 20 – Fotodegradação do verde de malaquita em diferentes valores de pH, utilizando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio como catalisadores .....	55
Figura 21 - Modelo esquemático de interação do corante verde de malaquita com os sítios ativos dos catalisadores: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos. Fonte: Autor .....	56
Figura 22 – Soluções de Índigo de Carmina (esquerda) e de Verde de Malaquita (direita): soluções brutas (A e D), degradadas com nanotubos de titânio (B e E) e com pentóxido de nióbio (C e F).....	57
Figura 23 – Possíveis subprodutos gerados na fotodegradação do verde de malaquita. 1: N-demetilização, seguida de quebra de ligação no átomo de carbono central; 2: quebra de ligação do átomo de carbono central, seguida de N-demetilização .....	60
Figura 24 - Germinação de sementes de <i>L. sativa</i> em uma das placas de amostra (esquerda) e em uma das placas de água destilada (direita).....	61
Figura 25 – Índice de germinação das sementes de <i>L. sativa</i> , na presença de índigo de carmina ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) e das soluções fotodegradadas .....	61
Figura 26 – Índice de germinação das sementes de <i>L. sativa</i> , na presença de verde de malaquita ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) e das soluções fotodegradadas .....	62
Figura 27 – Atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da sua reutilização – Solução degradada: Índigo de Carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , 30 min.).....	63
Figura 28 - Atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da sua reutilização – Solução degradada: Verde de malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , 30 min.).....	64

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação e caracterização de corantes utilizados pela indústria.....	18
Quadro 2 - Características gerais do corante Índigo de Carmina .....	21
Quadro 3 - Características gerais do corante Verde de Malaquita .....	23
Quadro 4 – Classificação dos processos oxidativos avançados .....	26
Quadro 5 – Comparação entre as vantagens e desvantagens dos principais métodos de síntese de nanotubos de titânio .....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis operacionais avaliadas nas cinéticas de fotodegradação .....	39
Tabela 2 - Cinéticas de fotodegradação de 100 mL de solução dos corantes Índigo de Carmina e Verde de Malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) .....	52
Tabela 3 – Remoção de cor, DQO e COT das soluções de índigo de carmina após 180 minutos de fotodegradação .....	58
Tabela 4 – Remoção de cor, DQO e COT das soluções de verde de malaquita após 180 minutos de fotodegradação .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Abs** – Absorbância
- BC** – Banda de condução
- BV** – Banda de Valencia
- COT** – Carbono Orgânico Total
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- ETA** – Estação de Tratamento de Água
- FTIR** – Infravermelho com transformada de Fourier
- HO•** - Radical hidroxila
- IQA** – Índice de Qualidade das Águas
- L-H** – Langmuir-Hinshelwood
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- POA** – Processos Oxidativos Avançados
- POP** – Poluente Orgânico Persistente
- UV-VIS** – Espectrofotometria de Absorção Molecular
- VLM** – Verde de Leucomalaquita

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	15
1.2	OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S) .....	15
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1	CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS .....	16
2.2	CORANTES E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL .....	17
2.3	ÍNDIGO DE CARMINA .....	21
2.4	VERDE DE MALAQUITA .....	22
2.5	FORMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CORANTES .....	24
2.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	25
2.7	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	26
2.8	ASPECTOS POSITIVOS E NEGATIVOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	30
2.9	NANOTUBOS DE TITÂNIO .....	32
2.10	PENTÓXIDO DE NIÓBIO .....	34
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA.....</b>	<b>35</b>
3.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	36
3.1.1	Síntese dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	36
3.1.2	Caracterização dos catalisadores .....	36
3.1.3	Desenvolvimento e estudos de avaliação do reator fotocatalítico .....	37
3.1.4	Cinética de degradação comparativa entre os catalisadores .....	39
3.1.5	Avaliação da influência do pH do meio .....	40
3.1.6	Ensaio analítico para avaliação da mineralização .....	40
3.1.7	Ensaio ecotoxicológico ou bioprospecção .....	40
3.1.8	Reutilização dos catalisadores .....	41
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
3.2.1	Síntese dos nanotubos de titânio e caracterização dos semicondutores .....	42
3.2.2	Estudos de avaliação do reator: Influência da lâmpada e temperatura .....	45
3.2.3	Cinética de degradação comparativa .....	47
3.2.4	Efeito do pH .....	52
3.2.5	Ensaio analítico e avaliação da mineralização .....	57
3.2.6	Ensaio Ecotoxicológico .....	60
3.2.7	Reutilização dos catalisadores .....	63
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>
	<b>RESUMO DO CURRÍCULO LATTES .....</b>	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do setor industrial ao longo das últimas décadas foi determinante para o crescimento econômico do país. Entretanto, tal desenvolvimento tem provocado transtornos ao meio ambiente em razão da geração de resíduos e rejeitos provenientes dos mais diversos processos produtivos.

Em 2013, a Secretaria Estadual do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos de Goiás (SEMARH-GO) realizou monitoramento da qualidade da água de diversos cursos hídricos do Estado, sendo avaliado o Índice de Qualidade das Águas (IQA), principal índice utilizado no país para tal finalidade e que classifica a qualidade da água do curso hídrico em ótima, boa, razoável, ruim ou péssima. Na ocasião, foi constatado que os cursos hídricos que cortam as regiões mais densamente povoadas e industrializadas do Estado, tais como com o Rio das Antas e Ribeirão das Caldas em Anápolis e o Rio Meia Ponte na região metropolitana de Goiânia, apresentam água de qualidade razoável ou ruim, uma vez que estes cursos d'água recebem grande quantidade dos despejos domésticos e industriais gerados na região.

Promover adequado tratamento e disposição final de resíduos e rejeitos industriais é imprescindível para assegurar o desenvolvimento industrial de forma sustentável, objetivando garantir a manutenção da qualidade ambiental e da saúde humana. Contudo, baseado na lei de conservação das massas (Lei de Lavoiser), inexistente qualquer tecnologia que promova o tratamento de resíduos a partir da total eliminação das massas, ou seja, sem gerar rejeitos ou outros resíduos secundários ao final do processo. Tal fato é evidenciado pelos métodos convencionais de tratamento de esgoto, onde são geradas anualmente toneladas de lodo e retidas grandes quantidades de impurezas nos filtros, além do percolado e o metano gerado em aterros sanitários e as cinzas e gases tóxicos (dioxinas e furanos, por exemplo) gerados na incineração, por exemplo.

Outro grande desafio refere-se ao tratamento de efluentes refratários as formas de tratamento convencionais, como hormônios, pesticidas ou mesmo os corantes, sendo a contaminação ambiental de recursos hídricos com corantes uma relevante causa de poluição visual e desequilíbrio da vida aquática (GARCIA, 2006; THIRUVENKATACHARI, 2008).

Neste sentido, atualmente a maior parte das pesquisas voltadas para o tratamento e disposição final de resíduos sólidos e efluentes líquidos buscam o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o tratamento de contaminantes refratários as tecnologias convencionais

de tratamento de resíduos, de forma que produza o menor impacto ambiental possível, reduzindo a toxicidade dos efluentes gasosos e líquidos resultantes processos (MACAK, 2007; PALMISANO, 2010).

Dentre as técnicas mais estudadas estão os Processos Oxidativos Avançados (POA). São técnicas baseadas na formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), os quais são altamente oxidantes e podem degradar de forma não seletiva diversos compostos orgânicos, promovendo sua total mineralização ou conversão dos contaminantes em moléculas menores e biodegradáveis. Dentre os POA, podem-se destacar os processos que envolvem a utilização de semicondutores (fotocatálise heterogênea) (IKEHATA et al., 2008; POYATOS, et al., 2010).

Frente a toda esta realidade, o presente trabalho promoveu a avaliação da fotodegradação de corantes utilizando os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio como catalisadores, em um reator de baixo custo, comparando a eficiência de ambos em processos fotocatalíticos.

Este trabalho foi dividido em três partes, sendo o capítulo 1 destinado a revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, o capítulo 2 refere-se ao desenvolvimento da pesquisa (descrição da metodologia utilizada e apresentação dos resultados e discussões) e, por fim, é apresentada a conclusão do trabalho mediante os resultados obtidos.

## **1.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho teve como objetivo avaliar a fotodegradação de corantes utilizando os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio como catalisadores, em um reator de baixo custo, comparando a eficiência de ambos os catalisadores em processos fotocatalíticos em diversas condições experimentais.

## **1.2 OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S)**

- Sintetizar os nanotubos de titânio e caracterizar os catalisadores;
- Realizar estudos comparativos entre a atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do pentóxido de nióbio em reator de baixo custo, caracterizando a cinética de degradação em ambos os casos;
- Caracterizar as soluções fotodegradadas (Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Total e ecotoxicidade) a fim de investigar a mineralização do contaminante e a toxicidade da solução tratada;
- Executar estudos de reutilização dos catalisadores, determinando a atividade dos semicondutores após sucessivos ciclos de degradação.

## 2 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, sendo fundamental para a manutenção da vida. Estima-se que existem  $1,36 \times 10^{18}$  m<sup>3</sup> de água disponível no planeta, sendo apenas 0,8% desta quantidade na forma de água doce. Desta quantidade de água doce, somente 3% encontra-se disponível como água superficial (VON SPERLING, 1998).

Embora seja um recurso natural de inegável relevância para a manutenção da vida no planeta, o aumento da produção industrial e os despejos provenientes dos mais diversos processos produtivos têm ocorrido em níveis superiores aos tolerados pela natureza, o que poderá resultar, em pouco tempo, em estresse do sistema hídrico (SCHWARZENBACH et al., 2010).

Despejos industriais, também denominados águas residuais ou efluentes industriais, são correntes líquidas ou suspensões residuais originárias de processos, operações e/ou utilidades. Caracterizam-se por serem extremamente variáveis em composição e volume, sendo sua composição dependente da diversidade dos produtos fabricados, da natureza e porte da indústria, do grau de modernidade de seus processos produtivos, matérias-primas e insumos empregados no processo produtivo e do nível de automação destes processos, sofrendo influência de práticas de reciclagem e reuso na planta industrial (CAVALCANTE, 2009).

Se tratados ou destinados de forma inadequada, os despejos industriais podem causar diversos transtornos a saúde humana e ao meio ambiente. Moraes e Jordão (2002) afirmam que a exposição humana (ocupacional ou não ocupacional) a despejos industriais tem conduzido a efeitos nocivos a saúde, manifestados muitas vezes de forma sintomática por meio de dores de cabeça, náuseas, irritações na pele e pulmões decorrentes da existência de efeitos genotóxicos à saúde, reduções das funções neurológicas e hepáticas, câncer, defeitos congênitos e anomalias reprodutivas. Os autores também destacam evidências de aumento de incidência de carcinomas gastrointestinais, de bexiga, anomalias reprodutivas e malformações congênitas em populações que vivem próximas a regiões de despejo.

Ao abordar os aspectos globais da poluição da água e seus efeitos sobre a saúde humana, Schwarzenbach et al. (2010) expõe a problemática da contaminação da água e dos

poluentes orgânicos persistentes (POP), que afetam os sistemas de água em escala global por mais de cinco décadas. Durante este tempo, poluentes geogênicos, mineração e depósitos de resíduos perigosos têm sido as mais relevantes fontes de poluição da água a nível local e regional em longo prazo. Já os produtos químicos utilizados em atividades agrícolas e as fontes de águas residuais (provenientes de atividades industriais, por exemplo) exercem efeitos de curto prazo em escala regional.

Neste sentido, a literatura apresentada chama a atenção para a indústria química, na qual a abordagem da “química verde” deveria ser mais fortemente implementada, incluindo uma eficiente engenharia de processos químicos para minimizar o descarte de materiais para o meio ambiente e com ênfase na concepção de novos produtos químicos biodegradáveis e, portanto, de menor preocupação ambiental. Além disso, a melhoria das tecnologias de tratamento efluentes é necessária para lidar com o impacto do lançamento de poluentes na água como ocorre atualmente. Dentre os poluentes industriais mais preocupantes sob o ponto de vista ambiental, os corantes merecem grande atenção pelo relevante potencial poluidor.

## 2.2 CORANTES E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Os corantes são compostos orgânicos complexos e insaturados que conferem cor a um determinado substrato. A insaturação da molécula, a qual é responsável pela cor, é denominada de *cromóforo*, o qual normalmente é constituído de anéis aromáticos e grupos azo, possuindo sistemas conjugados de ligações simples e duplas alternadas. As configurações cromóforas mais comuns são:  $>C=C<$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=O$  e  $-N=N-$ . Também é observada nas moléculas a existência de grupos doadores e receptores de elétrons (tais como  $C=O$ ,  $NO_2$ ,  $-OH$ , dentre outros), responsáveis pela fixação dos corantes à fibra, conhecidos como *auxocromos* (BERGAMINI, 2007).

Anualmente, mais de 10 mil tipos de corantes são empregados pelas indústrias nos mais diversos processos produtivos. No Brasil, cerca de 26,5 mil toneladas de corantes são utilizados pelo setor produtivo todos os anos. Uma considerável parte deste material se perde no processo e é descartada no efluente, podendo representar um problema ambiental (LEAL et al., 2012; ROBINSON, 2001).

O'Neill et al. (1999) realizou um trabalho de revisão no qual estabeleceu uma classificação e identificou os principais corantes utilizados pela indústria. As diferentes classes de corantes, forma de aplicação e caracterização das estruturas químicas elencadas pelos autores são descritas no Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação e caracterização de corantes utilizados pela indústria.

CLASSE	SUBSTRATO	MÉTODO DE APLICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA QUÍMICA
Ácido	Nylon, lã, seda, papel, tintas e couro	Banhos de tingimento (ácido ou neutro)	Azocompostos, antraquinonas e trifenilmetanos
Azóico	Algodão, viscose, acetato de celulose, e poliéster	Fibras impregnadas com o componente de acoplamento e tratada com uma solução de sal de diazônio estabilizado	Azocompostos
Básico	Fibras acrílicas, papel, nylon, poliéster e tintas	Banhos ácidos	Carbocianina, cianina, hemicianina, difenilmetano, triarilmetano, azo, azina, xanteno, acridina, oxazina e antraquinona
Branqueador fluorescente	Detergentes, sabões, fibras, óleos, plásticos e tintas	Solução, dispersão ou suspensão	Estilbeno, pirazóis, cumarina, e naftalimidas
Direto	Algodão, couro, nylon, papel, viscose	Banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos	Azo, ftalocianina, estilbeno, oxazina
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos	Finas dispersões aquosas, frequentemente aplicadas em alta temperatura e pressão ou de métodos de temperatura mais baixa	Azo, antraquinona, estiril e benzodifurano
Mordente	Lã, couro e alumínio anodizado	Aplicado em conjunto com quelantes de sais de Cromo	Azoeantraquinona
Pigmentos	Plásticos, tintas e têxteis em geral	Impressão sobre a fibra com resina ligante ou dispersão	Azo, básico, ftalocianina, quinacridona e indigóide
Reativo	Algodão, lã, nylon e seda	Sítio reativo do corante reage com o grupo funcional presente na fibra para ligar covalentemente com o corante, sob influência do calor e pH alcalino	Azo, básico, antraquinona, ftalocianina, formazan, oxazina
Solvente	Plásticos, gasolina, verniz, laca, manchas, tintas, gorduras, óleos, e ceras	Dissolução no substrato	Azo, antraquinona, ftalocianina, trifenilmetano
Sulfurosos	Algodão e viscose	Substrato aromático tratado com sulfeto de sódio e reoxidado para produtos insolúveis contendo enxofre nas fibras	Estruturas indeterminadas
Vat	Algodão, couro e lã	Corante insolúvel em água, solubilizado pela redução com hidrossulfito de sódio, impregnadas na fibra e reoxidado	Antraquinona, quinonas policíclicas e indigóides

Fonte: O'Neill et al., 1999

Analisando a relação de setores produtivos descritos no quadro anterior, constata-se que o setor têxtil, representado por lavanderias, tinturarias e principalmente indústrias, é provavelmente o segmento que mais faz uso deste tipo de insumo de produção, tornando-a uma das principais geradoras de efluentes contaminados com corantes. Isso se deve ao elevado volume de água utilizado no processo produtivo e a decorrente geração de grande quantidade de efluentes provenientes de etapas de tingimentos. O tingimento é a operação unitária que requer maior atenção, visto que grande quantidade de água se faz necessária para cada quilograma de produto final tingido (entre 40 e 250 Lkg<sup>-1</sup>) e a geração de expressiva carga orgânica residual proveniente do banho de lavagem para retirada do excesso de corante original não fixado à fibra, conduzindo inevitavelmente a geração expressiva de efluentes líquidos com composição variada (GARCIA, 2006).

Ainda que a indústria têxtil e atividades similares sejam as principais geradoras de efluentes contaminados com corantes, também são encontradas diversas publicações referentes a outros tipos de atividades, tais como alimentícias e cosméticos (MORAES, 2010; RIGONE, 2006).

Os riscos ambientais decorrentes da possibilidade de contaminação hídrica por corantes têxteis tem motivado a publicação de uma expressiva quantidade de trabalhos científicos ao longo das últimas décadas, os quais objetivam em sua maioria a busca de novos métodos de tratamento deste tipo de resíduo. Kunz e Zamora (2002) descreveram em um trabalho de revisão as principais tendências no tratamento de efluentes têxteis, destacando que a complexidade para o tratamento destes efluentes motiva a constante busca de novas metodologias para tratamento destes rejeitos, sendo essencial uma visão moderna sobre esta problemática, que deve ser norteadada pela busca constante da minimização de resíduos gerados e desenvolvimento de tecnologias limpas.

Na mesma linha de pensamento, Oller et al. (2011) fizeram um breve resumo dos principais estudos voltados para o tratamento de efluentes têxteis ou de águas residuárias de tingimento, baseados na aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA). Os autores afirmam que os principais poluentes encontrados em efluentes têxteis são sólidos suspensos, compostos de demanda química de oxigênio elevada e os corantes que dão cor intensa ao efluente. A remoção de cor dos efluentes gerados a partir da indústria têxtil e de fabricação de corantes representam, na visão dos autores, uma das principais preocupações ambientais neste sentido, o que torna a reutilização dos efluentes um desafio econômico e ecológico para todo o setor.

Chen et al. (2012) também apresentam evidências de que a presença de corantes nos despejos industriais representa atualmente um sério problema no tratamento destes efluentes, uma vez que os corantes podem tornar o efluente tóxico, recalcitrante ou resistente as formas convencionais de tratamento de efluentes, potencialmente mutagênico e cancerígeno, podendo ser nocivo a vida aquática e aos seres humanos, caso estes corantes alcancem os cursos hídricos.

Neste sentido, a contaminação de cursos hídricos com substâncias corantes contribui significativamente para o comprometimento da qualidade da água. Além do potencial tóxico dos corantes, a coloração conferida ao efluente afeta questões estéticas (poluição visual) e compromete a atividade fotossintética no ambiente aquático, por reduzir a penetração da radiação solar no meio, o que pode levar a redução dos níveis de oxigênio dissolvido no meio aquático (CERVANTES, 2009; SALGADO et al., 2009).

Umbuzeiro et al. (2005) registraram em seu trabalho a existência de diversos tipos de corantes em amostras coletadas em um curso hídrico paulista, provenientes de descargas de uma indústria têxtil local. Foi constatado que a presença destes poluentes conferem potencial mutagênico ao efluente. Os corantes e as propriedades mutagênicas associadas aos mesmos não foram eficazmente removidos pelo convencional sistema de tratamento de efluentes industriais adotado pela indústria, levando este contaminante a persistir no ambiente.

Já Carneiro et al. (2010) desenvolveram metodologia analítica que registrou a ocorrência de três tipos de corantes, provenientes do lançamento de efluentes tratados por uma indústria têxtil, na água bruta do corpo receptor, no efluente industrial tratado pela empresa, em água tratada do rio e no lodo gerado na Estação de Tratamento de Água (ETA), cuja captação localiza-se 6 km a jusante do ponto de descarga do efluente têxtil. Os autores concluem que o sistema de tratamento adotado, baseado em pré-cloração, floculação, coagulação e flotação, sistema este comumente usado por ETAs, não é completamente eficaz para remover estes corantes, cuja atividade mutagênica foi detectada e comprovada.

Alguns dos corantes mais amplamente utilizados, sobretudo no setor industrial (em setores como a indústria têxtil e alimentícia, por exemplo), e que requerem especial atenção em seu tratamento em razão do elevado potencial poluidor e dos riscos ambientais associados ao descarte inadequado são o índigo de carmina e o verde de malaquita (BARKA et al., 2008; SRIVASTAVA et al., 2004).

### 2.3 ÍNDIGO DE CARMINA

O índigo de carmina é um corante azul, utilizado para variados fins, destacando-se nas áreas têxtil, médica, farmacêutica e alimentícia e como indicador em química analítica (CARVALHO, 2010). Suas características gerais são descritas no Quadro 2 e a estrutura química na Figura 1:

Quadro 2 - Características gerais do corante Índigo de Carmina

ÍNDIGO DE CARMINA	
<b>Color Index</b>	73015
<b>Fórmula Molecular</b>	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
<b>Nomeclatura IUPAC</b>	3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolideno-5,5'-dissulfonato de disódio
<b>Nome comercial</b>	Ácido Azul W
<b>Massa molecular (<math>g\text{mol}^{-1}</math>)</b>	466,36
<b>Absorbância</b> ( $\lambda$ máximo em nm)	610
<b>Classe química</b>	Indigóide

Fonte: BOLZON, 2007 adaptado

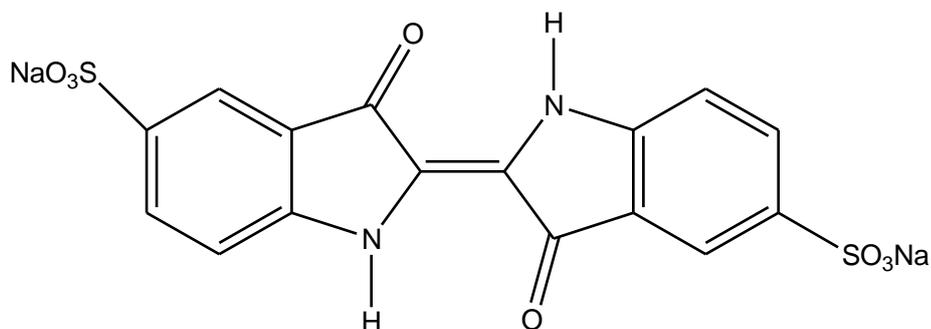


Figura 1 - Estrutura molecular do corante índigo de carmina

O índigo de carmina é considerado um dos corantes mais antigos conhecidos e sua produção representa cerca de 3% da produção total de corantes, sendo o mesmo valioso por sua tonalidade que desperta um grande interesse pelo setor produtivo (COSTA, 2009).

Segundo Carvalho (2010), embora trabalhos realizados na década de 60 não tenham identificado efeitos adversos do corante em testes com animais, na década de 70 alguns trabalhos começaram a identificar potencial para efeitos colaterais decorrentes da utilização

do índigo de carmina em procedimentos médicos. Estes efeitos colaterais foram observados por urologistas e anesthesiologistas, os quais já recomendavam que a administração a pacientes hipertensos ou com outros riscos deva ser feita com precaução.

Trabalhos mais recentes descrevem o corante como um composto altamente tóxico da classe indigóide, uma vez que o mesmo pode causar irritações na pele e nos olhos humanos, que podem evoluir a danos permanentes à córnea e conjuntiva. Ao ser administrado por via oral, o índigo de carmina pode causar irritação gastrointestinal com náuseas, vômitos e diarreia, podendo levar ao desenvolvimento de tumores e distúrbios reprodutivos e neurológicos. Por fim, quando administrado por via intravenosa, para determinar a potência do sistema coletor urinário, também tem sido relatado como potencial causador de hipertensão ligeira a grave e de distúrbios cardiovasculares e respiratórios nos pacientes (BARKA et al., 2008; MITTAL et al., 2006).

Uma vez caracterizado os potenciais danos que o índigo de carmina pode causar ao meio ambiente e a saúde humana quando descartado em cursos hídricos, fica evidente a importância do tratamento adequado para as águas residuárias que possam conter tal composto. Contudo, Méndez-Hernandez et al. (2013) aponta os desafios ainda existentes referente ao tratamento deste contaminante, destacando que métodos físico-químicos (adsorção, fotodegradação, degradação de eletroquímica, etc) e microbiológicos (metabolismo bacteriano e/ou fúngico) podem ser encontrados na literatura, carecendo os mesmos de maiores estudos para seu desenvolvimento e otimização, visando transpor barreiras que ainda impedem a consolidação destes métodos, tais como os elevados custos de implantação e operação e considerável geração de lodo.

## 2.4 VERDE DE MALAQUITA

O verde de malaquita é um composto orgânico extensivamente utilizado na aquicultura mundial por ser altamente eficaz contra protozoários e infecções fúngicas. Também é utilizado como desinfetante médico, na rotina laboratorial como indicador e como corante na indústria alimentícia e no processamento da seda, lã, couro, algodão, papel, acrílico, dentre outros possíveis usos (CHEN et al., 2007; CULP e BELAND, 1998).

As características gerais do corante são apresentadas na Quadro 3 e a estrutura molecular na Figura 2:

Quadro 3 - Características gerais do corante Verde de Malaquita

VERDE DE MALAQUITA	
<b>Color Index</b>	42000
<b>Fórmula Molecular</b>	$C_{23}H_{26}N_2$
<b>Nomeclatura IUPAC</b>	4-[(4-dimetilaminofenil)-fenilmetil]-N,N-dimetil-anilina
<b>Nome comercial</b>	Anilina Verde, Verde Básico 4
<b>Massa molecular (<math>g\text{mol}^{-1}</math>)</b>	329,46 g/mol
<b>Absorbância (<math>\lambda</math> máximo em nm)</b>	620
<b>Classe química</b>	Triarilmetano

Fonte: CULP e BELAND, 1996 adaptado

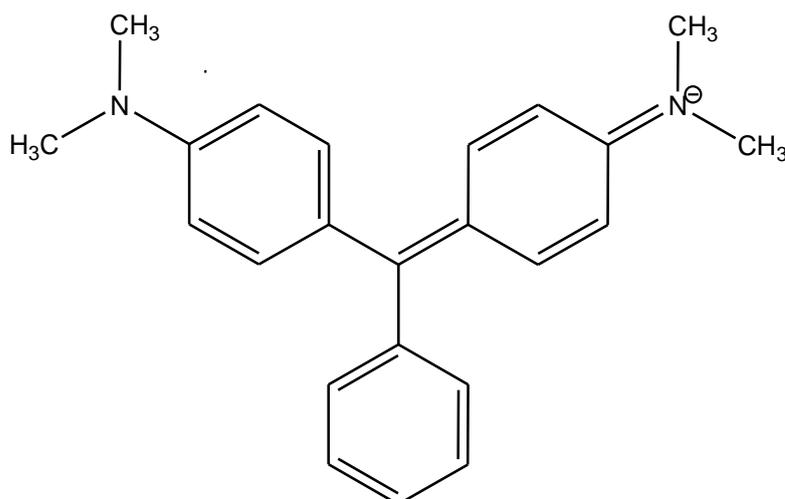


Figura 2 - Estrutura molecular do corante verde de malaquita

Mesmo sendo um insumo importante em variados segmentos do setor produtivo, a utilização do verde de malaquita vem causando preocupação em função de aspectos toxicológicos. O corante tornou-se um dos compostos mais debatidos e controversos utilizados na aquicultura, devido aos riscos que representa para os consumidores das carnes de peixes (SRIVASTAVA et al., 2004).

Embora seja um composto altamente eficaz, prontamente disponível e relativamente barato para o uso na aquicultura, o uso de verde de malaquita não é aprovado nos Estados Unidos para tratamento de animais doentes (CULP e BELAND, 1996). Nos peixes, o

composto é absorvido e metabolizado em verde de leucomalaquita (VLM). Este metabolito representa o principal resíduo encontrado na carne dos peixes e pode persistir por vários meses no organismo do animal (STAMMATI et al., 2005).

Dentre os inúmeros transtornos que o corante pode causar sobre o metabolismo humano, merecem destaque seu efeito adverso sobre o sistema imunológico e sistema reprodutivo, bem como a sua genotoxicidade e potencial cancerígeno. O verde de malaquita possui a capacidade de se intercalar no DNA, com uma preferência por regiões A-T (adenina-timina) e o metabólito VLM possui grande semelhança estrutural com aminas aromáticas cancerígenas que podem formar ligações covalentes no DNA (CULP e BELAND, 1996).

Ainda acerca dos efeitos toxicológicos do verde de malaquita, Srivastava et al. (2004) relata que a toxicidade do corante aumenta com o tempo de exposição, a temperatura e concentração. O corante é apontado como um potencial causador de carcinogênese, mutagênese, fraturas cromossômicas, teratogenicidade e toxicidade respiratória. O autor conclui que o potencial de parasiticidas alternativos, como ácido húmico e dióxido de cloro, deve ser explorado objetivando a substituição do verde de malaquita. Até que isso seja possível, o corante deve ser utilizado com extremo cuidado, em concentrações adequadas e, em alguns casos, em temperaturas baixas, reforçando, por fim, a necessidade de se promover o tratamento adequado dos resíduos gerados nestas atividades.

## 2.5 FORMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CORANTES

Dentre os diferentes tipos de efluentes industriais, os efluentes contendo corantes, sobretudo efluentes têxteis, estão entre os mais difíceis de serem tratados. Isso se deve a origem sintética e as estruturas aromáticas complexas que tornam estas moléculas estáveis e difíceis de serem biodegradadas. Desta forma, o emprego de formas de tratamento biológico de corantes não apresenta eficiência adequada para a sua degradação em muitos casos (CINEROS et al., 2002; FU e VIRARAGHAVAN, 2001).

Uma das principais estratégias adotadas atualmente no tratamento de efluentes têxteis e similares envolve o tratamento físico-químico do efluente por coagulação seguida de flotação ou sedimentação. Esta forma de tratamento apresenta uma elevada eficiência na remoção de material particulado, mas mostra-se pouco eficiente na remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos e corresponde a um sistema não destrutivo, em que ocorre a transferência de fase do poluente (KUNZ e ZAMORA, 2002).

Considerando que as formas mais tradicionais de tratamento de efluentes industriais podem não se mostrar satisfatórias, alguns dos métodos mais apontados como alternativas para remoção destes contaminantes são a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa. Contudo, além do elevado preço de implantação e operação, estes métodos são não-destrutivos e apenas transferem os poluentes da fase aquosa para outra (por exemplo, adsorvente), conduzindo a geração de um rejeito após o término da vida útil do adsorvente. A cloração e a ozonização também são relativamente ineficazes e têm elevados custos de operação. Em razão destas dificuldades, os processos oxidativos vêm ganhando força como alternativa no tratamento deste tipo de resíduo (RAJESHWAR et al., 2008).

## 2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A problemática relacionada ao tratamento de efluentes e a necessidade da busca constante de tecnologias mais eficientes tem conduzido ao avanço da pesquisa e desenvolvimento na área dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que vêm se destacando como opções notoriamente inovadoras e sustentáveis. Os POA baseiam-se na formação de espécies reativas e altamente oxidantes, como  $H_2O_2$ ,  $HO\cdot$  e  $O_3$ , cuja função é promover a oxidação da matéria orgânica presente no efluente, conduzindo a total mineralização e conversão dos contaminantes em dióxido de carbono  $CO_2$  e água ou a conversão de moléculas complexas e refratárias ao tratamento convencional em moléculas mais simples e, muitas vezes, biodegradáveis (IKEHATA et al., 2008).

Os sistemas típicos de POA podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Os sistemas heterogêneos necessitam da presença de um catalisador. Desta forma, sistemas heterogêneos são classificados como sistemas catalíticos. Para os sistemas homogêneos, não se faz necessária a existência de catalisadores sólidos. Neste caso, a degradação é promovida pela fotólise direta por uma fonte de radiação ou pelos agentes oxidantes, destacando-se o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e o ozônio ( $O_3$ ), combinados ou não com uma fonte de energia (MACHADO, 2011; POYATOS, et al., 2010).

Quadro 4 – Classificação dos processos oxidativos avançados

HETEROGÊNEO	HOMOGÊNEO			
	SEM USO DE ENERGIA	COM USO DE ENERGIA		
		RADIAÇÃO UV	ULTRASOM (US)	ELETRICIDADE
Fotocatálise Heterogênea	O <sub>3</sub> em meio Alcalino	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /US	Oxidação eletroquímica
Ozonização catalítica	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	Oxidação anódica
Ozonização Fotocatalítica	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalisador	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		
		Foto-Fenton Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		

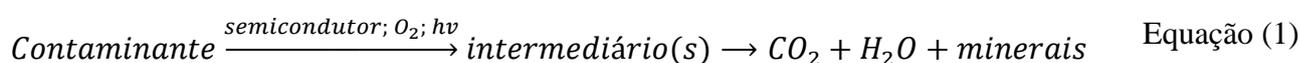
Fonte: MACHADO, 2011; POYATOS, et al., 2010 adaptado.

Dentre os processos oxidativos avançados mais estudados, a fotocatalise heterogênea se destaca como uma das tecnologias mais promissoras voltadas para o tratamento de resíduos.

## 2.7 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

As primeiras publicações relacionadas a fotocatalise heterogênea surgiram na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas por Fujishima e Honda (1972), até então com o objetivo de produzir energia. Na ocasião, os pesquisadores descreveram o processo de oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir deste trabalho, a fotocatalise heterogênea passou a ser largamente estudada, sendo aplicada principalmente à destruição de poluentes orgânicos.

A fotocatalise heterogênea se diferencia dos demais processos oxidativos avançados pelo uso de semicondutores fotoativados para a geração de radicais. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se de semicondutores, nos casos em que ocorre a oxidação completa do contaminante, pode ser representado pela seguinte equação reacional (GAYA e ABDULLAH, 2008):



Porém, em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores, não é possível a oxidação completa do composto, sendo observado ao final do processo uma reduzida formação de dióxido de carbono e água, além de elevada formação de subprodutos, os quais geralmente moléculas menores, menos complexas e menos tóxicas que o contaminante original (MOURÃO et al., 2009).

As etapas que conduzem a reação global de fotocatalise como retratado na equação (1) podem ser divididas em cinco eventos independentes (CHONG et al., 2010):

1. Difusão do contaminante orgânico na fase líquida até a superfície do semicondutor;
2. Adsorção do contaminante orgânico sobre a superfície fotoativada do semicondutor, sendo que a ativação de superfície pela energia do fóton ocorre simultaneamente nesta etapa;
3. Reação de fotocatalise do contaminante adsorvido sobre a superfície do semicondutor;
4. Dessorção dos produtos ou intermediários de reação da superfície do semicondutor;
5. Migração do intermediário a partir da região da interface para o fluido.

Para o desenvolvimento de um método fotocatalítico, conforme destacado nas cinco etapas anteriores, é necessário que um semicondutor seja ativado por uma fonte de radiação, proveniente de luz solar ou de lâmpadas artificiais. O semicondutor, utilizado para catalisar a reação, caracteriza-se pelas suas bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), separadas por uma região denominada *bandgap*. A absorção de fótons, provenientes da fonte de radiação, com energia igual ou superior ao *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna em BC e BV ( $e^-_{BC}$  e  $h^+_{BV}$ , respectivamente) (KUVAREGA, 2011; PARAMASIVAM, 2012).

Os elétrons da banda de condução podem reagir tanto com a matéria orgânica em solução quanto com aceptores de elétrons, como por exemplo moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido  $O_2^\bullet$ , seguida da interação deste radical com a água e formação do radical  $OH^\bullet$ . Já as lacunas foto geradas ( $h^+_{BV}$ ) são caracterizadas por potenciais positivos, que podem variar de +2,0 a +3,5 V, o que é suficientemente positivo para gerar radicais  $OH^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. O  $OH^\bullet$  gerado no meio é altamente reativo e pode subsequente-

mente oxidar todo o contaminante orgânico em solução (KUO, 2009; PARAMASIVAM, 2012). O esquema geral da fotocatalise heterogênea é apresentado na Figura 3:

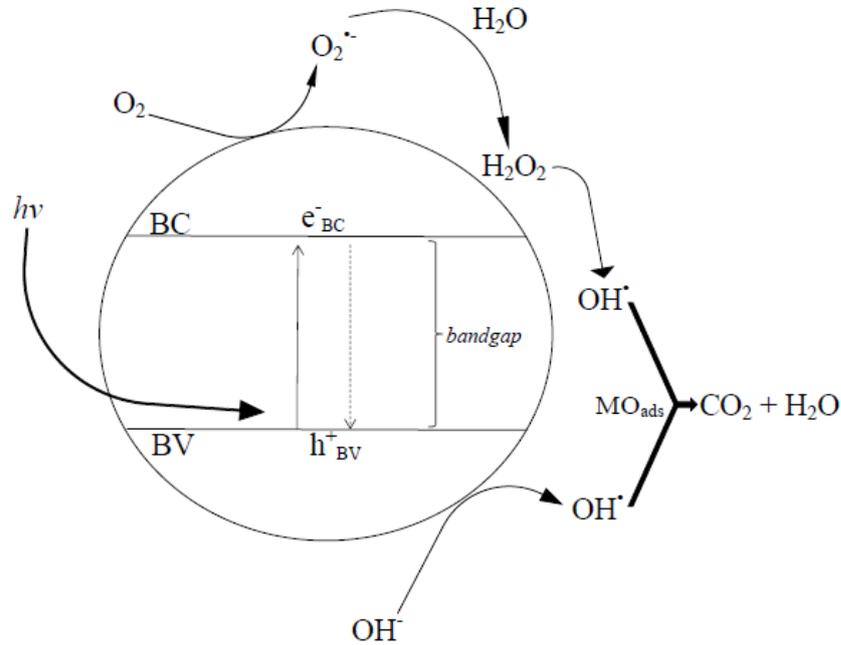
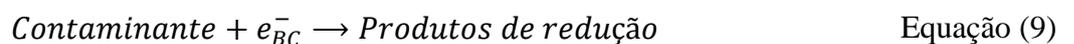
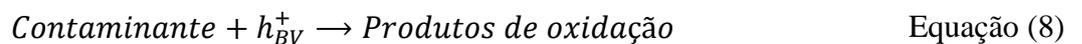
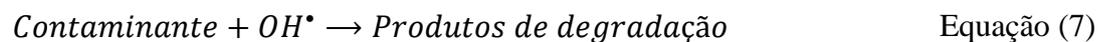
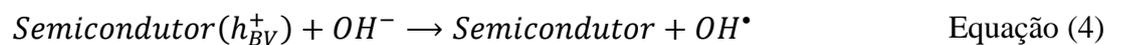
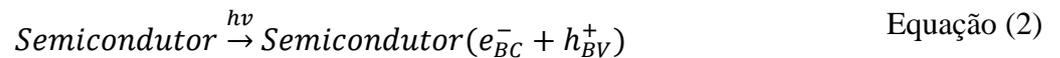


Figura 3 – Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea. Fonte: Adaptado de Bolzon, 2007

Com base no mecanismo apresentado na figura anterior, é possível afirmar que as principais reações propostas que ocorrem na superfície do semicondutor podem ser expressas como se segue:



Um inconveniente que ocorre em uma reação fotocatalítica é a recombinação de cargas entre  $e^-$  e  $h^+$  deve ser evitada quando possível, conforme equação abaixo:



Em um estudo que busca elencar os elementos que afetam um processo fotocatalítico, Akpan e Hameed (2009) relata que vários parâmetros operacionais podem influenciar a eficácia do processo. Por conseguinte, ressalta que estudar a natureza da amostra a ser degradada e as condições reacionais é fundamental.

Uma das variáveis mais importantes no desenrolar de uma fotodegradação é o pH. Alguns corantes reativos são degradados em pH mais elevado, enquanto outros em pH menor, sendo necessário o estudo da influência do pH da solução em cada caso. Ou seja, a influência do pH do meio torna-se bastante complexa e dependente do par catalisador-contaminante em questão. Tal constatação decorre da capacidade de adsorção da molécula do contaminante (carregada eletricamente ou não) sobre a superfície do semicondutor, o qual pode apresentar carga elétrica dependente do pH, e devido à influência do pH nas reações de degradação propriamente dita (GOGATE e PANDIT, 2004).

A temperatura do meio reacional e a quantidade de catalisador utilizado também são exemplos de parâmetros que exercem influência sobre a degradação fotocatalítica de qualquer corante de forma específica para cada um deles. Portanto, para estudar de forma eficaz a degradação fotocatalítica de qualquer corante, cada parâmetro envolvido deve receber a devida consideração (AKPAN e HAMEED, 2009; GOGATE e PANDIT, 2004).

Outro parâmetro de fundamental importância a ser destacado é o semicondutor (ou seja, o catalisador) utilizado. Um bom fotocatalisador deve apresentar, no mínimo, os seguintes atributos (GAYA e ABDULLAH, 2008):

1. Fotoestabilidade;
2. Naturalmente inerte (quimicamente e biologicamente);
3. Fácil disponibilidade e baixo custo;
4. Capacidade de adsorver o contaminante sob ativação fotônica eficiente ( $h \geq E_g$ ).

Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador, tais como tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, capacidade de adsorção, concentração no meio

reacional e pH da solução. Neste sentido, alguns dos catalisadores mais utilizados são ZnO, CdS, ZnS, SiTiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo os catalisadores obtidos a partir de TiO<sub>2</sub> e o próprio dióxido de titânio os mais utilizados por apresentarem grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, *bandgap* adequado para aplicações fotocatalíticas e estabilidade em meio aquoso, reunindo assim a maior parte das características desejáveis em um semicondutor (MORAES, 2010).

## 2.8 ASPECTOS POSITIVOS E NEGATIVOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Uma das principais vantagens da aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes é a possibilidade de mineralização do poluente, ou seja, a matéria orgânica em solução é oxidada, de forma não seletiva, até a conversão dos contaminantes em dióxido de carbono e água, não ocorrendo assim transferência da fase líquida para uma fase sólida, por exemplo (AKPAN e HAMEED, 2009; GAYA, 2008).

Essencialmente, a fotocatalise heterogênea pode ser descrita como uma tecnologia limpa e sustentável, que não se baseia apenas na transferência de fase do contaminante, como se observa em sistemas convencionais de tratamento de efluentes, por meio da geração de lodo nas lagoas de estabilização e retenção de material nos filtros, ou na conversão em outros rejeitos problemáticos, como se observa nos aterros sanitários, através da produção de choro-me e gás metano, e incineradores, com as cinzas e gases tóxicos, tais como dioxinas e furanos (PELEGRINI, 2008).

Em razão de seu forte poder oxidante, a fotocatalise também é uma alternativa promissora para o tratamento de compostos refratários a outros tratamentos, podendo converter substâncias refratárias em dióxido de carbono ou em compostos menos complexos e biodegradáveis, sendo uma opção interessante como forma de tratamento terciário de efluentes, executando o polimento do efluente proveniente de um tratamento microbiológico, por exemplo (AKPAN e HAMEED, 2009; THIRUVENKATACHARI, 2011).

Outros aspectos positivos da fotocatalise heterogênea são (BOLZON, 2007; CHONG, 2010):

- Reação razoavelmente rápida, desenvolvida em temperatura e pressão ambiente;
- Uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser oxidados;
- Sistemas de operação e manutenção relativamente fáceis;

- Elimina a adição de oxidantes químicos ao sistema reacional;
- Pode ser efetuada em várias fases;
- Geralmente melhora as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em alguns casos a radiação solar pode ser empregada como fonte de energia para ativação o catalisador;
- Possibilidade de se trabalhar com soluções contendo baixas concentrações.

Contudo, alguns obstáculos ainda dificultam a aplicação da fotocatalise heterogênea em sistemas contínuos e em larga escala. O desenvolvimento de reatores de custo acessível e com características que possibilitem o desenvolvimento de pesquisa e obtenção de resultados satisfatórios ainda é necessário. Para a consolidação de processos fotocatalíticos no tratamento de efluentes o desenvolvimento e otimização do design, geometria e configuração dos reatores também é importante (CHONG et al, 2010; NOGUEIRA, 1997).

A utilização de semicondutores em suspensão na solução do contaminante (ou efluente) que se pretende degradar é uma das alternativas mais simples e eficientes de execução de um processo fotocatalítico por maximizar o contato e a interação do catalisador com o contaminante. Entretanto, uma característica negativa das suspensões coloidais dos óxidos mais utilizados em processos fotocatalíticos, como  $\text{TiO}_2$ , é sua alta estabilidade em meio aquoso. Tal característica torna o procedimento mais caro e dispendioso, uma vez que a estabilidade do colóide dificulta a remoção do catalisador do meio reacional e sua posterior reutilização em outros ciclos catalíticos. É importante ressaltar que a separação do catalisador do meio reacional é essencial para evitar a perda de material e a consequente introdução de um novo de contaminante, neste caso  $\text{TiO}_2$ , no efluente fotocataliticamente tratado, o que transformaria o  $\text{TiO}_2$  em um poluente secundário (CERVANTES et al., 2009; CHONG et al., 2010).

Costa (2009) realizou estudo buscando avaliar a atividade do  $\text{TiO}_2$  em suspensão na fotodegradação dos corantes índigo de carmina, azul de metileno, vermelho congo, rodamina B e verde malaquita durante dez ciclos fotocatalíticos. Na ocasião, foi constatado que para qualquer um dos corantes estudados, o  $\text{TiO}_2$  conserva menos de 10% de sua atividade fotocatalítica no décimo ciclo fotocatalítico, em comparação com a primeira fotodegradação. Chen et al. (2007) também observou que a reutilização de  $\text{TiO}_2$  para fotodegradar o corante verde de malaquita conduz a redução atividade fotocatalítica, visto que a superfície de sítios

ativos do  $\text{TiO}_2$  reutilizado diminui em razão de aspectos relacionados a redução da quantidade de sítios ativos para adsorção do substrato sobre o catalisador após o primeiro uso.

A perda de atividade do catalisador conduz a impossibilidade de utilização do mesmo em sucessivos ciclos fotocatalíticos, transformando-o em um rejeito, sendo este um inconveniente no desenvolvimento de uma tecnologia que se propõe a ser sustentável e diferenciada das demais pela possibilidade da minimização da geração de resíduos, contemplando de forma insatisfatória alguns dos princípios da Química Verde relacionados a catálise e a minimização da geração de resíduos/rejeitos (LENARDÃO et al., 2003).

Desta forma, trabalhos recentes buscam a utilização de catalisadores alternativos, que possuam *bandgap* adequado para a fotodegradação de contaminantes e que possam ser facilmente removidos do meio reacional e reutilizados em sucessivos ciclos catalíticos, tais como os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio.

## 2.9 NANOTUBOS DE TITÂNIO

A utilização de nanoestruturas de titânio, tais como os nanotubos de titânio, por exemplo, vem se destacando como uma boa alternativa em razão das notórias propriedades fotocatalíticas, estrutura química diferenciada e propriedades físico-químicas que favorecem sua aplicação na fotodegradação de diferentes tipos de contaminantes, tais como resistência mecânica, grande área superficial, atoxicidade e estabilidade térmica (MACAK, 2007; XU et al., 2011).

Dentre as propriedades que podem ser destacadas em relação aos catalisadores mais utilizados está sua capacidade de ser facilmente recuperado do meio reacional, decorrente da insolubilidade em meio aquoso, e a possibilidade de serem reutilizados em sucessivos ciclos fotocatalíticos (LU et al., 2010; ZHANG et al., 2010).

Costa (2009) constatou que ao empregar os nanotubos de titânio na fotodegradação dos corantes índigo de carmina, azul de metileno, vermelho congo, rodamina B e verde malaquita após dez ciclos fotocatalíticos, o catalisador conserva ao menos 80% de sua atividade inicial, após dez ciclos fotocatalíticos, para qualquer uma das amostras estudadas.

Zhang e colaboradores (2010) também obtiveram constatação similar ao investigar a atividade dos nanotubos de titânio na degradação do corante azul de metileno. Os autores concluíram que as amostras de catalisador podem ser recuperadas e reutilizadas em muitos ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após dez ciclos de reação.

A obtenção destes materiais pode ser realizada a partir de dióxido de titânio por diferentes métodos de síntese, destacando-se os métodos por precursores poliméricos, a oxidação eletroquímica, método sol-gel hidrolítico e o tratamento hidrotérmico (MOURÃO, 2009; OU & LO, 2007). Um resumo das características dos principais métodos de síntese é apresentado no Quadro 5:

Quadro 5 – Comparação entre as vantagens e desvantagens dos principais métodos de síntese de nanotubos de titânio

<b>Método de obtenção</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Característica dos nanotubos</b>
Precusores poliméricos	O tamanho dos nanotubos podem ser moderadamente controlados	Método de obtenção complexo; Morfologia do nanotubo pode ser destruída durante o processo de fabricação.	Conjuntos ordenados (em forma de pó)
Oxidação eletroquímica	Desejável para aplicações práticas; Alinhamento ordenado; Viável para aplicações extensas	A produção em massa é limitada; A cinética da formação rápida está sujeita à utilização de elevada temperatura; Elevados custos com equipamentos	Conjuntos ordenados (em forma filme)
Síntese hidrotérmal	Método mais simples de obtenção dos nanotubos; Uma série de modificações podem ser utilizadas para melhorar os atributos de nanotubos de titânio; Viável para aplicações extensas	Necessária a utilização de hidróxido de sódio concentrado; Dificuldade de obtenção de nanotubos com tamanhos uniformes	Tamanho e alinhamento aleatórios (em forma de pó)

Fonte: MOURÃO, 2009; OU & LO, 2007 adaptado.

Visto que o método de síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio é reconhecido por ser realizado por meio de etapas simples, não sendo necessários equipamentos de maior complexidade, apresenta custo relativamente baixo e se mostra conveniente para a obtenção deste catalisador em maior escala, a opção por este método de obtenção se torna vantajosa e bastante empregada (XU et al., 2011).

## 2.10 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Os óxidos de nióbio vêm encontrando ao longo dos últimos anos algum destaque nas aplicações fotocatalíticas, embora sejam alvo de poucas e ainda recentes investigações (BOLZON, 2007; BRITES et al., 2011; ZHAO et al., 2012).

São descritas na literatura evidências de que o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresenta alta atividade, seletividade e estabilidade em reações de catálise em meio aquoso. Sua introdução a óxidos mistos pode resultar em um aumento da atividade e seletividade, visto que o seu potencial redox prolonga as propriedades redox de algumas espécies metálicas (BOLZON, 2007).

Assim como os nanotubos de titânio, o pentóxido de nióbio também vem se mostrando uma alternativa promissora em processos fotocatalíticos e na fotodegradação de contaminantes em razão de seu *bandgap* amplo ( $E_g = 3,4 \text{ eV}$ ) e pela boa atividade após sucessivos ciclos fotocatalíticos (GE, 2010; ZHAO et al., 2012).

Prado et al. (2008) demonstraram que o pentóxido de nióbio conserva mais de 80% de sua atividade fotocatalítica inicial após dez ciclos de fotodegradação do corante índigo de carmina, enquanto o óxido de zinco, nas mesmas condições experimentais, conserva cerca de 20% e o dióxido de titânio menos de 10%. Desta forma, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se estabelece como um catalisador com grande potencial no desenvolvimento da fotocatalise heterogênea de forma sustentável, minimizando a geração de rejeitos no decorrer do processo.

Convém ressaltar que o Brasil praticamente detém o monopólio da produção mundial de nióbio (contido em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Segundo relatório técnico sobre o perfil da mineração do nióbio, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia em 2010, estima-se que as reservas globais de nióbio sejam de 2.700.000 toneladas, sendo o Brasil detentor de 2.600.000 toneladas. Destaca-se neste montante a participação do Estado de Goiás, que é o terceiro maior produtor deste recurso no país, cujas reservas estão concentradas nos municípios de Catalão e Ouidor.

Embora o pentóxido de nióbio e os nanotubos de titânio apresentem características semelhantes, não foram encontrados trabalhos que comparem a atividade fotocatalítica de ambos na literatura. Desta forma, torna-se interessante a investigação e a comparação entre ambos os catalisadores em processos fotocatalíticos, objetivando avaliar qual catalisador apresenta características mais promissoras (tais como cinética de degradação, capacidade de mineralização dos contaminantes e redução da toxicidade das soluções estudadas) para futuras aplicações em maior escala.

### 3 CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

#### 3.1 MATERIAL E MÉTODOS

##### 3.1.1 Síntese dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Seguindo a metodologia proposta por Costa (2009), a síntese dos nanotubos de titânio foi realizada a partir de 2,0 g de dióxido de titânio anatase (marca Acros), em uma solução de 25,0 mL de NaOH 10 molL<sup>-1</sup>. O meio reacional foi acondicionado em um autoclave e aquecido em estufa a uma temperatura de 170 °C, por um período de 72 h. Após este período, o produto obtido foi lavado com água destilada e filtrado em seguida. Ao precipitado obtido foi adicionado 500 mL de solução aquosa de HCl (pH igual 2) e agitada por um período de 4 horas. Esse procedimento foi repetido por três vezes.

##### 3.1.2 Caracterização dos catalisadores

###### 3.1.2.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

A investigação das características estruturais dos nanotubos de titânio e do pentóxido de nióbio foi realizada por meio de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker Equinox 55, na faixa espectral de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 scans.

###### 3.1.2.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi executada com o objetivo de evidenciar a morfologia e o tamanho das partículas dos catalisadores, sobretudo para fins de caracterização do produto da síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio.

As amostras de nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. Cada amostra foi fixada com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetida à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

### 3.1.3 Desenvolvimento e estudos de avaliação do reator fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em foto-reator constituído de um corpo cilíndrico em aço inoxidável de 40 cm de altura e 19 cm de diâmetro. Na parte superior do reator (tampa) foi fixada a lâmpada de vapor de mercúrio (125 ou 250 W) sem o bulbo de proteção. Na mesma tampa foram feitos orifícios para favorecer a dissipação do calor.

Ainda visando promover adequado controle da temperatura do reator, foi fixado na lateral do cilindro uma ventoinha de 12 V para resfriamento. Na base do recipiente cilíndrico foi colocado um pequeno agitador magnético para homogeneizar a solução de estudo. Um esquema do reator utilizado é apresentado na Figura 4.

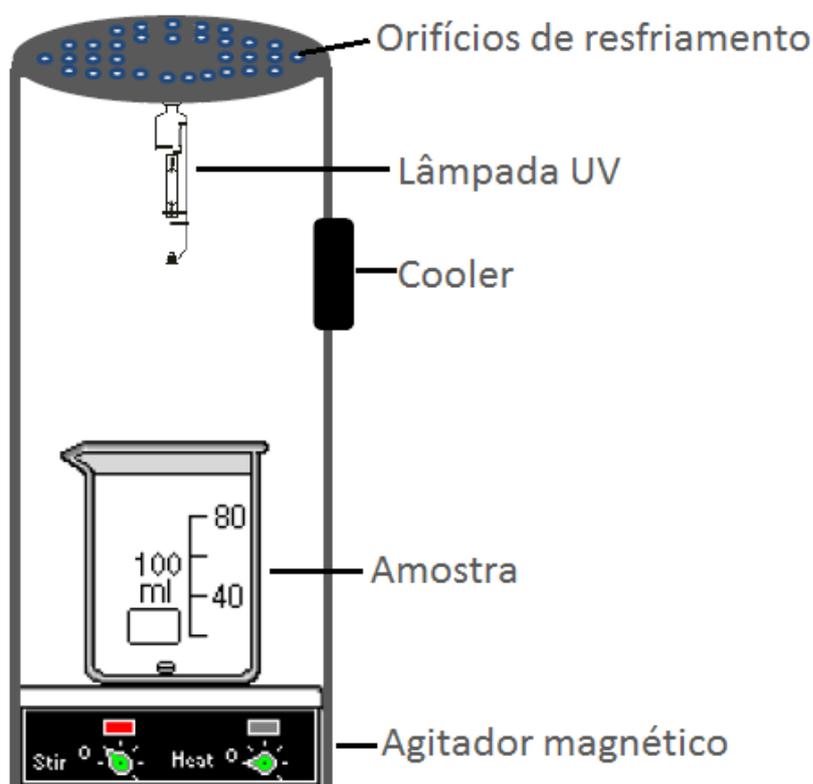


Figura 4 – Corte longitudinal do reator utilizado

#### 3.1.3.1 Avaliação da influência de lâmpadas de diferentes marcas

Considerando que no reator fotocatalítico são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio disponibilizadas comercialmente por diferentes fabricantes, com o objetivo de avaliar a possibilidade de interferência do uso de lâmpadas de diferentes fabricantes sobre a efici-

ência do reator, foram avaliadas quatro marcas de lâmpadas de 125 W e duas marcas de lâmpadas de 250 W.

Para cada lâmpada estudada, soluções de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) foram degradadas no reator durante 30 minutos, utilizando o dióxido de titânio como catalisador (este procedimento foi realizado em triplicata). Ao término de cada ciclo catalítico, amostras da solução degradada foram coletadas e foi realizado o monitoramento da redução da concentração, pela relação  $C_0/C$ , ou seja, razão entre a concentração inicial e a concentração de cada alíquota analisada do corante para cada lâmpada utilizada, em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto 800 XI ( $\lambda = 610 \text{ nm}$ ). As médias de redução da concentração obtidas nas triplicatas de cada lâmpada foram registradas e os resultados expressos em forma de gráfico, gerados pelo software Origin 6.0, para fins de comparação.

### 3.1.3.2 Avaliação da influência da temperatura

Para o monitoramento da elevação da temperatura do reator no decorrer de um processo fotocatalítico, um termômetro (T1) foi fixado junto a lâmpada (aproximadamente 10 cm) e outro (T2) em um béquer contendo 100 mL solução de índigo de carmina e 0,3 g de  $\text{TiO}_2$ . O monitoramento da temperatura da solução foi realizado durante um processo fotocatalítico, pois durante o mecanismo de recombinação de elétrons nas camadas de valência e de condução do semicondutor, deve ser considerada a emissão de energia na forma de calor nesta etapa. Desta forma, foi possível avaliar não apenas a possibilidade de aumento da temperatura em função da energia térmica proveniente da lâmpada, como também o calor gerado na etapa fotocatalítica em si.

A temperatura foi monitorada durante 180 minutos para o funcionamento do reator com as lâmpadas de 125 e 250 W, conforme observado na Figura 5. Ao final dos experimentos, os dados foram transferidos para o software Origin 6.0 para a geração dos gráficos.

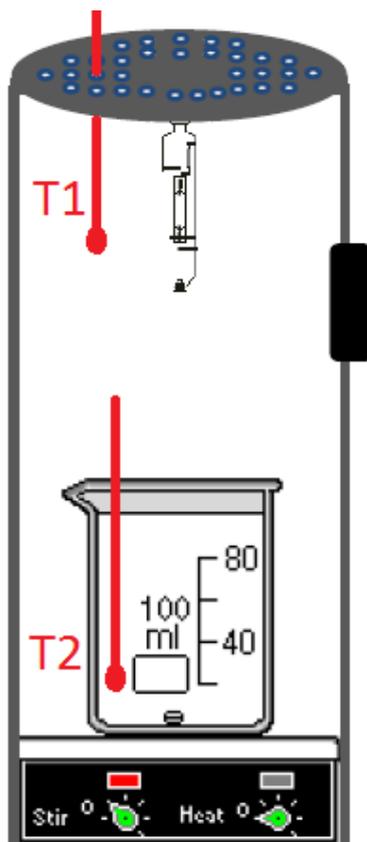


Figura 5 – Pontos de monitoramento da temperatura interna do reator (T1) e da solução (T2)

### 3.1.4 Cinética de degradação comparativa entre os catalisadores

Foram avaliadas cinéticas de fotodegradação de 100 mL de solução dos corantes Índigo de Carmina e Verde de Malaquita, com concentração  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . Para a avaliação, foram realizados oito experimentos de degradação de cada corante, variando os itens descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis operacionais avaliadas nas cinéticas de fotodegradação

Catalisadores	Lâmpadas de Vapor de Mercúrio	Quantidade de catalisador
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	125 Watts	0,1 g
Nanotubos de titânio	250 Watts	0,3 g

As soluções de corantes foram degradadas no reator fotocatalítico durante um período total de 120 minutos, sendo coletadas alíquotas da solução ao longo deste período. O monitoramento da cinética de degradação foi realizado através da avaliação da remoção de cor das alíquotas em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto 800 XI. De posse dos

valores de absorvância, os valores foram transferidos para o software Origin 6.0, sendo gerados os gráficos de decaimento da absorvância em função do tempo, o que permitiu a avaliação e comparação da eficiência dos semicondutores na degradação dos corantes.

### **3.1.5 Avaliação da influência do pH do meio**

Soluções de 100 mL de corantes, com concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  e valores de pH de 4,0, 6,0 e 8,0, foram degradadas durante 30 minutos utilizando lâmpadas de 250 W e 0,3 mg de catalisador. Os valores de pH das soluções foram ajustados através da adição de HCl ou NaOH e monitorada por um pHmetro. As soluções ficaram sob irradiação UV durante 30 minutos e a degradação foi monitorada por um espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto 800 XI.

### **3.1.6 Ensaios analíticos para avaliação da mineralização**

Após a determinação da melhor condição experimental na cinética de degradação, soluções de índigo de carmina e de verde de malaquita, nas concentrações de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  foram submetidas à 180 minutos de fotodegradação. As soluções fotodegradadas foram submetidas a análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), pelo método de refluxo fechado seguido de espectrofotometria, preconizado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20ª edição (SM 5310 D).

Também foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT), pelo método de oxidação úmida, metodologia preconizada pelo Standard Methods 20ª edição (SM 5310 D) a fim de avaliar a capacidade de mineralização dos contaminantes.

### **3.1.7 Ensaios ecotoxicológicos ou bioprospecção**

Com o objetivo de avaliar a toxicidade das soluções bruta e fotodegradadas dos corantes índigo de carmina e verde de malaquita, foram realizados ensaios ecotoxicológicos, utilizando-se como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*) através do método de germinação das sementes e alongamento das raízes, método este bastante utilizado para avaliação da toxicidade de soluções fotodegradadas (PINTO, 2013; KERN, 2012; SOBRERO e RONCO, 2004).

As sementes de alface foram previamente lavadas com uma solução 0,1% de hipoclorito de sódio por 20 minutos. Em seguida, as sementes foram submetidas a três lavagens com água destilada por 10 minutos.

Para a execução de cada teste, foi adicionada a uma placa de petri um papel de filtro, 2,0 mL da solução-teste (solução bruta dos corantes ou solução fotodegradada) e, por fim, 10 sementes do organismo-teste utilizado, espaçadas entre si de maneira a evitar que o crescimento dos organismos fossem comprometidos. As amostras foram mantidas por cinco dias em uma incubadora a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ , protegidas da luz. O mesmo procedimento foi realizado com o controle, no qual a solução-teste utilizada foi água destilada. Todas as incubações foram realizadas em triplicata.

Ao término do período de incubação, foi feito o registro da quantidade de sementes que germinaram e a medição do hipocótilo (segmento entre o cotilédone e a raiz) das sementes que germinaram, com o auxílio de um paquímetro.

De posse dos registros realizados, foi determinado o índice de germinação (IG), expresso em porcentagem:

$$IG(\%) = \frac{(Ga \times La)}{(Gc \times Lc)} \times 100 \quad \text{Equação (11)}$$

Sobre a equação anterior, têm-se que  $Ga$  é o número de sementes que germinaram com a solução da amostra,  $La$  é o comprimento médio em mm do hipocótilo nas amostras,  $Gc$  é o número de sementes que germinaram no controle e  $Lc$  é o comprimento médio em mm do hipocótilo no grupo controle.

### 3.1.8 Reutilização dos catalisadores

Para esta etapa, foram realizadas sucessivas degradações de 100 mL das soluções dos corantes índigo de carmina e verde de malaquita (todas em uma concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ), durante ciclos de 30 minutos, utilizando 0,3 g dos catalisadores e uma lâmpada de 250 W no reator.

Após o término de cada ciclo de 30 minutos, o catalisador foi removido da solução após decantação, seguida de filtração do sobrenadante. Em seguida, o catalisador foi lavado com água e reutilizado para degradar outra solução do corante, na mesma concentração e condições reacionais (este procedimento foi realizado em dez ciclos reacionais). Por fim, as alíquotas obtidas em cada uma dos dez ciclos foram submetidas a análise espectrofotométrica e a remoção de cor em cada um dos ciclos foi comparada com a remoção de cor do ciclo inicial, a fim de avaliar a atividade do catalisador após sucessivos ciclos fotocatalíticos.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Síntese dos nanotubos de titânio e caracterização dos semicondutores

A Figura 6 (a) apresenta o semiconductor nanoestruturado de titânio em meio aquoso, após 60 segundos de repouso antecedido por agitação. Observa-se que o catalisador demonstra ser de rápida deposição e com o aspecto diferente da suspensão leitosa, característica do  $\text{TiO}_2$  (Figura 6-b):

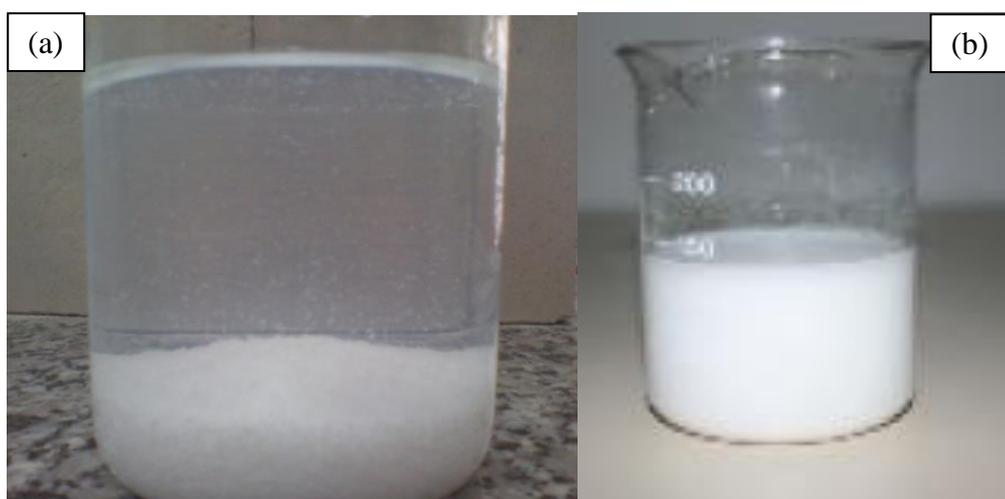


Figura 6 – Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e  $\text{TiO}_2$  (b) na mesma concentração (2,0 g em 150 mL). Destaca-se a rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso

Característica similar é observada para a solução de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que após agitação seguida de 60 segundos de repouso apresentou o aspecto apresentado na Figura 7:



Figura 7 –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em meio aquoso (1,0 g em 75 mL). Novamente observa-se rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso

O espectro de infravermelho dos nanotubos de titânio é apresentado na Figura 8. No espectro é possível identificar a ocorrência de bandas características dos nanotubos de titânio, obtidos pelo método de síntese hidrotérmal: o pico próximo a  $3300\text{ cm}^{-1}$  (1) pode ser atribuído ao estiramento dos grupos OH- da água adsorvida e aos sítios Ti-OH presentes na superfície dos nanotubos, o pico em  $1627\text{ cm}^{-1}$  (2) resulta da vibração da ligação de H-O nos nanotubos e na água residual. Verifica-se também pico por volta de  $900\text{ cm}^{-1}$  (3), atribuído ao estiramento Ti-O-Ti e em  $690\text{ cm}^{-1}$  (4), resultante das vibrações da ligação Ti-O nos nanotubos (COSTA et al., 2009; ZHU et al., 2008).

A Figura 8 demonstra também o espectro de infravermelho do dióxido de titânio (material de partida para obtenção dos nanotubos de titânio) para fins de comparação:

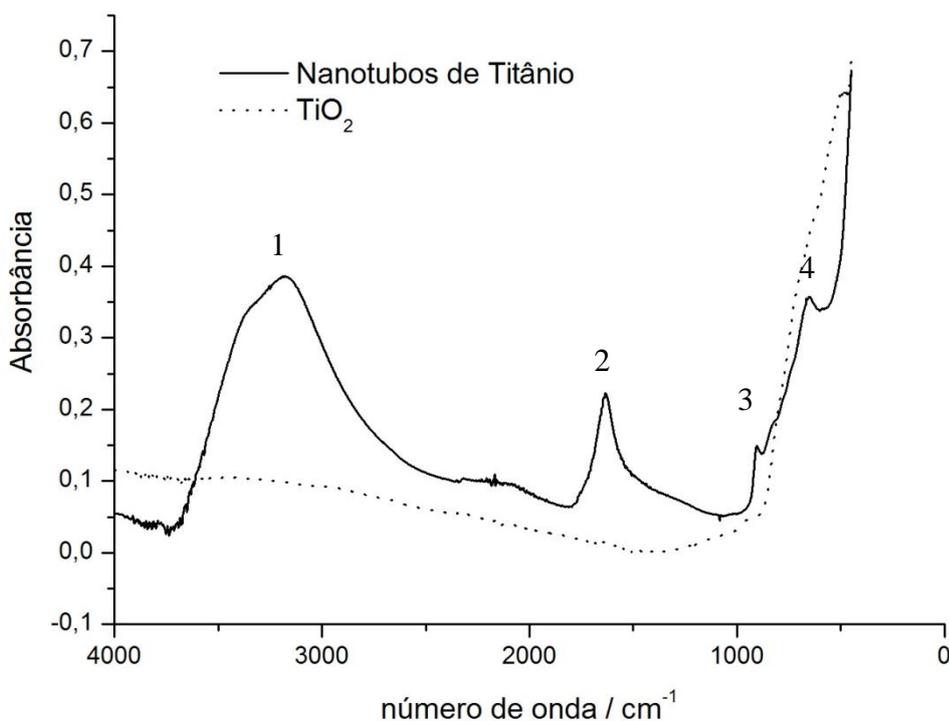


Figura 8 – Espectros de infravermelho dos nanotubos de titânio e do dióxido de titânio

Na Figura 9 é apresentado o espectro de infravermelho do semicondutor pentóxido de nióbio. Para o pentóxido de nióbio, é verificada a ocorrência de pico na faixa entre  $950-740\text{ cm}^{-1}$  correspondendo ao estiramento da ligação Nb=O e a região  $700-500\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração da deformação angular da ligação Nb-O-Nb (PRADO et al., 2007).

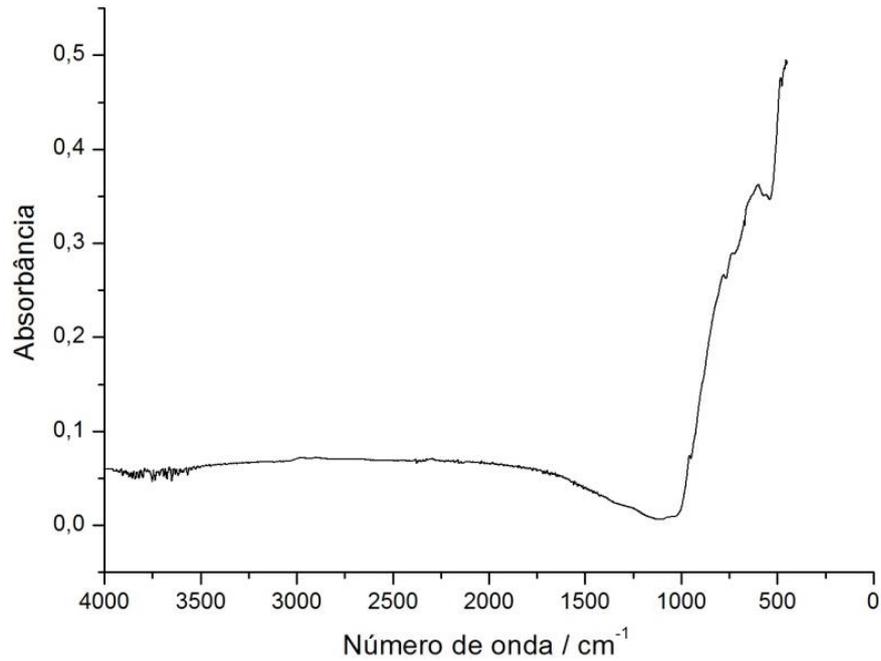


Figura 9 – Espectro de infravermelho do pentóxido de nióbio

A Figura 10 (a) apresenta os nanotubos de titânio obtidos via síntese hidrotermal, os quais apresentaram uma morfologia de tubos com diâmetro inferior a 100 nm. Destacam-se nesta figura o tamanho e a disposição das partículas, que se dispõem de forma aleatória, característica do produto final em uma síntese hidrotermal. Para efeito de comparação, o MEV do material inicial utilizado na síntese ( $\text{TiO}_2$  anatase) é mostrado na figura 10 (b):

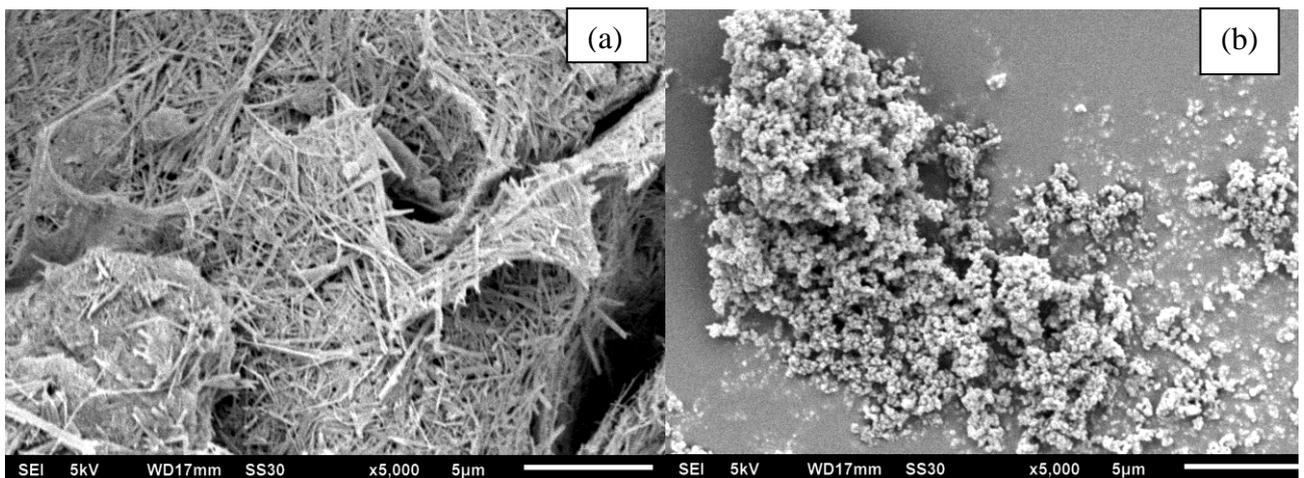


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de titânio (a) e do  $\text{TiO}_2$  (b), este último demonstrado na figura para fins de comparação

Já a figura 11 apresenta a MEV do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , demonstrando que o semicondutor não se dispõe de maneira uniforme, sendo registrada a ocorrência de agregados polidispersos de tamanhos irregulares.

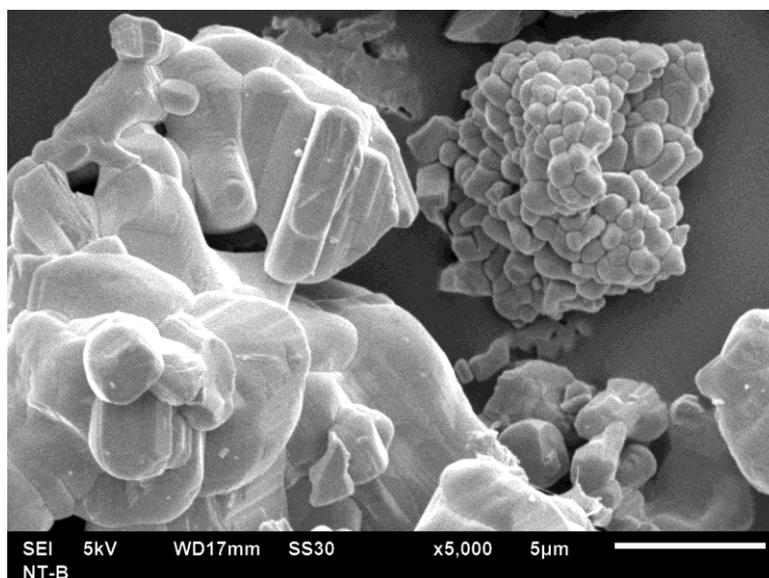


Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de nióbio

### 3.2.2 Estudos de avaliação do reator: Influência da lâmpada e temperatura

A utilização de diferentes marcas de lâmpadas comerciais não afetou a eficiência operacional do reator e os resultados obtidos no mesmo, sendo que dentre as quatro lâmpadas de 125 W a degradação do corante nos 30 minutos de fotodegradação variou entre 73,2% e 74,2% e dentre as lâmpadas de 250 W foram obtidas 76,1% e 76,2% de degradação do corante, evidenciando que o reator admite o uso de qualquer uma das principais lâmpadas de vapor de mercúrio comercialmente disponíveis sem que as eventuais variações na composição das lâmpadas sejam capazes de afetar a eficiência da degradação.

Os resultados obtidos no estudo de influência da marca da lâmpada são demonstrados na Figura 12:

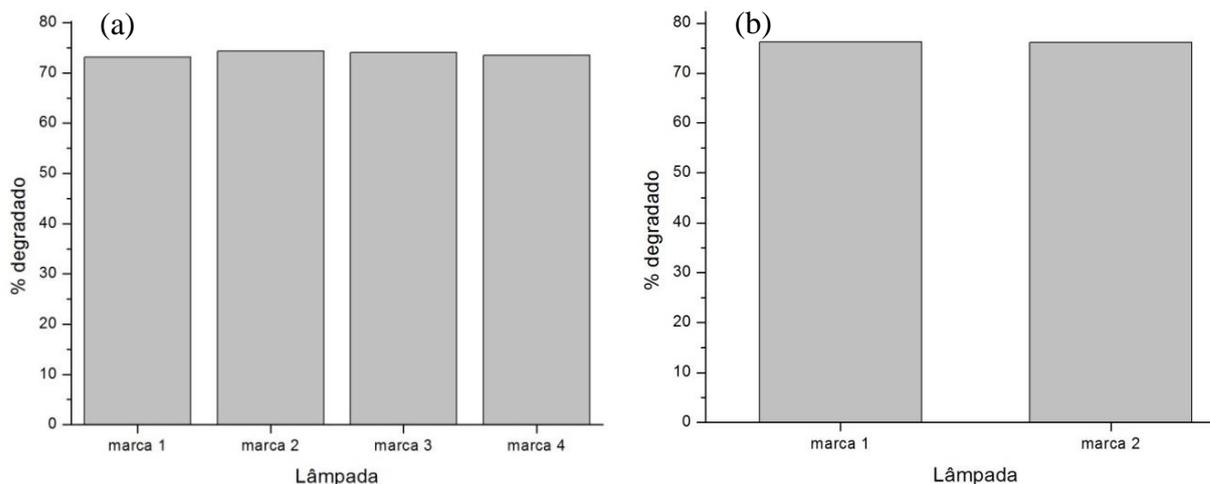


Figura 12 – Degradação da solução de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando diferentes marcas de lâmpadas de 125 W (a) e 250 W (b)

Este resultado demonstra a robustez da técnica, pouco sensível as variações provenientes dos processos de fabricação das lâmpadas por diferentes fabricantes. Desta forma, as lâmpadas de vapor de mercúrio são opções eficientes e de baixo custo para a fotosensibilização de semicondutores, em razão da grande faixa de emissão na região do ultravioleta. Entretanto, podem possuir como inconveniente elevadas temperaturas de operação, o que poderia, comprometer o processo em estudo ou até mesmo colocar em risco a reação em si (BOLZON, 2007).

Chong et al. (2010) também destaca que a temperatura ótima de reação para a fotomineralização de um contaminante deve estar entre 20 °C e 80 °C, visto que a maioria das investigações realizadas a fim de avaliar a influência da temperatura do meio reacional sobre a fotodegradação de contaminantes orgânicos indicam que o aumento na temperatura de reação fotocatalítica (geralmente para valores acima de 80 °C) desfavorece a adsorção de compostos orgânicos junto a superfície do semicondutor, reduzindo drasticamente a atividade fotocatalítica do semicondutor em elevadas temperaturas.

Foi verificado no estudo de monitoramento da temperatura que a temperatura máxima atingida pela solução de índigo de carmina foi de 28°C (elevação de 4°C em relação a temperatura inicial) e a temperatura máxima atingida nas proximidades da lâmpada foi de 33 °C (elevação de 6 °C em relação a temperatura ambiente). Desta forma, constatou-se que o sistema de resfriamento desenvolvido para o reator conseguiu controlar de forma satisfatória a elevação da temperatura da região interna do reator e do meio reacional, ocorrendo baixa variação das temperaturas em relação a temperatura ambiente e a manutenção da temperatura no intervalo recomendado na literatura, prevenindo o comprometimento do processo fotocatalítico.

co decorrente da operação em temperaturas inadequadas. A Figura 13 descreve as temperaturas registradas durante os experimentos:

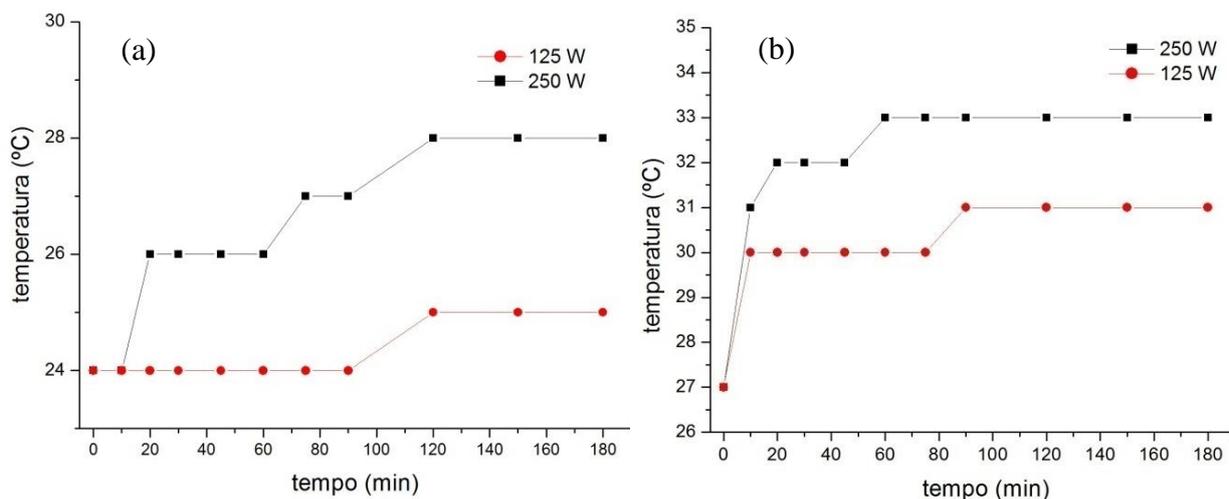


Figura 13 – Variação da temperatura da solução de Índigo de Carmina (a) e da temperatura interna do reator (b) em função do tempo.

### 3.2.3 Cinética de degradação comparativa

A Figura 14 descreve a cinética de fotodegradação do índigo de carmina (variação da concentração do corante em função do tempo), catalisada pelos nanotubos de titânio e pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em diferentes condições experimentais.

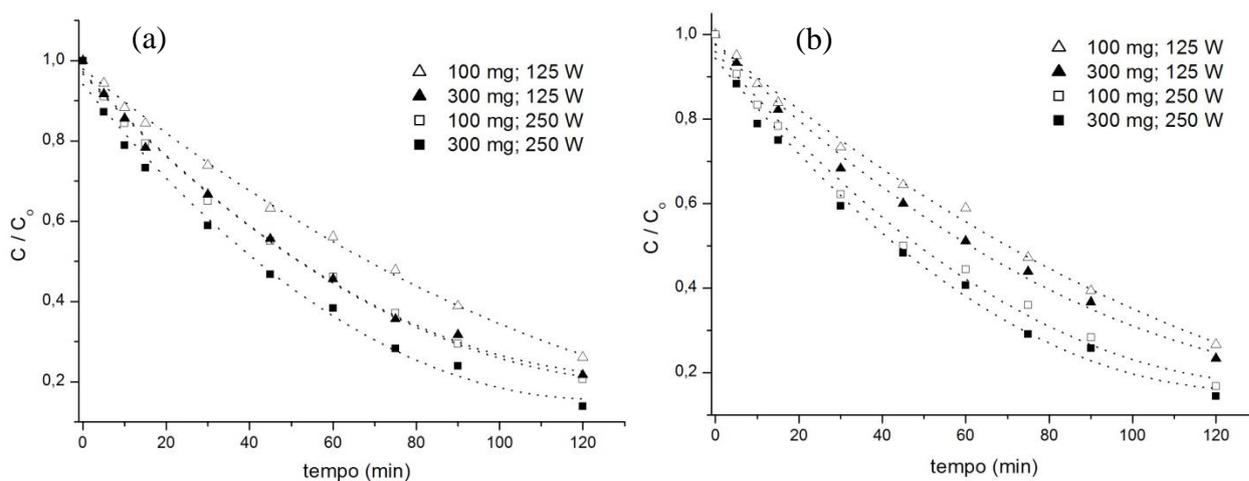


Figura 14 – Cinética de degradação observada para a solução de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando os nanotubos de titânio (a) e o pentóxido de nióbio (b) como catalisadores em diferentes quantidades (100 ou 300 mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W)

Para a fotodegradação das soluções de índigo de carmina, ambos os semicondutores apresentaram comportamentos similares, com curvas exponenciais de decaimento da coloração. Nos experimentos realizados com o pentóxido de nióbio e com os nanotubos de titânio, o aumento da quantidade de catalisador e, especialmente, da potência da lâmpada favoreceu a fotodegradação do corante, sendo que na melhor condição experimental (ou seja, utilizando 300 mg de catalisador e lâmpada de 250 W, conforme observado na figura anterior) e após 120 minutos de irradiação, foi registrada remoção de 85,6% e 86,1% da cor da solução inicial, utilizando-se o pentóxido de nióbio e os nanotubos de titânio, respectivamente, como catalisadores.

Diferentemente do que foi constatado para o Índigo de Carmina, a fotodegradação das soluções de verde de malaquita apresentou perfis diferentes para cada semicondutor, conforme pode ser observado na Figura 15.

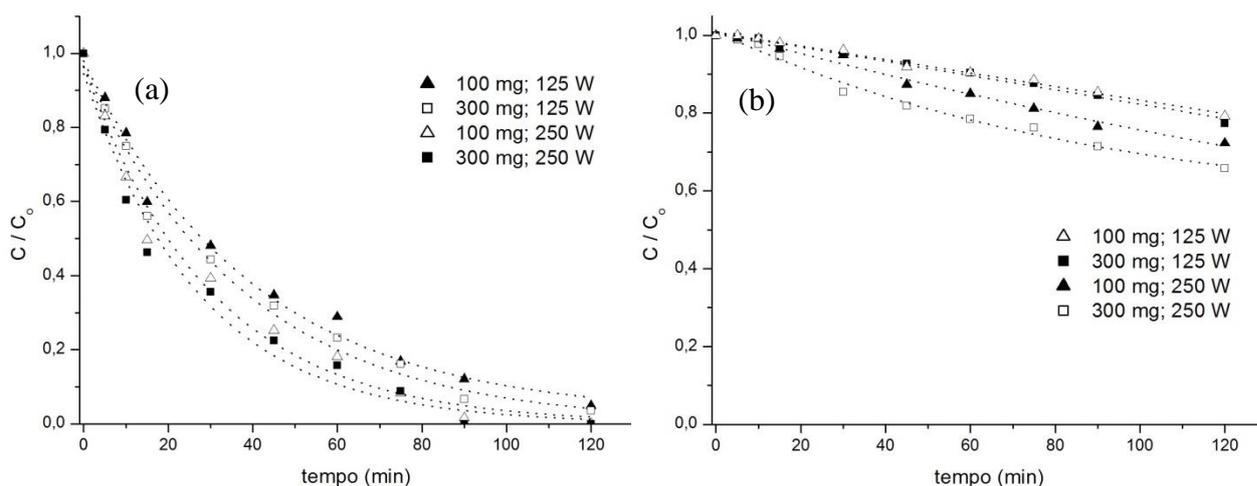


Figura 15 – Cinética de degradação observada para a solução de verde de malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) utilizando os nanotubos de titânio (a) e o pentóxido de nióbio (b) como catalisadores em diferentes quantidades (100 ou 300 mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W)

Novamente, é verificado que o aumento da quantidade de catalisador favorece levemente a fotodegradação, enquanto a utilização de lâmpada mais potente conduz a um ganho mais expressivo na velocidade de reação.

A utilização de nanotubos de titânio na fotodegradação do verde de malaquita se mostrou uma opção significativamente mais promissora que a opção pelo pentóxido de nióbio, uma vez que após 120 minutos de irradiação, na melhor condição experimental, foi observada remoção de 100% da coloração da solução com o uso dos nanotubos de titânio e apenas 34,2% de remoção de cor com o uso do pentóxido de nióbio como semicondutor. Visto

que a opção pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aplicado na fotodegradação do verde de malaquita não se mostrou tão promissora quanto nos experimentos realizados com o índigo de carmina (ainda que nas mesmas condições experimentais), é provável que a interação e adsorção do verde de malaquita com os sítios ativos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  seja pouco expressiva quando comparado a interação com o índigo de carmina, o que dificulta e retarda a fotocatalise do corante.

Para ambos os corantes, é interessante destacar que mesmo triplicando a concentração do catalisador o ganho na atividade fotocatalítica é pouco expressivo. Em um processo fotocatalítico, tem-se que acima de uma determinada concentração de catalisador, as moléculas de substratos disponíveis não são suficientes para adsorver o aumento do número de partículas de semiconductor. Por conseguinte, a adição de catalisador não implica no aumento da atividade catalítica e no consequente aumento da velocidade de reação. Além disso, deve ser considerada a possibilidade de agregação de partículas de catalisadores em altas concentrações, implicando em redução no número de sítios ativos superficiais, e o aumento na refletância da radiação, que não consegue penetrar no seio do meio reacional em razão do elevado número de partículas do semiconductor (CHEN et al., 2007; SAUER, 2002).

A Figura 16 apresenta as cinéticas de degradação do índigo de carmina e do verde de malaquita utilizando 300 mg dos catalisadores e lâmpada de 250 W, condições em que a degradação do corante ocorreu com maior rapidez. Destaca-se nesta figura a sobreposição das curvas de degradação do índigo de carmina e a diferença significativa das curvas de degradação do verde de malaquita.

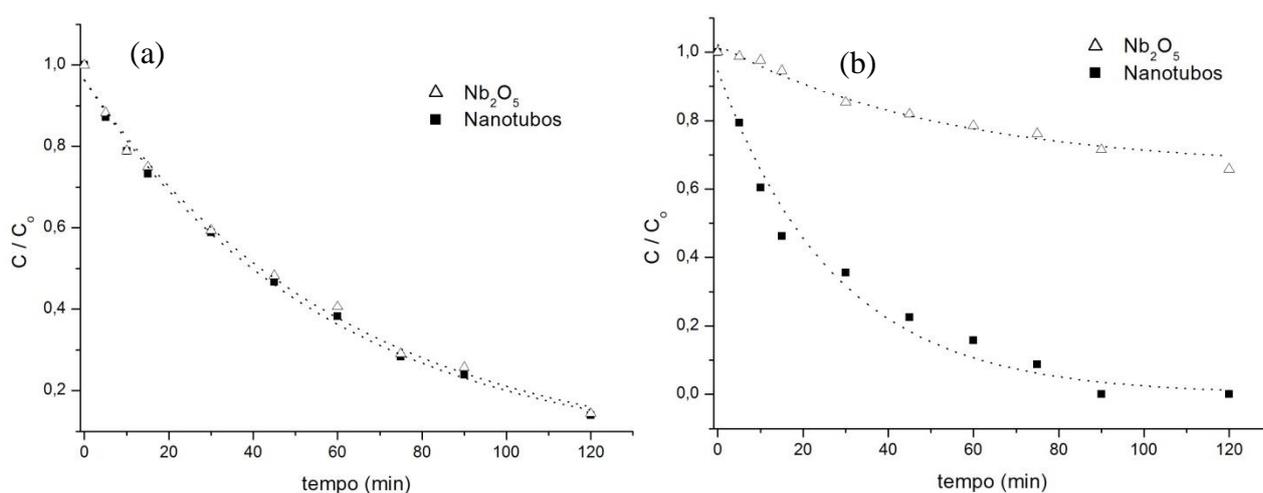


Figura 16 – Cinética de degradação observada para soluções de índigo de carmina (a) e verde de malaquita (b) - 300 mg de catalisador e lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W

À exceção da degradação do verde de malaquita utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como catalisador, nos demais casos foram necessários 120 minutos para a degradação de ao menos 85% do corante. Em análise a diversas publicações referentes a degradação de corantes (em concentrações similares, da ordem de  $\text{mgL}^{-1}$ ) e que utilizaram os mesmos semicondutores para catalisar as reações, são verificadas ocorrências de tempos de reação semelhantes ou superiores ao descrito na Figura 16 (BARKA et al., 2008; BRITES et al., 2011; XU et al., 2011).

Nota-se também tempos de degradação semelhantes ou inferiores quando se utiliza  $\text{TiO}_2$  como catalisador, o qual pode requerer, em alguns casos menos de 60 minutos para obtenção de resultados similares (BARAKAT, 2011; BERBERIDOU et al., 2007; CHEN et al., 2007; COSTA et al., 2009). Contudo, também é ressaltado que a remoção do  $\text{TiO}_2$  do meio reacional torna a fotodegradação mais trabalhosa e dispendiosa.

A variação exponencial da concentração do corante em função do tempo sugere que a taxa de fotodegradação depende da concentração inicial do corante. Uma vez que o tempo de vida dos radicais hidroxila é muito curto (apenas alguns nanossegundos), estes só podem interagir muito próximos ao local em que são formados. Uma elevada concentração de corante aumenta a probabilidade de colisões entre a matéria orgânica e as espécies oxidantes, conduzindo a um aumento na taxa de descoloração nos minutos iniciais (BARKA et al., 2007).

Em geral, grande parte das cinéticas de degradações fotocatalíticas se ajustam ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reações unimoleculares. O modelo de L-H distingue em três etapas a ocorrência de um processo fotocatalítico: adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos. A etapa de reação superficial é a mais lenta do processo e, por esta razão, responsável pela cinética de reação (MACHADO, 2011). O modelo L-H é descrito matematicamente como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{Equação (12)}$$

A partir da equação (12), têm-se que  $r$  representa a velocidade de fotooxidação,  $C$  a concentração do reagente (neste caso, o corante),  $t$  o tempo de irradiação,  $k$  a constante de velocidade da reação e  $K$  é o coeficiente de adsorção do reagente. Em concentrações reduzidas ( $< 1 \text{ mM}$ ), a equação pode ser simplificada para a equação de velocidade ordem aparente (GAYA e ABDULLAH, BRITES et al):

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap}C \quad \text{Equação (13)}$$

Da equação anterior, têm-se que  $k_{ap}$  refere-se a constante de velocidade de reação aparente ( $\text{min}^{-1}$ ), sendo influenciada pela concentração do contaminante. Integrando a equação (com a restrição de  $C = C_0$  em  $t = 0$ ), tem-se a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (14)$$

A declividade do gráfico de  $\ln C_0/C$  em função de  $t$  determina  $k_{ap}$ . Desta forma, é possível obter a relação linear da variação da concentração do corante em função do tempo, expressa graficamente na Figura 17:

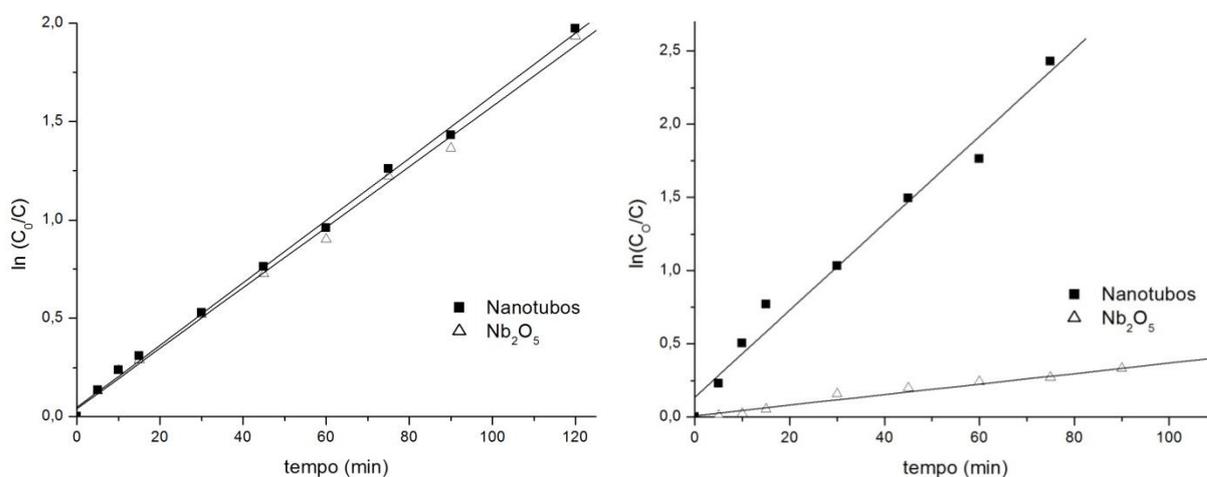


Figura 17 – Cinética de reação do índigo de carmina (esquerda) e verde de malaquita (direita), linearizada pela relação  $\ln(C_0/C) = k_{ap} t$

Com base na caracterização cinética feita para as soluções estudadas, bem como o que se observa na figura anterior, ficou demonstrado que os modelos cinéticos envolvidos nas reações estudadas podem ser descritos como sendo de pseudoprimeira ordem, que é frequentemente relatada em vários estudos deste tipo. Tal constatação decorre, inicialmente, da concentração utilizada (da ordem de  $10^{-5}$ ) e das características graficamente expressas das relações entre  $\ln(C_0/C)$  em função do tempo, com todas as retas passando muito próximas da origem e coeficientes de correlação ( $R^2$ ) muito próximos ou superiores a 0,99 (MACHADO et al., 2011; XU et al., 2011).

Segundo Brites et al. (2011), o tempo de meia vida de degradação ( $t_{1/2}$ ), definido como o período necessário para que a concentração dos compostos orgânicos seja reduzida à metade em sistemas de cinética de pseudoprimeira ordem, é expresso matematicamente como:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{ap}} \quad \text{Equação (15)}$$

A Tabela 2 apresenta o tempo de meia vida referente a degradação dos corantes (por meio de degradações realizadas utilizando 300 mg dos catalisadores e lâmpada de 250 W), assim como as características gerais das cinéticas de fotodegradação nas melhores condições experimentais. Para a fotodegradação do índigo de carmina, tanto os valores de  $k_{ap}$  como os valores meia vida foram similares para os dois catalisadores estudados, evidenciando a equivalência entre os semicondutores aplicados na degradação do índigo de carmina. Já a expressiva diferença dos valores de  $k_{ap}$  e dos valores de  $t_{1/2}$  na degradação do verde de malaquita demonstra que a opção pelos nanotubos de titânio é mais vantajosa para fotodegradar o corante.

Tabela 2 - Cinéticas de fotodegradação de 100 mL de solução dos corantes Índigo de Carmina e Verde de Malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ )

Catalisador	Corante	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	Coefficiente de correlação ( $R^2$ ) de $\ln(\text{Co/C})$ vs tempo
Nanotubos de titânio	Índigo de Carmina	0,0169	41,0	0,99885
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Índigo de Carmina	0,0162	42,8	0,99788
Nanotubos de titânio	Verde de Malaquita	0,0344	20,1	0,99044
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Verde de Malaquita	0,0037	187,3	0,98924

### 3.2.4 Efeito do pH

O estudo da influência do pH do meio sobre o desenrolar do processo fotocatalítico foi investigado, pois cada contaminante pode possuir uma forma específica de interagir com o catalisador.

A Figura 18 demonstra o efeito pH da solução de índigo de carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) na atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do pentóxido de nióbio aplicados na degradação do referido corante.

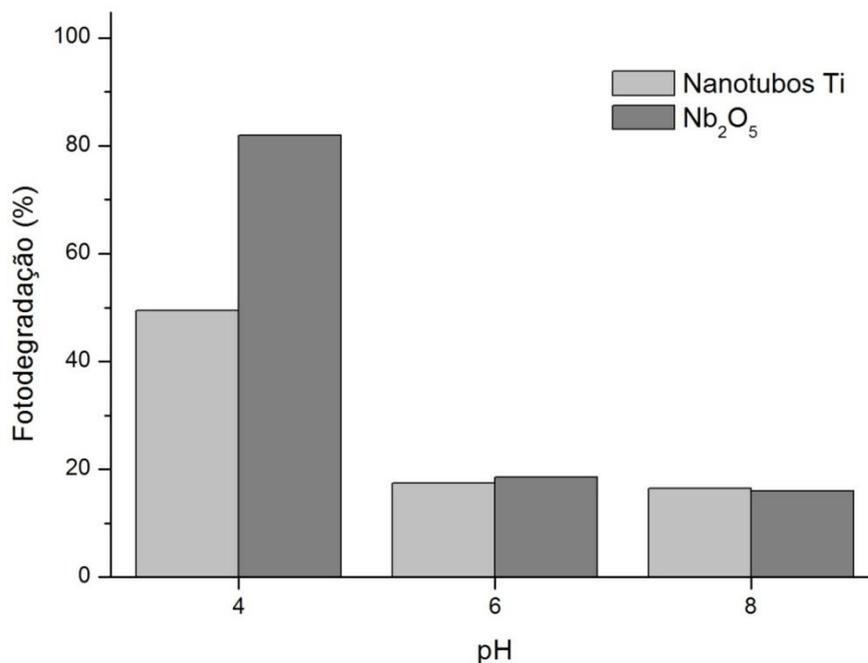


Figura 18 – Fotodegradação do índigo de carmina em diferentes valores de pH, utilizando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio como catalisadores

Neste caso, é possível observar que a acidez do meio favorece a degradação do contaminante, sobretudo por meio da utilização do pentóxido de nióbio (em pH 4,0 foi constatada a degradação 82% do contaminante utilizando o pentóxido de nióbio como catalisador e 49,5% utilizando os nanotubos de titânio).

Estes resultados sugerem que o efeito favorável do pH ácido da solução sobre a cinética fotocatalítica deve-se ao aumento da adsorção do corante sobre o catalisador, provocada pelo aumento de sítios com cargas positivas na superfície dos catalisadores neste meio, os quais promovem uma forte interação com os grupos  $\text{SO}_3^-$  do corante (Figura 19), o que reforça o princípio relatado por outros autores de que a reação ocorre na superfície do semicondutor (BARKA et al., 2008; COSTA, 2009; PRADO et al., 2008).

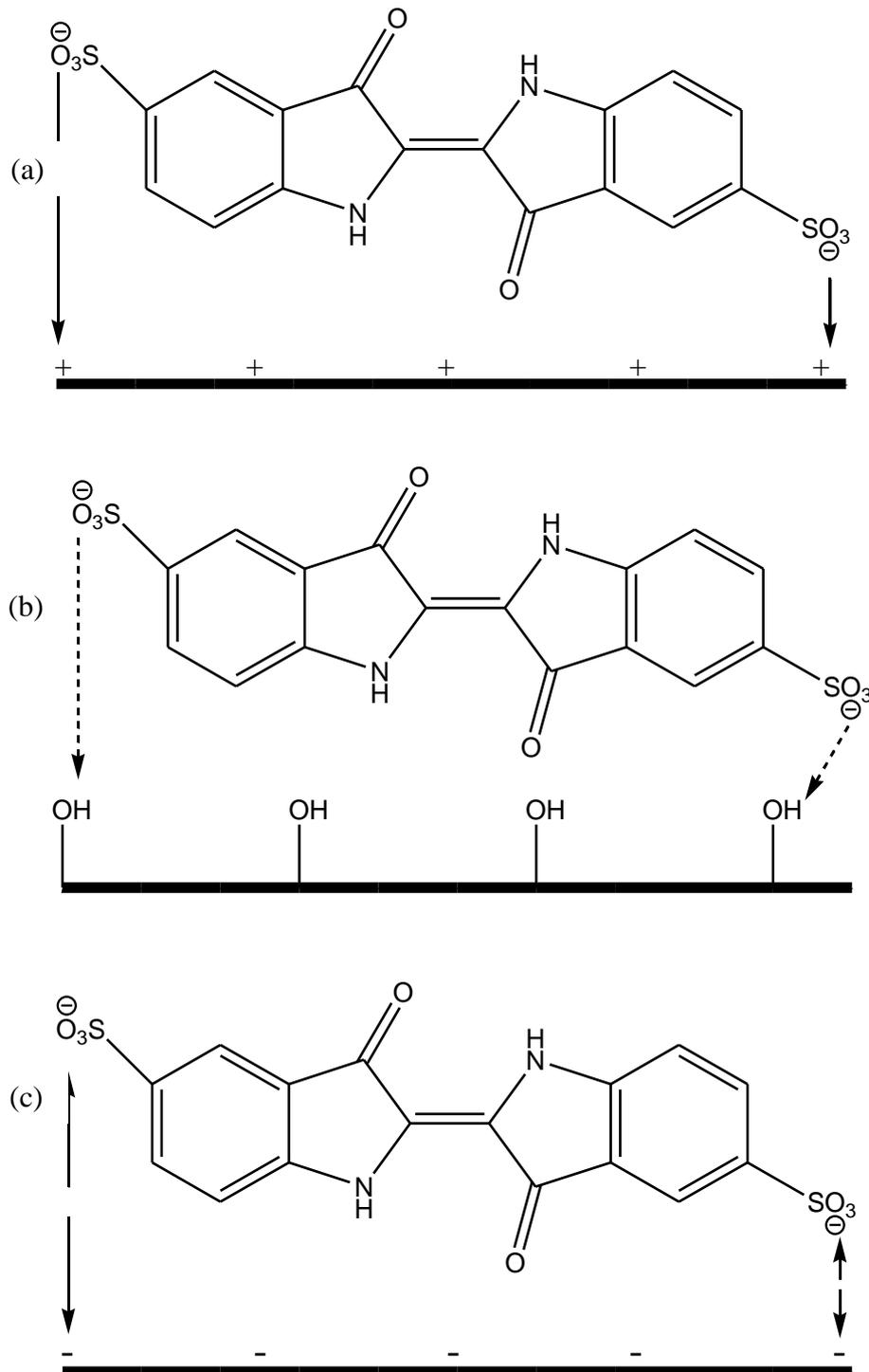


Figura 19 - Modelo esquemático de interação do corante índigo de carmina com os sítios ativos dos catalisadores: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos. Fonte: Prado et al., 2008, adaptado.

O estudo da influência do pH na degradação do verde de malaquita é destacado na Figura 20:

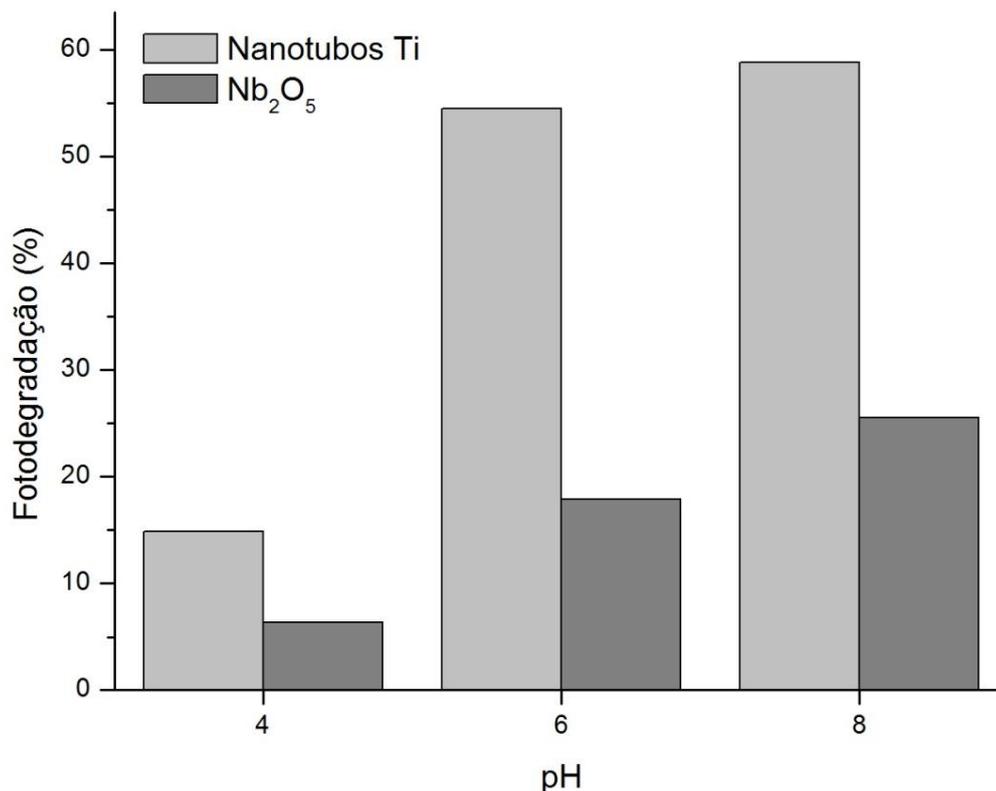


Figura 20 – Fotodegradação do verde de malaquita em diferentes valores de pH, utilizando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio como catalisadores

O estudo da influência do pH na degradação do verde de malaquita revelou que o decréscimo do pH reduz a eficiência do processo. Nos casos em que os nanotubos de titânio foram utilizados como catalisadores, por exemplo, a degradação caiu de 58,8% em pH 8 para 14,89% em pH 4.

Neste caso, a literatura revela que a redução do pH eleva a quantidade de sítios positivos na superfície do semicondutor e dificulta a adsorção do verde de malaquita, que se caracteriza como um corante catiônico, na superfície do semicondutor. Além disso, em pH básico a formação de espécies reativas ( $\bullet\text{OH}$ ) pode ser favorecida, em razão do aumento da concentração de íons hidroxila no meio reacional (CHEN et al., 2007). A Figura 21 apresenta um mecanismo proposto para a interação do corante com a superfície dos catalisadores, em diferentes valores de pH:

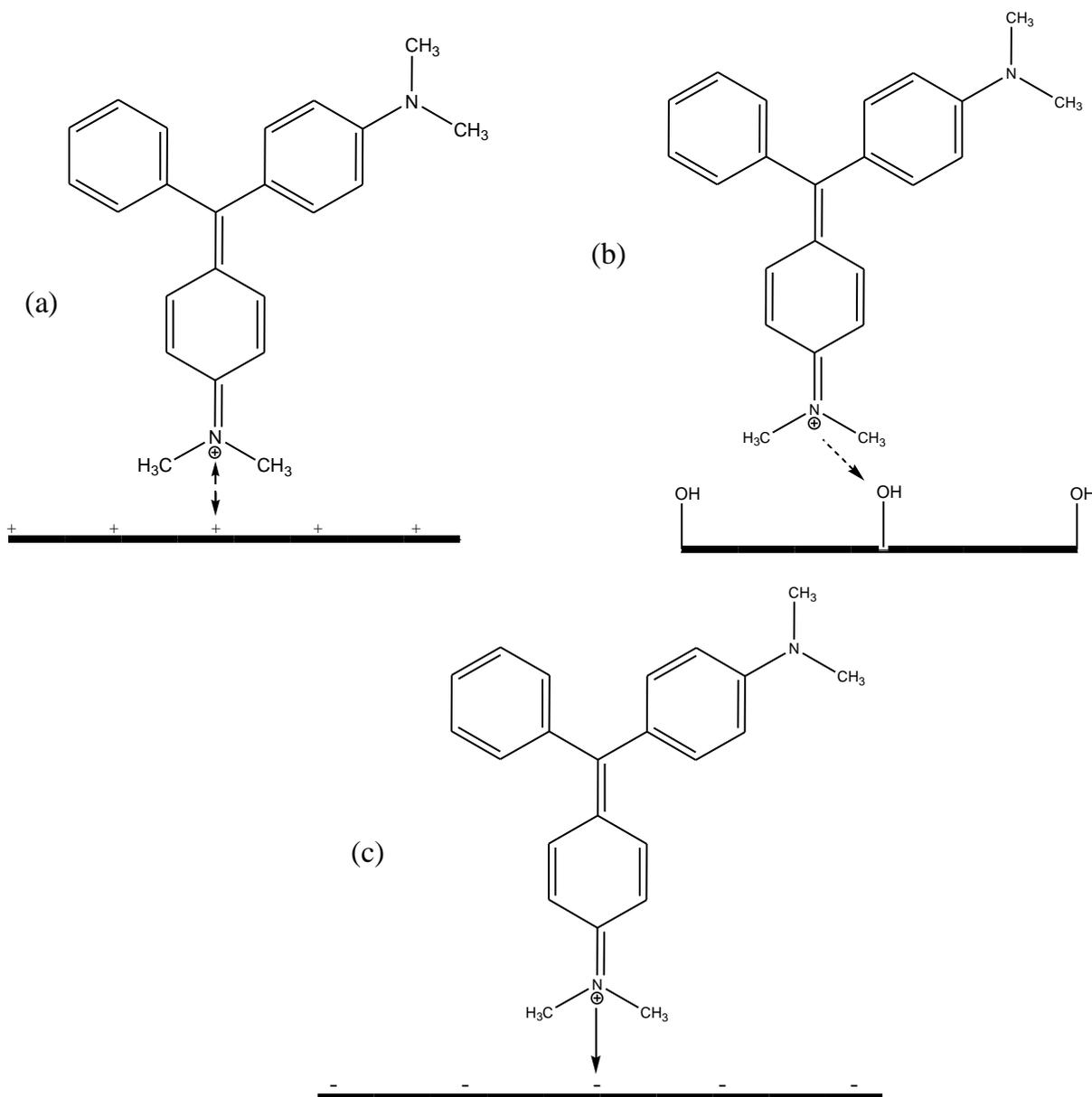


Figura 21 - Modelo esquemático de interação do corante verde de malaquita com os sítios ativos dos catalisadores: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos. Fonte: Autor

A avaliação do efeito do pH realizada neste trabalho reforça o entendimento sobre a necessidade de estudo da influência do pH das soluções a serem degradadas para cada caso, visto que os corantes apresentaram comportamentos opostos quando submetidos a variação do pH do meio. Ficou evidenciado pelo estudo realizado, como também na discussão fundamentada pelas informações disponíveis na literatura, que a capacidade de adsorção da molécula dos corantes estudados sobre a superfície do semicondutor é fortemente influenciada pelo pH das soluções.

Desta forma, após a devida caracterização dos efeitos do pH sobre a eficiência de um determinado processo fotocatalítico, ligeiras variações de pH podem ser consideradas no sentido de promover a otimização no tratamento fotocatalítico de efluentes, reduzindo a utilização de catalisadores e o consumo energético.

### 3.2.5 Ensaios analíticos e avaliação da mineralização

A avaliação da mineralização dos corantes foi feita por meio de análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) das soluções brutas e soluções degradadas dos corantes.

As soluções iniciais e fotodegradadas dos corantes, submetidas a análise de DQO e COT são apresentadas na Figura 22:

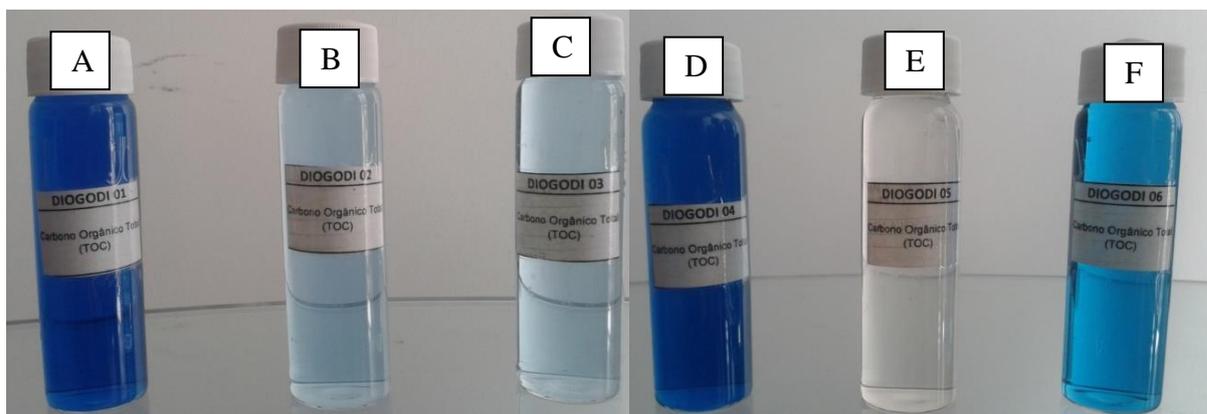


Figura 22 – Soluções de Índigo de Carmina (esquerda) e de Verde de Malaquita (direita): soluções brutas (A e D), degradadas com nanotubos de titânio (B e E) e com pentóxido de nióbio (C e F)

A Demanda Química de Oxigênio está relacionada a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica em meio aquoso por um forte agente oxidante (neste caso dicromato de potássio). Já a análise de Carbono Orgânico Total revela de forma direta a concentração de matéria orgânica presente em solução. Desta forma, reduções expressivas dos valores de DQO e COT em uma solução após a fotodegradação são indicativos concretos de que grande parte do contaminante foi efetivamente oxidado à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo esta uma característica desejável na fotodegradação de um contaminante (GARCIA, 2006).

Assim como observado nos experimentos de cinética, foi verificado que o pentóxido de nióbio e os nanotubos de titânio degradaram de forma similar o corante índigo de carmina, na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . Ambos removeram valores superiores à 80% de

cor, DQO e COT, o que evidenciou a mineralização da maior parte do contaminante, conforme pode ser observado na Tabela 3:

Tabela 3 – Remoção de cor, DQO e COT das soluções de índigo de carmina após 180 minutos de fotodegradação

Redução (%)	Índigo de carmina	
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanotubos
Cor	87,08	86,85
DQO	84,80	86,00
COT	82,67	85,17

Em relação a degradação do verde de malaquita, novamente foi verificado que os nanotubos de titânio promoveram total remoção da cor da solução, enquanto o pentóxido de nióbio removeu menos de 45% da cor inicial. Contudo, os resultados das análises de DQO e TOC revelaram resultados semelhantes entre ambos os catalisadores, com a baixa mineralização do contaminante, conforme observado na Tabela 4:

Tabela 4 – Remoção de cor, DQO e COT das soluções de verde de malaquita após 180 minutos de fotodegradação

Redução (%)	Verde de malaquita	
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanotubos
Cor	44,33	100,00
DQO	24,32	32,43
COT	13,98	15,05

Embora os nanotubos de titânio tenham promovido total remoção de cor, as análises de DQO e COT evidenciaram que a mineralização do contaminante foi baixa, indicando ainda existir considerável quantidade de matéria orgânica em solução. Pode-se afirmar, contudo, que a utilização de nanotubos de titânio para fotodegradar o corante conduz a ruptura de ligações nos grupos cromóforos do corante, degradando a molécula original.

Na literatura é possível encontrar poucos relatos a respeito da formação de subprodutos do verde de malaquita em processos fotocatalíticos. Em um estudo que buscou avaliar a fotodegradação deste corante utilizando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, Chen et al. (2007) propôs um mecanismo para a fotodegradação do verde de malaquita. Na ocasião, os autores verificaram a ocorrência de variações nos perfis de absorbância da solução fotodegradada, sendo constatada a ocorrência de cinco intermediários de reação durante o processo de fotodegradação.

Os autores atribuíram as mudanças de comprimento de onda a N-demetilação do verde de malaquita causada por ataques de espécies reativas de oxigênio sobre os grupos N,N-dimetila e de N-metila. A análise da variação espectral proposta indicou que o corante é N-demetilado de modo gradual (isto é, os grupos metila ligados aos nitrogênios da molécula são removidos um a um), uma vez que foi observado o deslocamento dos picos de comprimento de onda gradualmente para a região do azul, em relação ao comprimento de onda do verde de malaquita (620 nm). Por fim, durante o período inicial de fotodegradação, reações competitivas entre N-demetilação e clivagem da estrutura do anel cromóforo ocorrem, com grande influência do pH do meio.

Berberidou et al. (2007) propoem também que a demetilação da estrutura orgânica pode ou não ser precedida pela quebra das ligações do átomo de carbono central da molécula de verde de malaquita. Os autores também relatam a possibilidade de sucessivas clivagens destes subprodutos demetilados, conduzindo a formação de intermediários como benzofenona, benzaldeído, benzeno e, posteriormente, outros subprodutos não identificados pelos autores. Nestes casos, propõe-se que o nitrogênio da molécula seja estabilizado na forma de íon nitrato.

As reações propostas e os possíveis subprodutos de fotodegradação do verde de malaquita são descritos na Figura 23:

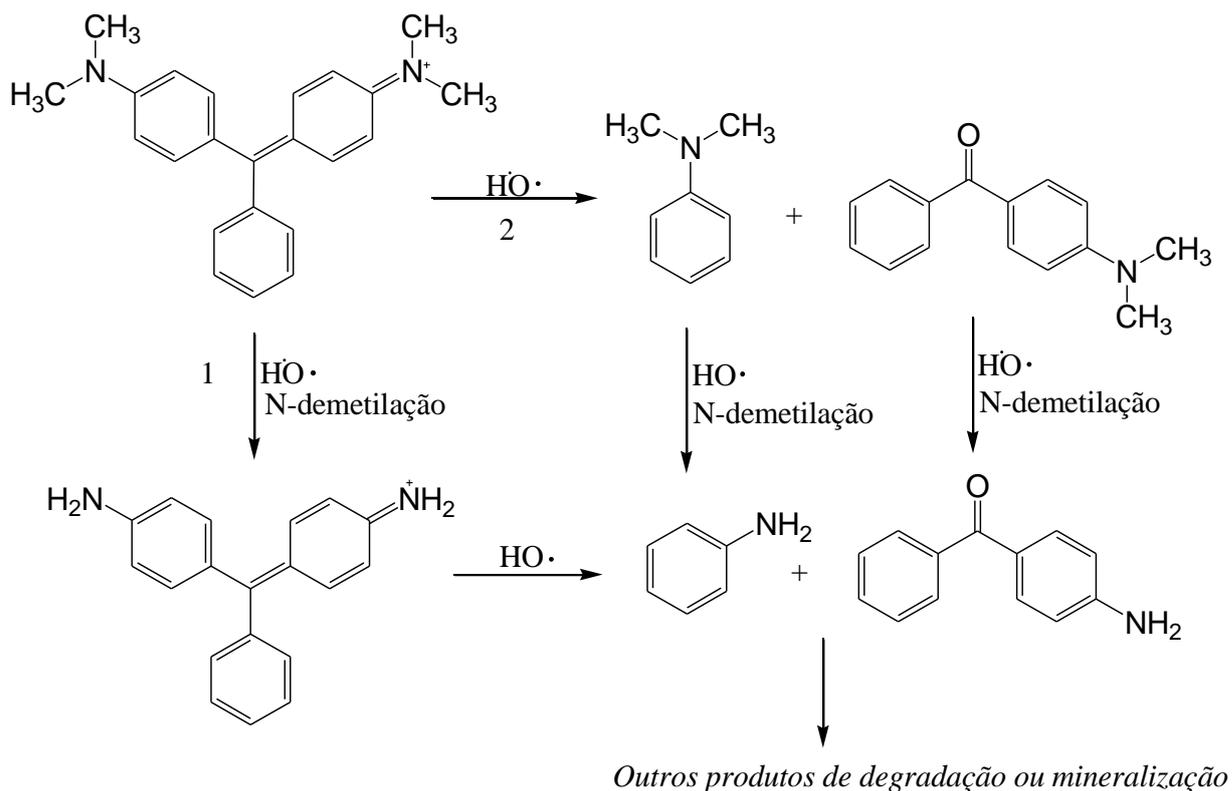


Figura 23 – Possíveis subprodutos gerados na fotodegradação do verde de malaquita. 1: N-demetilação, seguida de quebra de ligação no átomo de carbono central; 2: quebra de ligação do átomo de carbono central, seguida de N-demetilação

Além do ganho estético relacionado a descoloração da solução do corante verde de malaquita, é necessário reiterar que o corante verde de malaquita é considerado um contaminante tóxico em função de suas propriedades carcinogênicas, mutagênicas, teratogênicas e por ser potencialmente danoso ao sistema respiratório (SRIVASTAVA, 2004). Entretanto, ao verificar-se remoção de 100% da cor, a quebra de ligações químicas, conduzindo a degradação da molécula original e a redução da quantidade de matéria orgânica (indicada pela remoção de DQO e COT), é possível que os subprodutos formados sejam menos tóxicos e de melhor biodegradabilidade que o corante, o que motivou a execução dos testes de toxicidade.

### 3.2.6 Ensaios Ecotoxicológicos

O teste de toxicidade empregando sementes de alface (*L. sativa*) é um ensaio de toxicidade aguda frequentemente utilizado para avaliar os efeitos fitotóxicos de soluções fotodegradadas, bem como das soluções originais dos contaminantes, sobre a germinação e desenvolvimento da planta durante as 120 primeiras horas de germinação e crescimento. É inte-

ressante ressaltar que o método permite avaliar o efeito tóxico de compostos solúveis a um nível de concentração baixo, o qual pode em alguns casos não inibir a germinação da semente, mas pode retardar o desenvolvimento do vegetal. Desta forma, ao mensurar a inibição de crescimento é possível obter um indicador muito sensível para avaliação dos efeitos biológicos do contaminante em plantas (PINTO, 2013; SOBRERO & RONCO, 2004).

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos em uma das amostras e em uma das placas da solução controle:

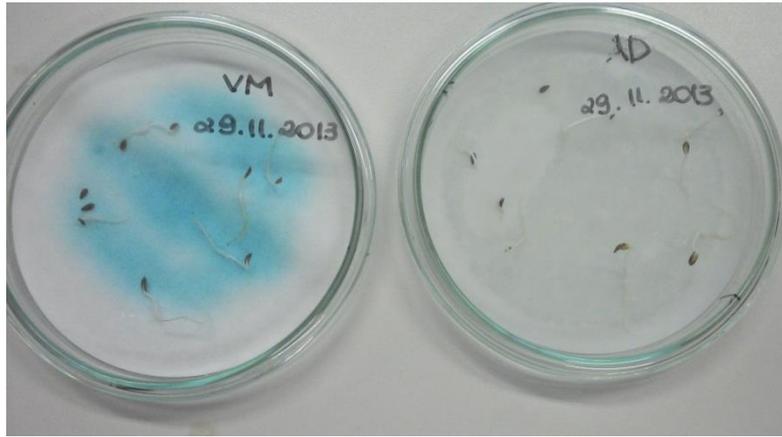


Figura 24 - Germinação de sementes de *L. sativa* em uma das placas de amostra (VM) e em uma das placas de água destilada (AD)

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos para a solução de índigo de carmina antes e após a fotodegradação com os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio.

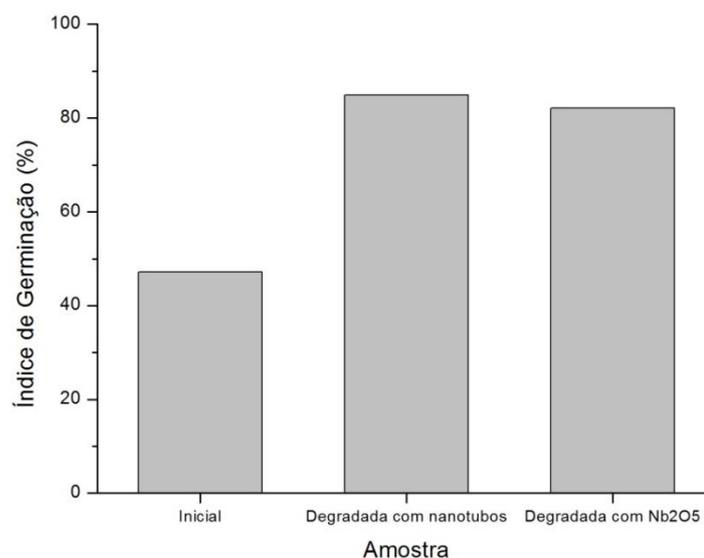


Figura 25 – Índice de germinação das sementes de *L. sativa*, na presença de índigo de carmina ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e das soluções fotodegradadas

A solução bruta de índigo de carmina ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) apresentou índice de germinação médio de apenas 47,11% em relação a solução de água destilada, o que evidencia o efeito adverso da presença deste contaminante sobre o desenvolvimento do vegetal.

Contudo, após a fotodegradação, o índice de germinação foi elevado para 84,95% (para a solução fotodegradada com nanotubos de titânio) e 82,07% (para a solução fotodegradada com pentóxido de nióbio), o que fortalece as evidências de elevada mineralização do corante.

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos para o corante verde de malaquita antes e após a fotodegradação:

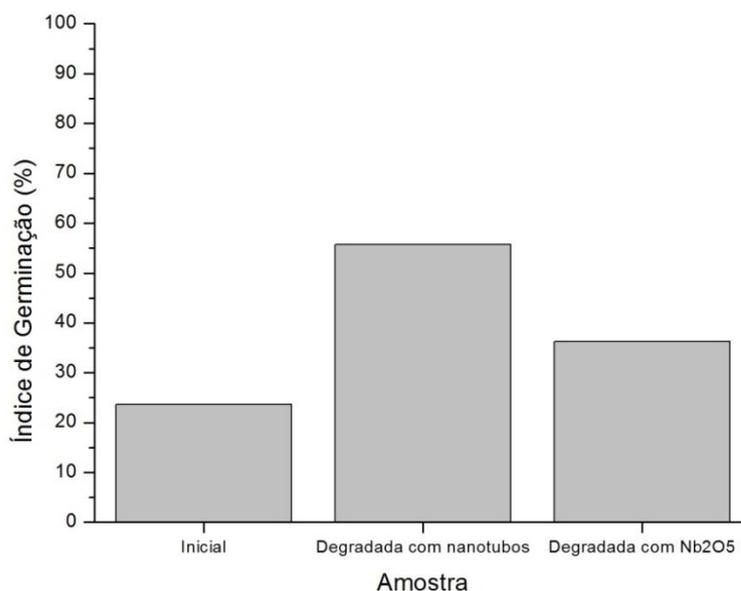


Figura 26 – Índice de germinação das sementes de *L. sativa*, na presença de verde de malaquita ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) e das soluções fotodegradadas

O reduzido IG observado para a solução inicial de verde de malaquita (23,68%) demonstra que a presença do corante em água, na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , compromete o desenvolvimento do vegetal. Após a degradação fotocatalítica, foi observado o aumento do IG para ambos os catalisadores. A solução fotodegradada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou IG de 36,31%, enquanto para a fotodegradação com nanotubos de titânio o IG registrado foi de 55,74%.

Embora as análises de COT mostrem que as concentrações de matéria orgânica em solução após a fotodegradação são similares para os nanotubos de titânio e para o pentóxido de nióbio (13,98% de redução para o pentóxido de nióbio e 15,05% de redução para os nanotubos de titânio), a expressiva diferença entre os valores de IG e entre os valores de remoção

de cor para a fotodegradação com nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio reiteram as evidências de que os catalisadores conduzem a formação de subprodutos diferentes, visto que os nanotubos de titânio promovem a total remoção de cor da solução, enquanto o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  promove apenas uma redução parcial da coloração original. Ou seja, além do ganho estético relacionado a total remoção de cor, a utilização de nanotubos de titânio reduz de forma mais expressiva a ecotoxicidade da solução original.

### 3.2.7 Reutilização dos catalisadores

Visando explorar propriedades como a insolubilidade e rápida deposição em meio aquoso dos nanotubos de titânio e do pentóxido de nióbio, foram realizados experimentos de reutilização sucessiva destes semicondutores. Analisando a Figura 27, pode-se verificar que mesmo após os dez ciclos reacionais os catalisadores mantiveram uma atividade fotocatalítica superior a 80% da atividade inicial, precisamente 93,2% para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 88,2% para os nanotubos de titânio, na fotodegradação do corante índigo de carmina.

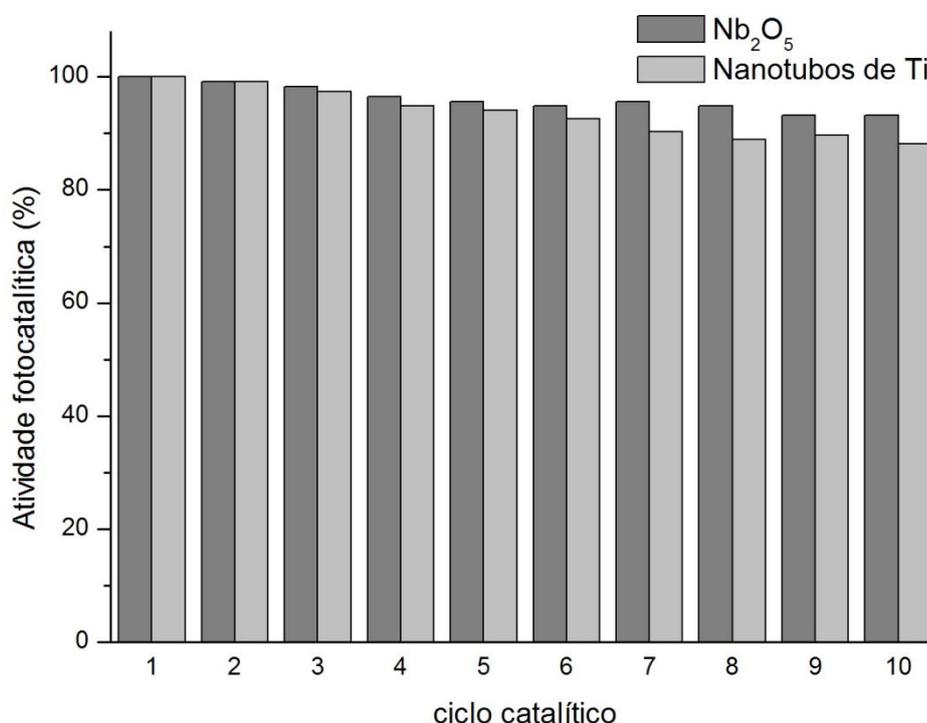


Figura 27 – Atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em função da sua reutilização – Solução degradada: Índigo de Carmina ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , 30 min.)

A Figura 28 apresenta graficamente a atividade fotocatalítica dos catalisadores na degradação do verde de malaquita. Nota-se que para a fotodegradação deste corante, ambos os catalisadores apresentaram comportamento semelhante ao verificado na degradação do índigo de carmina, conservando também mais de 80% de atividade após dez ciclos fotocatalíticos, precisamente 84,5% para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 80,6% para os nanotubos de titânio.

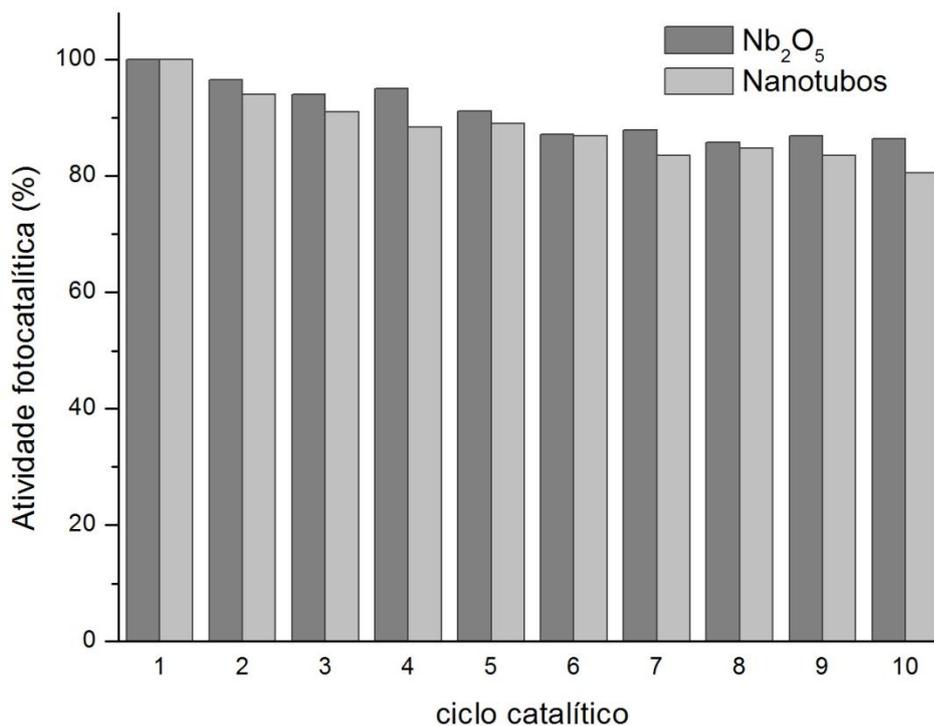


Figura 28 - Atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em função da sua reutilização – Solução degradada: Verde de malaquita ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , 30 min.)

Este resultado demonstra que a utilização do pentóxido de nióbio ou dos nanotubos de titânio podem ser opções mais sustentáveis que os catalisadores convencionais, uma vez que alguns dos catalisadores tradicionalmente utilizados em fotocatalise heterogênea, como o  $\text{TiO}_2$ , conservam menos de 10% de sua atividade inicial após dez ciclos catalíticos em experimentos muito similares ao realizado neste trabalho, sendo então rapidamente inativados e tornando-se um rejeito (COSTA et al., 2009; PRADO et al., 2008).

É importante destacar que nos estudos comparativos de reutilização dos catalisadores realizados neste trabalho o pentóxido de nióbio apresentou resultados ligeiramente melhores que os nanotubos de titânio, não obstante a baixa atividade na degradação do verde de malaquita. Considerando que o pentóxido de nióbio não necessita do tratamento envolvido para obtenção dos nanotubos de titânio, o qual requer o consumo de soluções fortemente básicas e,

posteriormente, fortemente ácidas, e considerando também que o Estado de Goiás detém grande parte das reservas mundiais de nióbio, a opção pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser uma opção mais promissora e sustentável, nos casos em que este semicondutor apresentar cinética de fotodegradação favorável.

O que se observou neste estudo de reciclagem, portanto, foi a adequada aplicação do 9º princípio da química verde, com o catalisador destacando-se por sua prolongada vida útil, podendo ser recuperado e reutilizado em vários ciclos de fotodegradação.

#### 4 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho a síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio foi realizada e se mostrou uma maneira simples de obtenção deste catalisador. A microscopia eletrônica de varredura caracterizou a disposição dos nanotubos de forma aleatório, característica típica do método hidrotermal de obtenção destas nanoestruturas.

O foto-reator demonstrou boa eficiência operacional para estudos de fotodegradação de corantes, sendo capaz inclusive de manter a temperatura em níveis satisfatórios, ou seja, não foram registradas expressivas variações das temperaturas avaliadas em relação a temperatura ambiente.

A adaptação de diferentes lâmpadas comerciais de uma mesma potência levou a obtenção de resultados reprodutíveis na degradação de soluções de índigo de carmina, evidenciando que a marca da lâmpada não exerce influência na eficiência do método.

Nos ensaios realizados com o objetivo de avaliar a cinética das reações de fotodegradação de índigo de carmina e verde de malaquita empregando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio, os melhores resultados foram obtidos com 300 mg de catalisador em solução e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W, embora o significativo aumento da concentração dos catalisadores provoque apenas um ligeiro ganho em cinética de reação. Ficou evidenciado também se tratar de cinéticas de reação de pseudoprimeira ordem, visto que a relação  $\ln(C_0/C)$  em função do tempo apresenta linearidade satisfatória.

Para as soluções de índigo de carmina, foi verificado que os semicondutores estudados apresentaram eficiência similar, removendo mais de 80% da cor, DQO e COT, no mesmo período de tempo, em um processo cuja a velocidade de reação é dependente do pH da solução, demonstrando que ambos os catalisadores são opções eficientes para mineralizar este contaminante.

Porém, nos ensaios realizados com a solução de verde de malaquita, foi verificado que os nanotubos de titânio removem a cor da solução rapidamente, enquanto o pentóxido de nióbio demonstrou atividade limitada (provavelmente pela baixa afinidade do corante com os sítios ativos do catalisador), também em um processo pH dependente. Contudo, para ambos os catalisadores, a mineralização do verde de malaquita foi baixa, mesmo na solução 100% fotodegradada com nanotubos de titânio.

Os ensaios de toxicidade da solução demonstraram que os corantes, sobretudo o verde de malaquita, comprometem o desenvolvimento do vegetal estudado. Contudo, o trata-

mento fotocatalítico das soluções destes corantes conduziram a redução dos níveis de toxicidade.

Os catalisadores apresentaram boa estabilidade em meio aquoso, apresentando mais de 85% de atividade após dez ciclos fotocatalíticos, reduzindo assim a geração de rejeitos, ou seja, catalisadores inativos, evidenciando que a utilização de catalisadores alternativos e com *bandgap* adequado para degradações fotocatalíticas representam um expressivo ganho em sustentabilidade deste tipo de tecnologia.

Merece destaque a utilização do pentóxido de nióbio nos casos em que este catalisador apresenta boa atividade fotocatalítica, visto que se trata de um semicondutor naturalmente disponível no Estado de Goiás e por dispensar o tratamento empregado na obtenção dos nanotubos de titânio, o qual conduz a geração de efluentes.

## REFERÊNCIAS

- AKPAN, U.G.; HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 170, 2009.
- BARKA, N. et al. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 2008.
- BERBERIDOU, C. et al. Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, 2007.
- BERGAMINI, R.B.M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UERJ, Rio de Janeiro, 2007.
- BOLZON, L.B. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como Fotocatalisador para a degradação de Índigo de Carmina**. 2007, 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BRITES, F.F. et al. Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Effluents Using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO: Photocatalytic Degradation of Textile Dye. **Top Catal**, v. 54, 2011.
- CARNEIRO, P.A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, 2010.
- CARVALHO, T.E.M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.
- CAVALCANTE, J.E.W.A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Ed. Cavalcante, 2009.
- CERVANTES, T.N.M.; ZAIA, D.A.M.; SANTANA, H. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Quim.Nova**, v. 32, n. 9, 2009.
- CHEN, C.C. et al. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, 2007.
- CHONG, M.N., et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, 2010.
- CISNEROS, R.L. et al. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, 2002.
- COSTA, L.L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

- COSTA, L.L.; PRADO, A.G.S. TiO<sub>2</sub> nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, 2009.
- CULP, S.J.; BELAND, F.A. Malachite Green: A Toxicological Review. **J. Am. Coll. Toxicol**, vol. 15, n. 3, 1996.
- FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bio-source Technology**, v. 79, 2001.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 7, 1972.
- GARCIA, J.C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO<sub>2</sub>**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2006.
- GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, 2008.
- GE, S. et al. First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. **J. Mater. Chem.**, v. 20, 2010.
- GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. in Env. Res.**, v. 8, 2004.
- IKEHATA, K. et al. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater, Ozone: Science & Engineering. **The Journal of the International Ozone Association**, v. 30, n.1, 2008.
- KERN, D.I. **Avaliação da eficiência da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar, por meio de ensaios ecotoxicológicos e genotóxicos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P.P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, 2002.
- KUO, C.Y. Preventive dye-degradation mechanisms using UV/TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes process. **Journal of Hazardous Materials**, n. 163, 2009.
- KUVAREGA, A.T. et al. Nitrogen/Palladium-Codoped TiO<sub>2</sub> for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, 2011.
- LEAL, P.V.B. et al. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **J. Biotec. Biodivers.** v. 3, n.4, 2012.
- LENARDÃO, E.J. et al. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, 2003.

LU, L. et al. Aggregation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Recyclable Catalyst for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 3, 2010.

MACAK, J.M. et al. Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts. **Small**, v. 3, n. 2, 2007.

MACHADO, T.C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRS, Porto Alegre, 2011.

MÉNDEZ-HERNÁNDEZ, et al. Detoxification and mineralization of Acid Blue 74: study of an alternative secondary treatment to improve the enzymatic decolourization. **World J Microbiol Biotechnol**, v. 29, 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio.** 2010, Brasília. 49 p.

MITTAL, A. et al. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, B137, 2006.

MORAES, L.A.R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MORAES, S.L.M.; JORDÃO, B.Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev Saúde Pública**, v. 36, n. 3, 2002.

MOURÃO, H.A.J.L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quím. Nova**, v. 32, n. 8, 2009.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, v. 21, n. 1, 1997.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, 2011.

O'NEIL, C. et al. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 74, 1999.

OU, H.H.; LO, S.L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, 2007.

PALMISANO, G. et al. Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis. **Chem. Commun.**, v. 46, 2010.

PARAMASIVAM, I. A. Review of Photocatalysis using Self-organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, v. 8, n.20, 2012.

PELEGRINI, N.N.B. Fotocatálise de percolado de aterro sanitário tratado por filtração lenta. Tese (doutorado em Engenharia Agrícola). UNICAMP, Campinas, 2008.

PINTO, L.K.A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: Fotólise vs. fotocatalise Heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV)**. Dissertação (Mestrado em Química). USP, São Carlos, 2013.

POYATOS, J.M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, 2010.

PRADO, A.G.S. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, 2008.

RIGONI, R.I. **Degradação de Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo Utilizando Fotocatálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). URI, Erechim, 2006.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77, 2001.

SALGADO, B.C.B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fentone foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Eng. Sanit. Ambient.**, v.14, n.1, 2009.

SAUER, T. **Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFSC, Florianópolis, 2002.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS DE GOIÁS. **Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Goiás**. 2013, Goiânia. 31 p.

SOBRERO, C. M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: MORALES, G. C. (Ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. IDRC, México, 2004.

SRIVASTAVA, S., SINHA, R., ROY, D. Toxicological effects of malachite green. **Aquatic Toxicology**, v. 66, 2004.

STAMMATI, A. et al. Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines. **Toxicology in Vitro**, vol. 19, n. 7, 2005.

SCHWARZENBACH, R.P. et al. Global Water Pollution and Human Health. **Annu. Rev. Environ. Resour.**, n. 35, 2010.

THIRUVENKATACHARI, R. et al. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 25, n. 1, 2008.

UMBUZEIRO, et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**, v. 60, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Ed UFMG, 2ª edição, 1996.

XU, S. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO<sub>2</sub> nanotube. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 379, 2011.

ZHANG, L.L.Y. et al. Aggregation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Recyclable Catalyst for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **Environmental Engineering Science**, v. 27, N. 3, 2010

ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, 2012.

ZHU, J, et al. Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. **J Nanopart Res**, n. 10, 2008.

## RESUMO DO CURRÍCULO LATTES

Endereço para acesso: <http://lattes.cnpq.br/7342275365029894>

Graduado em Química Agroindustrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG - 2010), em Farmácia pela Universidade Federal de Goiás (UFG - 2011) e especialista em Gestão e Química do Meio Ambiente (UFG - 2013). Atualmente é mestrando em Tecnologia de Processos Sustentáveis no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (Área de Concentração: Sistemas de produção limpa; Linha de Pesquisa: Tecnologia de redução e gerenciamento de resíduos) e é Analista Ambiental da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos de Goiás (SEMARH - GO) desde março de 2011, atuando na área de licenciamento ambiental de atividades potencialmente poluidoras. Possui experiência nas seguintes áreas: Licenciamento ambiental, controle de poluição ambiental, resíduos sólidos, fotocatalise heterogênea, eletroquímica e eletroanalítica.