

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ITHIARA DALPONTE

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TARTRAZINA COM TiO_2 IMOBILIZADO EM
ESFERAS DE ALGINATO

CURITIBA
2015

ITHIARA DALPONTE

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TARTRAZINA COM TiO₂ IMOBILIZADO EM
ESFERAS DE ALGINATO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Profa. Dr^a. Regina Weinschutz
Coorientadores: Profa. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge
Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias

CURITIBA

2015

Dalponde, Ithiara

Degradação fotocatalítica de tartrazina com TIO_2
imobilizado em esferas de alginato / Ithiara Dalponde. –
Curitiba, 2015.

96 f. : il. tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná,
Setor de Tecnologia em parceria com a Universidade de
Stuttgart e o Sistema Nacional de Aprendizagem Industrial do
Paraná. Programa de Mestrado Profissional em Meio
Ambiente Urbano e Industrial, 2015

Orientadora: Regina Weinschutz

Coorientadores: Regina Maria Matos Jorge, Álvaro Luiz
Mathias

Bibliografia: p. 84-95

1. Fotocatalise. 2. Alginato. 3. . . I. Jorge, Regina Maria
Matos. II. Mathias, Álvaro Luiz. III. Título.


CDD 615.32

TERMO DE APROVAÇÃO

ITHIARA DALPONTE

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TARTRAZINA COM TIO₂ IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO


Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI/PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:



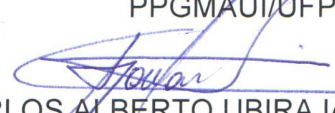
Prof^a. Dr^a. REGINA WEINSCHUTZ
PPGMAUI/UFPR



Prof^a. Dr^a. REGINA MARIA MATOS JORGE
PPGMAUI/UFPR



Prof. Dr. ALVARO LUIZ MATHIAS
PPGMAUI/UFPR



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO UBIRAJARA GONTARSKI
PPGMAUI/UFPR



Prof. Dr. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE
UEM/DEQ



Prof^a. Dra. MÔNICA BEATRIZ KOLICHESKI
Coordenador em exercício do TC/PPGMAUI-UFPR

Curitiba, 01 de setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe, por estar sempre me incentivando e me motivando para a finalização deste trabalho, pelas orações e apoio.

Ao meu noivo, pelo companheirismo e paciência.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Regina Weinschutz, pelo acompanhamento, orientação e amizade.

Aos coorientadores Prof^a. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge e Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias pelo apoio e dedicação.

A Prof^a. Dr^a. Thirzá Dantas e à sua aluna Cristina Torres pelo empréstimo do aparelho fotolorímetro, sem ele não seria possível realizar as análises.

Às amigas Carolina Rossatto e Barbara Smidarle, que viveram e compartilharam todos os momentos deste curso; pelo apoio, amizade, carinho e atenção.

À mestranda Sarah Estevam Dias e à MSc. Regina Cruz pela ajuda nas análises.

Aos professores envolvidos que se empenharam para que o Curso Internacional na Alemanha se realizasse.

Ao DAAD pela bolsa concedida para a realização do Curso de Extensão.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar,
mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

A poluição ambiental é uma questão bastante discutida na atualidade e é um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna. Existe hoje a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e a eliminação de compostos recalcitrantes. A fotocatalise heterogênea via combinação de dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV têm recebido um crescente destaque por ser um processo oxidativo avançado muito promissor na degradação completa de compostos orgânicos. Devido às limitações do uso em suspensões do semicondutor TiO_2 , este trabalho tem por objetivo avaliar a potencialidade da fotocatalise heterogênea usando o TiO_2 imobilizado em esferas de alginato para a degradação do corante amarelo tartrazina. A fotocatalise heterogênea com catalisador em suspensão foi realizada sob ação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W e a análise de degradação utilizando dados de absorbância lidos em um fotocolorímetro, a fim de se obter a melhor condição de degradação. Os parâmetros analisados estatisticamente foram: a concentração de corante, a concentração de catalisador e o pH. Estudos preliminares apontaram que os parâmetros reacionais que apresentaram maiores percentuais de degradação, na faixa de 97%, foram: concentração de corante de $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ com pH 5,0 e 9,0, e concentração de TiO_2 de 0,1 e 0,2 g.L^{-1} . As esferas com dióxido de titânio imobilizado na matriz polimérica de alginato foram confeccionadas com o teor de TiO_2 determinado por termogravimetria (TG) e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imobilização do TiO_2 se mostrou uma técnica bastante simples e reprodutível, a superfície das esferas apresentou distribuição homogênea de sítios catalíticos indicando que o procedimento foi adequado. Os ensaios de degradação do corante usando as esferas confeccionadas atingiram 27% de eficiência. Apesar da baixa da eficiência, o processo ainda pode ser considerado economicamente viável, pois, a separação das esferas com catalisador imobilizado é mais simples do que quando as partículas de catalisador são usadas em suspensão.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea. Alginato de cálcio. Imobilização do TiO_2 . Corante azo.

ABSTRACT

Environmental pollution is an issue quite discussed today and is one of the biggest problems faced by the modern society. There is today the need of development of new wastewater treatment processes that ensure a low level of contaminants and the removal of recalcitrant compounds. The heterogeneous photocatalysis with the combination of titanium dioxide (TiO_2) and UV radiation have received an increasing attention, because they are a very promising advanced oxidation process in the complete degradation of organic compounds. Due to the limitations of using the semiconductor in suspensions, the objective of this work is to evaluate the potential of heterogeneous photocatalysis using TiO_2 immobilized in alginate beads for the degradation of tartrazine yellow dye. The heterogeneous photocatalysis with TiO_2 slurry was performed under the action of a high-pressure mercury vapor lamp of 125 W and the degradation performance was investigated with the absorbance supplied by a photocolormeter, in order to obtain the best condition for degradation. The process parameters studied were the dye concentration, the catalyst concentration and the pH. Preliminary studies revealed that the reaction parameters have the optimum conditions with dye concentration of $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$, at pH 5.0 and 9.0, and TiO_2 concentration of 0.1 to 0.2 g.L^{-1} . Alginate beads with immobilized titanium dioxide were prepared and the catalyst was quantified by thermogravimetric analysis (TG) and characterized by scanning electron microscopy (SEM). The immobilization of TiO_2 has performed as a very simple and reproducible technique, the beads surface presented a homogeneous distribution of catalytic sites indicating that the procedure was adequate. The dye degradation using the alginate beads reached 27% of efficiency. Despite the low efficiency on the process, the use of alginate beads may still be economically viable for large scale processes because the separation is simpler than when the catalyst particles in suspension are used.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Calcium alginate. TiO_2 immobilization. Azo dye.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DA TARTRAZINA	18
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	25
FIGURA 3 - MONÔMEROS DO ALGINATO (M E G) E EXEMPLO DE CONFORMAÇÃO DE CADEIA MONOMÉRICA	38
FIGURA 4 - INTERAÇÃO QUÍMICA DOS ÍONS CÁLCIO COM A ESTRUTURA DO ALGINATO	40
FIGURA 5 - APARATO EXPERIMENTAL.....	42
FIGURA 6- ESFERAS DE ALGINATO. A: GOTEJAMENTO A 20 CM DE ALTURA. B: GOTEJAMENTO A 30 CM DE ALTURA.....	48
FIGURA 7 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	49
FIGURA 8 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (DTG) (A) ALGINATO E (B) ALGINATO/TIO ₂	50
FIGURA 9 - MICROGRAFIAS DAS ESFERAS SECAS DE ALGINATO (15 KV) COM TIO ₂ COM AUMENTO DE 50X (A), DE 500X (B) E 2000X (C).....	52
FIGURA 10 - MICROGRAMA PARA ANÁLISE DE DOIS PONTOS (<i>SPOTS</i>) NA SUPERFÍCIE DA ESFERA (2000X).....	53
FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO PONTO 1 (<i>EDS SPOT 1</i>).....	53
FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR NO PONTO 2 (<i>EDS SPOT 2</i>).....	53
FIGURA 13 - UMIDADE SORVIDA NA REIDRATAÇÃO E PERDIDA NA SECAGEM	54
FIGURA 14 – HISTERESE PARA ESFERAS DE ALGINATO	55
FIGURA 15 - DEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA E REMOÇÃO DE COT COM TIO ₂ EM SUSPENSÃO.....	56
FIGURA 16- CROMATOGRAMA CG-MS PRODUTOS DA FOTOCATÁLISE	57
FIGURA 17 - PRODUTOS IDENTIFICADOS NA FOTOCATÁLISE.....	57
FIGURA 18 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	58

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³ PARA OS VALORES DE RESPOSTA MÉDIOS EM TERMOS DE % DE DEGRADAÇÃO APÓS 160 MINUTOS	59
FIGURA 20 - PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO PARA [CO]=20 MMOL/L (CONDIÇÃO DILUÍDA)	60
FIGURA 21 - PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO PARA [CO]=200 MMOL/L (CONDIÇÃO CONCENTRADA)	61
FIGURA 22- GRAFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS APÓS 160 MINUTOS.....	62
FIGURA 23 - INTERFERENCIA DO CORANTE E DAS PARTÍCULAS DO TIO ₂ NA INCIDENCIA DA RADIAÇÃO UV	62
FIGURA 24 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS E SIGNIFICATIVOS PARA 160 MINUTOS.....	63
FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA 160 MINUTOS DE DEGRADAÇÃO PARA C _{TIO₂} NOS NÍVEIS -1 (A) E +1 (B).	64
FIGURA 26 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS VS. VALORES AJUSTADOS (160 MINUTOS)	65
FIGURA 27 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA 40 MINUTOS DE REAÇÃO.....	67
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS VS. AJUSTADOS (40 MINUTOS)	68
FIGURA 29 - AVALIAÇÃO DOS AGENTES ENVOLVIDOS NA DEGRADAÇÃO	71
FIGURA 30- DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO ESFERAS DE ALGINATO COM TIO ₂ IMOBILIZADO.....	73
FIGURA 31 - CONCENTRAÇÃO DE CORANTE AO LONGO DO TEMPO – EXPERIMENTO 2	76
FIGURA 32 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD – EXPERIMENTO 2	77
FIGURA 33 - AJUSTE DO MODELO DE REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM COM TIO ₂ IMOBILIZADO.....	79
FIGURA 34 - CURVA PADRÃO DO FOTOCOLORÍMETRO	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VALORES REAIS DAS VARIÁVEIS AVALIADAS EM CADA NÍVEL DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	46
TABELA 2 - DIÂMETROS MÉDIOS DAS ESFERAS ANTES E DEPOIS DA SECAGEM	48
TABELA 3 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COMPLETO COM OS VALORES E RESPECTVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE DEGRADAÇÃO PARA 160 MINUTOS.	59
TABELA 4 - VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS E VALORES AJUSTADOS PELO MODELO.....	65
TABELA 5 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COM OS VALORES E RESPECTVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE DEGRADAÇÃO PARA 40 MINUTOS.....	66
TABELA 6 - VALORES OBSERVADOS E AJUSTADOS PELO MODELO.....	68
TABELA 7 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COM OS VALORES E RESPECTVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS DEGRADADAS.....	69
TABELA 8 - VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	75
TABELA 9 - CONSTANTES DA TAXA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA OS ENSAIOS COM TiO_2 EM SUSPENSÃO	77
TABELA 10 - CONSTANTES DA TAXA DE SEGUNDA ORDEM PARA O SISTEMA IMOBILIZADO	78

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
C.I.	<i>Color Index</i>
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COT ₀	Carbono Orgânico Total inicial
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Detector</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FDA	<i>Food and Drugs Administration</i>
FD&C	<i>Food, Drugs and Cosmetic Dyes</i>
GEPEC	Gerencia de Medicamentos Novos, Pesquisa e Ensaios Clínicos
INS	Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PR)
UV	Ultravioleta

LISTA DE SIMBOLOS

A	absorbância
A_0	absorbância no tempo inicial
C	concentração
C_0	concentração no tempo inicial
C_{TiO_2}	concentração de TiO_2 em g/L
e^-	elétron
eV	elétron-Volt
h^+	lacuna
$h\nu$	energia associada a um fóton
k	constante da taxa de reação
k'	constante de pseudo-primeira ordem
K	constante de adsorção
pH_{pzc}	pH no ponto de carga zero
TiO_2	dióxido de titânio
[Co]	concentração de corante em $\mu\text{mol/L}$
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.2 Objetivos Específicos	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 CORANTES ALIMENTÍCIOS	16
2.1.1 Corante Amarelo Tartrazina	17
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE COR	19
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	21
2.3.1 Fotocatálise	22
2.3.2 Fotocatalisador	24
2.3.3 Fotocatálise Heterogênea com o TiO_2	25
2.3.4 Mecanismo cinético da fotocatálise	27
2.3.5 Efeito dos parâmetros operacionais	29
2.3.5.1 Concentração inicial do corante	29
2.3.5.2 Forma cristalina, propriedades e concentração do catalisador	31
2.3.5.3 pH	32
2.3.5.4 Temperatura	33
2.3.5.5 Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação	35
2.3.5.6 Forma do Reator	35
2.3.6 Fotocatálise heterogênea com catalisador imobilizado	36
2.3.7 Imobilização em Alginato de sódio	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 REAGENTES	41
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	41
3.3 OBTENÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO	42
3.4 IMOBILIZAÇÃO DO TiO_2 EM ESFERAS DE ALGINATO	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS	43
3.5.1 Análise Termogravimétrica	43
3.5.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44

3.5.3 Investigação da reidratação das esferas	44
3.6 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO SEM IMOBILIZAÇÃO.....	45
3.7 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM IMOBILIZAÇÃO	46
3.8 ESTUDO CINÉTICO	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 OBTENÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS	49
4.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE COM CATALISADOR EM SUSPENSÃO	55
4.3.3 Definição do tempo de degradação.....	58
4.3.4 Avaliação da degradação para 160 minutos	59
4.3.3 Avaliação da degradação para 40 minutos	66
4.3.4 Avaliação da degradação em molécula por volume ao longo do tempo	68
4.3.5 Avaliação da ação isolada da UV e do TiO ₂	70
4.4 DEGRADAÇÃO COM TiO ₂ IMOBILIZADO	71
4.4.1 Investigação da adsorção do corante nas esferas de alginato com TiO ₂	71
4.4.2 Ensaios de fotocatalise.....	72
4.5 ESTUDO CINÉTICO DA FOTOCATÁLISE	75
4.5.1 Identificação da ordem da reação com TiO ₂ em suspensão	76
4.5.2 Identificação da ordem da reação com TiO ₂ imobilizado.....	78
5 CONCLUSÃO	80
REFERENCIAS.....	82
ANEXO 1.....	94

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma questão bastante discutida na atualidade e está dentre os maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna. Isso é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, o desmedido crescimento populacional e o aumento da atividade industrial.

A ação antrópica aliada à ineficiência da legislação e à falta de consciência ambiental tem agravado a situação, elevando-a a dimensões catastróficas, podendo ser observadas por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al., 2002).

A crise mundial de abastecimento de água potável tem atraído grande atenção para reutilizar e reciclar os efluentes. No entanto, o esforço tem sido limitado pela presença de poluentes orgânicos recalcitrantes, que não podem ser eliminados pelos tratamentos de efluentes convencionais (IRAWATY, SOETEREDJO e AYUCITRA, 2014). Diante desse problema, novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes são cada vez mais necessários.

Diferentes tipos de corantes são usados pelas mais diversas indústrias e, como consequência do uso em larga escala, parte destes corantes é perdida durante os processos de fabricação, e frequentemente são responsáveis por ocasionar problemas ambientais (FREITAS, 2012). Mesmo em baixas concentrações, os corantes podem causar uma mudança expressiva na coloração de efluentes, diminuindo a transparência da água e impedindo a plena penetração da radiação solar, provocando graves alterações no ecossistema aquático e interferindo nos processos fotossintéticos dos corpos receptores (RIGONI, 2006).

Os processos comumente utilizados para tratamento de efluentes industriais são os biológicos, porém alguns corantes apresentam-se resistentes à degradação devido à complexidade da estrutura química, uma vez que normalmente são derivados de moléculas aromáticas. Esta estrutura mais complexa inibe o metabolismo de certos microrganismos (GUPTA et al., 2011).

Outro agravante é que os tratamentos convencionais apenas promovem a mudança de fase, não permitindo a completa eliminação dos contaminantes e, por conseguinte, não alcançam o grau de pureza requerido na legislação ambiental

(KUNZ et al., 2002; DANESHVAR et al., 2004; BERGAMINI et al., 2009; GUPTA et al., 2012). Diante desta circunstância, processos alternativos estão se destacando no meio científico e no meio comercial, dentre os quais se destacam os processos oxidativos avançados (POA).

Dentre os tratamentos para remoção de cor, o processo oxidativo avançado promissor na eliminação de compostos tóxicos é a fotocatalise heterogênea, que tem sido amplamente utilizada devido a vários fatores, dentre eles a sua alta eficiência (SIRTORI et al., 2012). Essa técnica envolve a combinação de radiação ultravioleta (UV) e o uso de fotocatalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2) na forma de pequenas partículas suspensas em solução.

O dióxido de titânio está muito próximo de ser um catalisador ideal para essas aplicações, pois apresenta muitas vantagens: não é tóxico, tem baixo custo, é abundante, é de simples obtenção e possui resistividade a processos fotocorrosivos (HARIKUMAR, JOSEPH e DHANYA, 2013; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). No processo da fotocatalise, o TiO_2 promove a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução na região UV-A ($\lambda = 320\text{-}400\text{ nm}$), pode ser utilizado em temperatura ambiente e permanece estável depois de repetidos ciclos catalíticos (MALATO et al., 2009; AL-DAWERY, 2013; MILLS e LEHUNTE, 1997).

O uso do TiO_2 em suspensão é limitado devido à dificuldade da sua separação, recuperação e reuso, tornando o processo demorado e dispendioso. Assim, esse problema pode ser contornado com a imobilização do catalisador em diferentes matrizes (GAYA e ABDULLAH, 2008; PAPAGEORGIOU et al., 2012; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015; SILVA, 2011). Estudos utilizando alginato, polímero natural de caráter adsortivo, têm-se mostrado muito promissores no que diz respeito à imobilização de catalisadores como o TiO_2 para aplicação da fotocatalise (COUTO, DOMÍNGUEZ e SANROMÁN, 2002; ALBARELLI, 2009; SIRTORI et al., 2012; ZHAO et al., 2014; MAHMOODI et al., 2006)

Neste contexto, este trabalho buscou contribuir com o desenvolvimento dos processos fotocatalíticos usando o TiO_2 e investigou os parâmetros importantes para degradar um corante muito usado na indústria alimentícia. Em busca de otimizar o processo e eliminar a etapa de separação do catalisador disperso no efluente, a imobilização do TiO_2 foi realizada e sua eficiência avaliada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a potencialidade da fotocatalise heterogênea utilizando como catalisador, o dióxido de titânio (TiO_2) imobilizado em esferas de alginato para degradação do corante alimentício amarelo tartrazina.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar os parâmetros que influenciam a fotocatalise heterogênea com catalisador em suspensão;
- Obter as esferas de alginato de cálcio;
- Obter as esferas de alginato com TiO_2 imobilizado;
- Caracterizar as esferas com TiO_2 imobilizado;
- Comparar a eficiência da degradação com TiO_2 em suspensão e com TiO_2 imobilizado nas esferas confeccionadas;
- Realizar o estudo cinético para a degradação com catalisador em suspensão e imobilizado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORANTES ALIMENTÍCIOS

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde em sua Resolução Nº 44, de 1977, define corante como substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento e bebida.

Os corantes artificiais são aditivos alimentares utilizados pelas indústrias com a finalidade de aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto pelo consumidor (RIGONI, 2006). Muitas vezes o alimento industrializado não apresenta cor original ou a sua cor é alterada durante o processamento e/ou estocagem, por isso o uso dos corantes realça a coloração perdida, torna o produto uniforme e mais atrativo ao consumidor (GODOY e PRADO, 2004). A coloração é a primeira qualidade sensorial pelo qual os alimentos são julgados e, portanto, amplamente utilizada na indústria alimentícia para atender as expectativas dos consumidores, que usualmente associam cor ao sabor, cheiro ou qualidade do produto (KAPOR et al., 2001). Portanto, o uso de corantes como aditivos alimentícios tem sido altamente explorado e conseqüentemente, tem também aumentado a preocupação quanto aos riscos toxicológicos desses produtos e/ou seus metabólitos no organismo humano bem como sua interferência nos corpos d'água quando lançados através dos efluentes dessa indústria.

Os corantes orgânicos sintéticos foram gradativamente substituindo os corantes naturais, por apresentarem menor custo de produção, maior poder de coloração e maior estabilidade garantindo, assim, a uniformidade dos alimentos produzidos em grande escala (KUNZ et al., 2002). Porém esta tendência vem perdendo força, uma vez que o número de corantes sintéticos permitidos nos países desenvolvidos tem diminuído a cada ano (CONSTANT et al., 2002).

Estima-se que 800.000 toneladas de corantes sintéticos são produzidas anualmente e cerca de 50% são corantes do tipo azo (GRELICK e HUBICKI, 2011). Os corantes azo ou azoicos que se caracterizam por apresentarem um ou mais

grupamentos –N=N– ligados a anéis aromáticos, têm sido amplamente utilizados na indústria alimentícia para intensificar a coloração. O Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, permite a utilização de corantes artificiais em quantidades controladas, devido à toxicidade destes aditivos nos alimentos (KAPOR et al., 2001).

Além da indústria alimentícia os corantes azos são extensamente utilizados em aplicações industriais de têxteis, papel, couro, aditivos, gasolina, cosméticos, e outras aplicações como na química analítica. Este subgrupo de corante é conhecido por não ser biodegradável em condições aeróbicas e por seu potencial para a formação de aminas aromáticas tóxicas, em condições anaeróbicas (BAUGHMAN, 1994). Diante da dificuldade em tratar o efluente contendo corante, torna-se um problema a sua utilização para o meio ambiente. Além da questão ambiental, é preocupante devido aos efeitos colaterais prejudiciais à saúde. As aminas aromáticas, benzidinas e outros intermediários produzidos durante o tratamento, após serem metabolizados pela microflora intestinal, apresentam efeitos mutagênicos e carcinogênicos (MOUTINHO, BERTGES e ASSIS, 2007; PINHEIRO, TOURAUD e THOMAS, 2004).

2.1.1 Corante Amarelo Tartrazina

A tartrazina é um corante ácido do tipo azo com grupo sulfônico em sua estrutura. Trata-se de uma molécula polar e por isso apresenta alta solubilidade em água. É utilizada na indústria alimentícia como corante para doces, balas, gomas, sucos, refrigerantes, sorvetes e mostardas; bem como na indústria farmacêutica e cosmética (sabonetes, colônias, xampu e creme dental) (MOUTINHO, BERTGES e ASSIS, 2007; KASHANIAN e ZEIDALLI, 2011).

Sintetizada a partir da tinta do alcatrão de carvão, a tartrazina com nomenclatura oficial (IUPAC) de sal trissódico 5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3-carboxilato (FIGURA 1) é também conhecida como Amarelo FD&C n.º 5 (C.I. 19140) e apresenta coloração amarelo alaranjada, inserida na classe dos monoazo aniônicos possuindo fórmula química: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$.

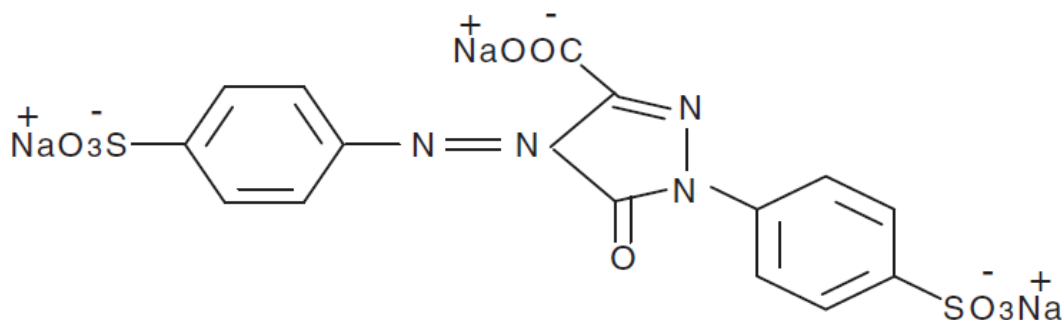


FIGURA 1 - ESTRUTURA DA TARTRAZINA
 FONTE: FREITAS (2012)

A tartrazina tem sido reportada como o aditivo alimentar, muito frequentemente, responsável por reações alérgicas, efeitos carcinogênicos e mutagênicos nos indivíduos que a ingerem (KASHANIAN e ZEIDALI, 2011; MPOUNTOUKAS et al., 2010). Estudos realizados nos Estados Unidos e na Europa desde a década de 70 demonstraram casos de reações alérgicas ao corante amarelo tartrazina (INS 102), como asma, bronquite, rinite, náusea, bronco espasmos, urticária, eczema e dor de cabeça (BRASIL, 2007).

Nos Estados Unidos o FDA (*Food and Drugs Administration*) exige que o corante tartrazina seja listado no rótulo de todos os produtos que o contenham, sejam eles medicamentos de uso oral e alimentos, de modo que os consumidores sensíveis possam evitá-lo (ESTADOS UNIDOS, 2014a, 2014b).

No Brasil, a ANVISA no ano de 2002 com base nas Notas Técnicas da Gerência de Medicamentos Novos, Pesquisa e Ensaio Clínicos (GEPEC) e do Programa de Validação de Processos de Registro de Medicamentos (Programa Z), publicou uma resolução (RDC Nº 340, de 13 de dezembro de 2002) determinando o uso da advertência em medicamentos contendo o corante tartrazina (Amarelo FD&C Nº. 5): *“Este produto contém o corante amarelo de tartrazina que pode causar reações de natureza alérgica, entre as quais asma brônquica, especialmente em pessoas alérgicas ao Ácido Acetil Salicílico”* (BRASIL, 2007).

Portanto, é importante que o efluente da indústria de alimentos contendo tartrazina seja tratado com tecnologia apropriada antes de ser lançado para o meio ambiente.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE COR

O descarte direto de efluentes com alto índice de coloração leva a alterações na qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, alterando as condições da biota aquática, diminuindo a transparência da água e a penetração da luz solar o que pode afetar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases, principalmente próximos às regiões de descarga (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005; GOSCIANSKA e PIETRZAK, 2015).

Os efluentes das indústrias alimentícias apresentam um forte potencial poluidor dos corpos d'água, resultante das grandes concentrações de matéria orgânica e da intensidade de coloração do efluente (SILVA et al., 2008).

Normalmente os corantes orgânicos são difíceis de degradar devido ao seu alto peso molecular e sua estrutura complexa (GOSCIANSKA e PIETRZAK, 2015).

A dificuldade na remoção de corantes sintéticos pelos sistemas de tratamento convencionais é bastante mencionada em diversos estudos na literatura (FORGACS et al., 2004; GOGATE e PANDIT, 2004; KUSIC et al., 2011), um caso aplicado com corantes sintéticos utilizando 18 corantes da classe azo resultou em que 11 destes passaram praticamente inalterados pelo sistema de lodo ativado, 4 foram adsorvidos pelo lodo ativado e somente 3 foram biodegradados (SHAUL et al., 1991).

Para a remoção de poluentes corados, as técnicas tradicionais de tratamentos físicos, tais como a adsorção em carvão ativado, a ultrafiltração, a osmose reversa, a coagulação com agentes químicos, resinas de troca iônica, etc., podem geralmente ser eficientes. Todavia, elas constituem técnicas não destrutivas, já que transferem os compostos orgânicos da água para outra fase, causando então uma poluição secundária. Conseqüentemente, é necessária a regeneração do material adsorvente e o pós tratamento dos resíduos sólidos, constituindo uma etapa cara ao processo (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Devido ao alto grau de aromáticos presentes nas moléculas de corantes e à alta estabilidade dos corantes modernos, os métodos de tratamento biológicos são ineficientes para a descoloração e degradação. Esta estrutura mais complexa inibe o metabolismo de certos microrganismos (PERALTA-ZAMORA et al., 1998; GUPTA et

al., 2011). Além disso, a maior parte dos corantes são adsorvidos pelo lodo e não são degradados (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Estas são as razões pelas quais os processos de oxidação avançada vem crescendo nessas últimas décadas. Eles são muito efetivos na destruição das estruturas cromóforas dos corantes, removendo assim a sua coloração no efluente, que é o principal fator indesejável para o processo de reuso do efluente (GUPTA et al., 2012; AL-DAWERY, 2013).

2.2.1 Legislação para Lançamento de Efluentes

Devido a vasta utilização de corantes sintéticos em processos industriais e a sua excelente solubilidade, eles são facilmente encontrados nos efluentes. Com o aumento na preocupação com a escassez e poluição de águas naturais, levou-se a necessidade de se estabelecer padrões para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

No Brasil o órgão que estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Este órgão determina que os efluentes provenientes de fontes antrópicas, somente poderão ser lançados nos corpos receptores de água após receberem tratamento apropriado, desde que atendam aos padrões e exigências dispostos na referida Resolução. No que refere a diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais relativas às condições e padrões de lançamento de efluentes, o Art. 2º da Resolução N° 357, de março de 2005 define o tratamento avançado como técnica para remoção ou inativação de constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características como cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica. Com relação à cor, dispõe-se que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo d' água. Segundo o artigo 28, §1, §2 e §3, entende-se que na ausência de padrões, podem ser utilizados os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado. Neste caso, para os corpos receptores de classe 2 e 3 (água doce), o padrão de cor é de 75 mg de Pt/L (cor verdadeira).

No Estado do Paraná, a Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA), junto ao Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), pela Resolução 70/2009, dispõe sobre o licenciamento ambiental e estabelece condições e critérios para as indústrias. Esta Resolução apresenta a diretriz a qual os projetos industriais de sistemas de controle de poluição ambiental devem atender para que fontes poluidoras sejam minimizadas ou mesmo eliminadas. Esta resolução dispõe também sobre as condições e padrões de lançamento do efluente de ETEs. Os artigos 9º e 10º da Resolução 001/2007 limitam a DBO₅ em até 90 mg/L e a DQO em até 225 mg/L para o lançamento de efluentes industriais.

A Lei federal nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país. Portanto, é crescente a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada. Os efluentes oriundos de processos de coloração, apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo, pois a qualidade requerida da água reutilizada é alta em termos de ausência de cor (SOUZA, 2006). Portanto, o processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) tem merecido grande destaque entre os processos de tratamento de efluentes por conta da eficiência de degradação de inúmeros compostos orgânicos até então não degradados pelos processos convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). São processos limpos e não seletivos, que transformam os poluentes recalcitrantes em moléculas biodegradáveis (HARIKUMAR, JOSEPH e DHANYA, 2013). Segundo Silva e Faria (2003), o desenvolvimento dos POAs utilizando a fotólise com ultravioleta (UV), capaz de degradar completamente uma extensa variedade de compostos perigosos e recalcitrantes, teve um forte impacto no progresso da tecnologia associada à fotoquímica.

Os processos oxidativos avançados são definidos como processos baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual é altamente oxidante (GAYA e ABDULLAH, 2008; FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000). Trata-se de uma espécie que tem alto potencial padrão de redução (WARDMANN, 1989), ou seja, elevado poder de oxidar e capaz de promover a total degradação de inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.

Devido à redução considerável do teor de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de níveis de toxicidade atingidos através do uso destes processos, as expectativas para obtenção de uma eficiente eliminação de poluentes orgânicos de difícil biodegradação tem se elevado (HASSEMER, 2006).

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos, constituindo uma fase separada dos reagentes e produtos, são chamados de processos heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos, e os radicais hidroxila são gerados com ou sem o uso de irradiação ultravioleta (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Dentre as diversas tecnologias avançadas de tratamento de efluentes, a remoção da cor e dos compostos orgânicos pela oxidação fotocatalítica tem recebido muita atenção atualmente e está surgindo como uma técnica de tratamento bastante efetiva (GUPTA et al., 2012; AL-DAWERY, 2013).

A seguir é apresentada uma breve descrição da fotocatalise, o princípio do processo bem como de sua aplicação ambiental e a influência de diversos parâmetros como pH, concentração de catalisador, temperatura e entre outros.

2.3.1 Fotocatálise

O termo fotocatalise vem da união de dois termos: “fotoquímica” e “catalise” e é definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador (FERREIRA, 2005). Por reação fotoquímica, entende-se qualquer tipo de reação química que foi provocada pela ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho

(HASSEMER, 2006). Catálise significa adicionar uma substância que tenha função de aumentar a velocidade da reação química, chamado de catalisador.

Processos de fotocatalise heterogênea envolvem a irradiação na região do UV-A, que tem comprimento de onda entre 320 e 400 nm ou a irradiação solar (SOUTSAS et al., 2010). Segundo YASMINA et al. (2014), a fotocatalise utilizando a energia solar vêm sendo bastante desenvolvida por ser uma fonte sem custo e inesgotável, apesar da pouca porcentagem de radiação solar ser absorvida pelo TiO_2 (cerca de 3,5%).

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos pode ser degradada pelo processo da fotocatalise heterogênea. Muitos trabalhos têm mostrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos tais como: fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; GUPTA et al., 2012; YASMINA et al., 2014; IRAWATY, SOETAREDO e AYUCITRA, 2014). Segundo Yasmina et al. (2014), as aplicações da fotocatalise para descontaminação de água já alcançou a escala piloto.

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação na remediação de solos e desodorização de ambientes (RIGONI, 2006).

Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxila gerados durante a irradiação de TiO_2 , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do TiO_2 foi comprovado na inativação de microrganismos patogênicos como a *Escherichia coli* (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000).

Outra importante aplicação da fotocatalise heterogênea é a desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento, operações importantes para o controle de doenças de veiculação hídrica, com a grande vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos tais como trihalometanos, como pode ocorrer no processo de cloração (FERREIRA, 2005).

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se este absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração da luz (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A fotocatalise vem sendo considerada uma tecnologia emergente dentre os processos de oxidação porque além de ser capaz de degradar muitos compostos orgânicos, não tem problemas com a transferência de massa e pode ser conduzida em temperatura ambiente (SOUTSAS et al., 2010; AL-DAWERY, 2013).

2.3.2 Fotocatalisador

Semicondutores tais como o dióxido de titânio são, frequentemente, utilizados como fotocatalisadores devido a sua alta estabilidade, alta eficiência e baixa toxicidade (LEI et al., 2012; SÍMA e HASAL, 2013). Segundo Gupta e Manoj (2011), o dióxido de titânio está muito próximo de ser o fotocatalisador ideal para este processo uma vez que apresenta alto poder de oxidação, não é tóxico, é muito estável, além de apresentar um baixo custo de aquisição.

O TiO_2 apresenta-se na forma de um pó ultrafino, com tamanho de partículas variando de 50 a 100 nm e pode existir em três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brucita (romboédrica), sendo as duas primeiras as formas mais comuns (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). A forma anatase apresenta atividade fotocatalítica muito maior que a forma rutilo, sendo por isso a forma mais utilizada nos estudos de degradação fotocatalítica (SCLAFANI e HERRMANN, 1996). Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 P-25 fabricado pela Degussa (Alemanha) (80% anatase) é o mais comumente utilizado e pesquisado, sendo reconhecido pela sua alta fotoatividade. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; NEPPOLIAN et al., 2002).

Devido a sua propriedade de rápida transferência de elétrons para oxigênio molecular, o dióxido de titânio é considerado o mais eficiente catalisador para a degradação de poluentes (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000). Yasmina et al. (2014) consideram o catalisador mais adequado para as aplicações ambientais, por ser química e biologicamente inerte, resistente a corrosão química e ser facilmente aplicado em temperatura e pressão ambiente, sem adição de espécies químicas.

2.3.3 Fotocatálise Heterogênea com o TiO₂

Os princípios básicos da fotoquímica e fotofísica que envolvem o processo da fotocatalise empregando o dióxido de titânio, têm sido intensivamente reportados em muitos estudos (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; GAYA e ABDULLAH, 2008; YASMINA et al., 2014)

O processo de fotocatalise inicia com a ativação do TiO₂, através da luz (UV ou visível) (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; YASMINA et al., 2014). Todo semiconductor apresenta bandas de valência e bandas de condução, e a região entre as duas bandas é chamada de “*bandgap*”. Ao ser ativado, o elétron do semiconductor é promovido da banda de valência para a banda de condução com a geração concomitante de uma lacuna (h⁺). Estas lacunas apresentam potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar radicais hidroxila (•OH) quando em contato com as moléculas de água encontradas na superfície do semiconductor (FIGURA 2).

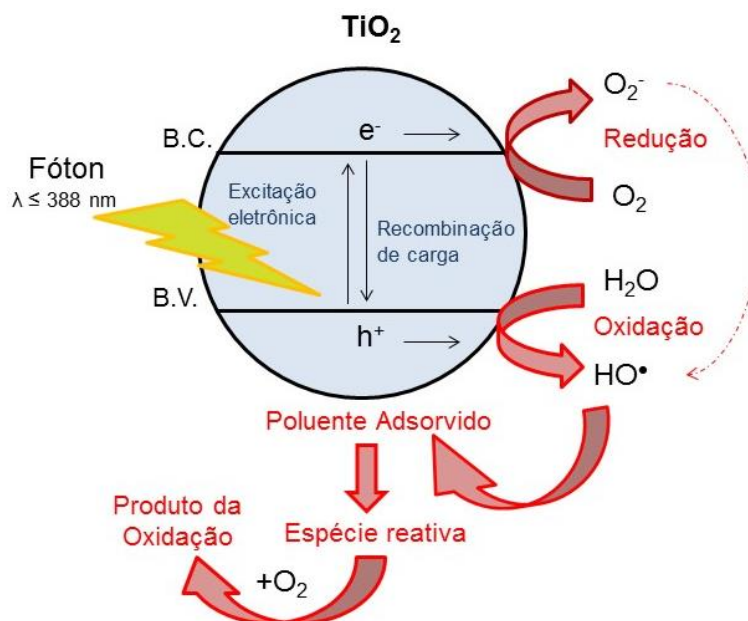


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
 FONTE: adaptado de YASMINA et al. (2014)

A ativação exposta acima ocorre com a absorção de fótons, de energia maior ou igual à energia do “*bandgap*” do TiO₂, que é de 3,2 eV (anatase) (CHONG et al., 2010). A reação abaixo (Equação 1) ilustra a ativação do TiO₂:



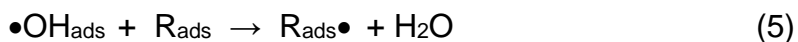
Estas lacunas geradas na banda de valência (h^+_{BV}) reagem com moléculas de água (H_2O) ou grupos hidroxilas (OH^-) adsorvidas sobre a superfície do dióxido de titânio para produzirem radicais hidroxilas (Equação 2 e 3) (GUPTA et al., 2011).



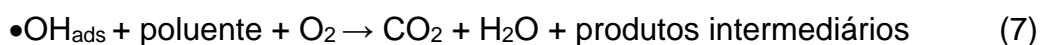
Uma técnica muito utilizada nas pesquisas que envolvem a fotocatalise é a utilização de um acceptor de elétrons. Este acceptor de elétrons impede que ocorra a recombinação elétron-lacuna. A presença de oxigênio previne esta recombinação fazendo com que os elétrons fiquem aprisionados através da formação de íons superóxidos, mantendo a neutralidade do íon dentro da molécula de TiO_2 (GUPTA et al., 2011). O mecanismo de formação dos radicais superóxidos é apresentado a seguir (Equação 4), onde o elétron fotogerado reage com o oxigênio (O_2) molecular adsorvido, reduzindo-o ao ânion $O_2^{\bullet-}$:



O poluente orgânico (R_{ads}) reage com o radical hidroxila ($\bullet OH_{ads}$) formado ou pode reagir diretamente com as lacunas (SÍMA e HASAL, 2013):



Em geral o processo gera sucessivos radicais ($\bullet OH_{ads}$, $O_{2, ads}^{\bullet-}$, R_{ads}^{\bullet} , ...) que são oxidantes e capazes de quebrar as moléculas de poluentes refratários, pesticidas, herbicidas, corantes. É possível escrever a reação de fotocatalise como a demonstrada na Equação 7:



Muitos estudos revelam que a capacidade desta técnica em degradar completamente compostos orgânicos em dióxido de carbono e água, sem gerar

subproduto prejudicial se popularizou por ter o papel de purificador de águas residuais (AL-DAWERY, 2013; GUPTA et al., 2011; RAUF e ASHRAF, 2009; IRAWATY, SOETAREDJO e AYUCITRA, 2014). Com comprovada efetividade da oxidação catalítica, muitos autores demonstram que se trata de um processo limpo.

Vários autores têm relatado a aplicação de fotocatalise heterogênea na descoloração e degradação de corantes em geral. A maioria dos trabalhos relata o processo de fotocatalise utilizando TiO_2 em suspensão e fontes artificiais de radiação ultravioleta. Gupta et al. (2012) estudaram a degradação de corantes azo e concluíram que o processo não gerou nenhum produto intermediário tóxico. E ainda, muitos autores afirmam a mineralização total de corantes azo, ou seja, os produtos finais obtidos após a degradação foram CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (LACHHEB et al., 2002; NEPPOLIAN et al., 2002; SAKTHIVEL et al., 2003). Lachheb et al. (2002) estudaram uma mistura de cinco tipos de corantes contendo três diferentes estruturas aromáticas (antraquinônico, azo e heteropoliaromático) e não apenas obtiveram a descoloração da mistura, como também observaram a sua total degradação e mineralização. A parte orgânica foi totalmente convertida em CO_2 e a parte inorgânica composta por íons sulfato e nitrato.

A capacidade de degradação do TiO_2 está relacionada a alguns parâmetros: a natureza e intensidade da fonte de radiação UV ou visível ou o número de fótons incidentes para a sua ativação; número de sítios ativos do TiO_2 ; da produção de radicais hidroxila e da natureza e concentração do poluente (YASMINA et al., 2014).

2.3.4 Mecanismo cinético da fotocatalise

O mecanismo fotocatalítico na degradação de corantes pode ser explicado pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo considera que a taxa de fotodegradação de substratos orgânicos tais como os corantes, na presença do TiO_2 irradiado, ocorre devido a quatro situações (BIANCO-PREVOT et al., 2001): (a) a reação ocorre entre duas substâncias adsorvidas; (b) a reação ocorre entre um radical em solução e uma molécula do substrato adsorvida; (c) a reação ocorre entre um

radical ligado à superfície e uma molécula em solução, e, (d) a reação ocorre com as duas espécies em solução.

O fenômeno de adsorção de um substrato em qualquer adsorvente pode ser explicado por meio de isotermas. Para a adsorção em um sistema líquido-sólido a quantidade de adsorvato adsorvida na superfície do sólido é uma função da sua concentração, à temperatura constante (SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015). Neste caso, o adsorvato é o corante e o sólido é o TiO₂. Diferentes tipos de isotermas têm sido desenvolvidas, dentre elas as isotermas de Langmuir são as mais utilizadas para descrever o fenômeno da adsorção.

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que: (a) o sistema é ideal; (b) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; (c) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida e (d) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas (RIGONI, 2006).

Estudos apontam que geralmente os processos de degradação fotocatalítica seguem o mecanismo de Langmuir – Hinshelwood (KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004; ZUBIETA et al., 2008; SIRTORI, 2006; CHONG et al., 2010), cuja cinética é representada pela Equação 8:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (8)$$

Onde r é a taxa de oxidação do corante, C é concentração do corante, t é o tempo de irradiação, k é a constante da taxa de reação e K é o coeficiente de adsorção do corante.

Quando a concentração inicial de corante C_0 , é pequena, ou seja, quando a solução de corante a ser tratada é diluída, a equação pode ser simplificada por uma equação de primeira ordem (KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015):

$$\frac{dC}{dt} = k.K.C = k'.C \quad (9)$$

onde, k' é a constante de pseudo-primeira ordem.

Integrando a Equação 9 chega-se à expressão da cinética linearizada de uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 10), que pode ser aplicada para o ajuste de dados experimentais de sistemas diluídos:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k' \cdot t \quad (10)$$

ou,

$$C = C_0 \cdot e^{-k' \cdot t} \quad (11)$$

Muitos estudos apresentam que a cinética de primeira ordem é apropriada para representar a fotocatalise de corantes azo em baixa concentração (RAUF e AHSRAF, 2009; GUPTA et al., 2011; MURUGANANDHAN e SWAMINATHAN, 2006; SILVA e FARIA, 2003; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015).

2.3.5 Efeito dos parâmetros operacionais

A fotocatalise heterogênea sofre a influência de vários fatores, tais como a concentração do corante, as propriedades, a concentração e a forma de uso do catalisador, temperatura, pH, geometria do reator e a fonte luminosa que proporciona a radiação UV, entre outros. A seguir são apresentadas informações detalhadas a respeito de alguns desses fatores.

2.3.5.1 Concentração inicial do corante

O conhecimento da dependência da taxa de reação fotocatalítica com a concentração do substrato é de fundamental importância. A taxa de degradação está relacionada à probabilidade de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do catalisador e à probabilidade deste radical reagir com as moléculas do corante. A medida que a

concentração inicial do corante aumenta, aumenta a probabilidade da reação entre a molécula do corante e os agentes oxidantes (radicais $\bullet\text{OH}$), provocando um aumento na taxa de degradação (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). Porém, este comportamento é observado até certo limite, e a partir daí a eficiência da degradação do corante diminui à medida que a concentração aumenta.

A razão para este comportamento é que em altas concentrações de corante, a geração dos radicais na superfície do catalisador é reduzida uma vez que os sítios ativos do catalisador estão cobertos pelos íons do corante. Outra possível causa é que, quando a solução está muito concentrada, uma quantidade significativa da radiação UV pode ser absorvida pelas moléculas do corante e não pelo catalisador TiO_2 . Neste caso, as moléculas de corante mascaram e impedem que a luz atinja a superfície do catalisador, impedindo por sua vez que sejam formados os radicais responsáveis pela oxidação (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; RAUF e ASHRAF, 2009; GUPTA et al., 2011; SOUTSAS et al., 2010). Com isso, a cinética de fotodegradação desvia-se do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração de poluente (RIGONI, 2006).

O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi estabelecido para descrever a dependência da taxa da reação da fotocatalise com a concentração de corante. Muitos exemplos de degradação de corante podem ser encontrados na literatura assumindo este modelo de adsorção (SILVA e FARIA, 2003; GUPTA et al., 2011; GUPTA et al., 2012; DANESHVAR et al., 2004; RAUF e AHSRAF, 2009; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; ZUBIETA et al., 2008; RIGONI, 2006)

A cinética de fotodegradação depende também da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele é adsorvido na superfície do TiO_2 . Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de fotocatalise uma vez que quanto maior essa absorção menos radiação estará disponível para ativação do catalisador. Desse modo uma maior concentração do poluente, que absorva a radiação na faixa de comprimento de onda utilizada para a fotocatalise, influenciará na cinética da reação fotocatalítica (BISPO-JÚNIOR, 2005; RIGONI, 2006; GUPTA et al., 2012; GAYA e ABDULLAH, 2008; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN; 2006; DANESHVAR et al., 2004; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

2.3.5.2 Forma cristalina, propriedades e concentração do catalisador

O desempenho do catalisador em um processo de degradação depende de uma série de parâmetros como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, cristalinidade, sua forma na solução: em suspensão ou imobilizado (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Como apresentado anteriormente, o dióxido de titânio, pode estar em três diferentes formas (anatase, rutilo e broquita). Entre elas a forma anatase é a mais usada, pois é a sua forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas (ALDAWERY, 2013; CHONG et al., 2010; GUPTA et al., 2011; SCLAFANI e HERRMANN, 1996;).

O TiO_2 pode ser usado em suspensão (GUPTA et al., 2011; RAUF e AHSRAF, 2009), aderido às paredes do reator (suportado) (DIJKSTRA et al., 2001) ou imobilizado em esferas de diferentes matrizes (ALBARELLI et al., 2009). Em aplicações comerciais, é recomendável utilizar sistemas onde o TiO_2 esteja suportado ou imobilizado, pois assim elimina-se a necessidade de sua separação, o que é um sério problema devido ao pequeno tamanho dessas partículas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Normalmente o aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de reação. Entretanto, observa-se que acima de um certo limite de concentração de catalisador, a taxa de degradação diminui passando a não depender mais dela. A explicação para este fenômeno pode ser obtida em termos da disponibilidade de sítios ativos na superfície do TiO_2 e da penetração de luz na suspensão. A disponibilidade de sítios ativos aumenta com o aumento de partículas de catalisador, mas a penetração de luz e o volume irradiado ficam reduzidos. Ou seja, acima do valor limite, um aumento na concentração do TiO_2 pode criar uma turbidez, causando bloqueio na passagem da luz e interferindo na eficiência do processo (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; GUPTA et al., 2011; RAUF e ASHRAF, 2009).

A concentração ótima de catalisador deve ser respeitada para que sejam evitados excessos e também para assegurar a total absorção dos fótons de luz para uma eficiente fotodegradação. Esta carga ótima de catalisador está diretamente ligada à concentração do contaminante (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

2.3.5.3 pH

A explicação do efeito do pH é uma tarefa difícil devido aos diversos fatores que são influenciados por este parâmetro. Alguns autores relatam que pH levemente alcalino favorece a degradação de corantes azo aniônicos (MURUGANANDHAN e SWAMINATHAN, 2006; GUPTA et al., 2011), porém a grande maioria relata que o aumento do pH também pode prejudicar a fotodegradação deste tipo de corante (LIU et al., 2006; SOUTSAS, et al., 2010; GUPTA et al., 2012; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Segundo Konstantinou e Albanis (2004), o ponto de carga zero do TiO₂ ocorre em pH 6,8 (pH_{pzc}), o que indica que em pH maior que 6,8 a superfície do catalisador está carregada negativamente (Equação 12), e em pH menor que 6,8 a superfície está carregada positivamente (Equação 13) de acordo com as reações abaixo:



Alguns autores afirmam que a degradação é favorecida em pH alcalino devido ao aumento de íons hidroxila (OH⁻), que por sua vez, induzem a formação de mais radicais hidroxila (•OH) que aumentam o processo de degradação (GUPTA et al., 2011; DANESHVAR et al., 2004). Neste caso, a superfície negativa do TiO₂ com íons hidroxila (OH⁻) se combina com a lacuna (h⁺_{BV}) fotogerada para produzir radicais hidroxila, conforme a Equação 14 (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006):



Além disso, em pH > 6,8 os radicais hidroxila (•OH) e os radicais superóxidos O_{2, ads}•⁻ podem facilmente difundir da superfície negativa do TiO₂ até o seio da solução de reação. Conseqüentemente, estes radicais são responsáveis pela degradação do corante. Em pH muito alcalino (pH>10), pode ocorrer repulsão eletrostática entre os íons hidroxila e a superfície do catalisador. Este fato pode impedir a formação de

radicais $\bullet\text{OH}$ e diminuir foto-oxidação (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004; GALINDO, JACQUES e KALT, 2000).

Em pH ácido ($\text{pH} < 6,8$) a superfície do catalisador está positivamente carregada. As moléculas de tartrazina, corante aniônico altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, são atraídas eletrostaticamente e são facilmente adsorvidas na superfície do catalisador. Desta maneira, conforme alguns autores relatam, corantes aniônicos são melhor degradados em pH ácido (DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2003; DANESHVAR et al., 2004; LIU et al., 2006; GUPTA et al., 2012; SOUTSAS et al., 2010; HARIKUMAR, JOSEPH e DHANYA, 2013).

Porém, em pH muito ácido a superfície do catalisador está com predominância de cargas positivas, o que pode levar a adsorção total do corante que é aniônico, bloqueando os sítios ativos da superfície do TiO_2 e, conseqüentemente, a taxa de degradação fotocatalítica diminui. Além disso, nestes casos há íons H^+ em excesso que impedem a formação de radicais hidroxila e provocam diminuição da taxa de degradação (GAYA e ABDULLAH, 2008; RAUF e ASHRAF, 2009)

O efeito do pH também pode estar relacionado com a protonação ou a desprotonação do corante, podendo alterar suas características de adsorção e atividade redox (NEPPOLIAN et al., 2002). Portanto, como a influência do pH é dependente do tipo de corante e das propriedades superficiais do TiO_2 , o seu efeito sobre a eficiência fotocatalítica precisa ser avaliado antes de qualquer aplicação (KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

2.3.5.4 Temperatura

Estudos revelam que a taxa das reações fotocatalíticas não se modifica apreciavelmente com a variação da temperatura do sistema (GÁLVEZ et al., 2001, FOX e DULAY, 1993). De acordo com estes autores, tal comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons. Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento, pois a energia de ativação é pequena. Apesar desta energia de ativação ser ligeiramente afetada pela temperatura, ela pode

afetar a reação redox consecutiva, afetando tanto a frequência de colisão das moléculas quanto o equilíbrio de adsorção (WENHUA et al., 2000).

Geralmente os sistemas fotocatalíticos são operados em temperatura ambiente, porém, com a liberação de energia no processo devido à recombinação do par elétron/lacuna, essa temperatura pode aumentar.

A faixa de temperatura média de 20 - 80 °C é considerada ótima para operação de sistemas fotocatalíticos e torna o processo economicamente atrativo (MALATO et al., 2009), pois tem sido observada somente fraca dependência da velocidade de degradação com a temperatura. (GOGATE e PANDIT, 2004). Em temperaturas abaixo de 0°C a energia de ativação aparente aumenta e a taxa global da reação diminui. Isso ocorre devido a maior dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, tornando-se a etapa limitante. Por outro lado, em temperaturas acima de 80°C a adsorção dos reagentes que é altamente exotérmica, é desfavorecida e tende a ser a etapa limitante do processo (MALATO et al., 2009)

Em alguns casos relatados na literatura a constante da taxa de degradação e a temperatura de operação seguem a lei de Arrhenius durante o processo fotocatalítico (DANESHAVAR et al., 2004; GAYA e ABDULLAH, 2008; RAUF e ASHRAF, 2009). Esta dependência indica que a constante aparente de pseudo-primeira ordem k' deve aumentar linearmente com a exponencial de $(-1/T)$.

Daneshvar et al. (2004), Gupta et al. (2012) e Rauf e Ashraf (2009), afirmam que um aumento na temperatura ajuda a reação fotocatalítica a competir com a recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) devido ao aumento da frequência de choques efetivos entre radicais formados e as moléculas de corante. Ao aumentar a temperatura há maior probabilidade dos radicais hidroxila se chocarem com as moléculas de corante provocando a fotodegradação devido ao aumento da frequência de choques efetivos proporcionado pelo aumento da temperatura. Entretanto, o aumento da temperatura também ocasiona a recombinação do par elétron/lacuna devido ao mesmo motivo, o aumento da frequência de colisão entre as moléculas do sistema, proporcionando assim, uma diminuição da eficiência fotocatalítica. Além disso o equilíbrio de adsorção pode ser afetado, pois pode ocorrer o processo de dessorção das moléculas adsorvidas. Por isso, o efeito global da temperatura sobre o rendimento fotocatalítico dependerá da importância relativa desses fenômenos (WENHUA et al., 2000).

2.3.5.5 Efeito da intensidade da luz e tempo de irradiação

Segundo Ollis, Pelizetti e Serpone (1991) em baixas intensidades (0 – 25 mW/cm²), a taxa de fotocátalise pode aumentar linearmente com o aumento da intensidade (primeira ordem); em intensidades intermediárias (25 mW/cm² aproximadamente), a taxa pode depender da raiz quadrada da intensidade luminosa (ordem meio) e por fim; em intensidades altas de luz, a taxa de degradação independe da intensidade da luz. Isso ocorre porque é provável que em intensidades baixas as reações que predominam são as que envolvem a formação do par elétron/lacuna e a recombinação do par é desprezível. Entretanto, em intensidades maiores a separação do par elétron/lacuna compete com a sua recombinação, causando assim pouco efeito na taxa de degradação.

Sabe-se que a porcentagem de descoloração e a fotodegradação aumentam com o aumento do tempo de irradiação (SILVA, 2011; KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004), no entanto a taxa de degradação diminui após certo limite de tempo devido aos seguintes fatores: a) a dificuldade de converter os grupos nitrogenados do corante em compostos nitrogenados oxidados; b) reação lenta entre as cadeias alifáticas curtas e os radicais •OH, e c) curta vida útil do fotocatalisador devido a desativação dos sítios ativos pela forte deposição dos produtos gerados (carbono, etc) (KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004).

2.3.5.6 Forma do Reator

Há uma variedade muito grande de tipos de reatores na literatura e cada um possui suas próprias características em termos de geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, entre outros. O conjunto de parâmetros que caracteriza o reator exerce papel importante nas reações de degradação envolvidas (RIGONI, 2006).

Reatores em batelada são empregados com muita frequência para experimentos de escala laboratorial para avaliação da fotocátalise. Em reatores de lama, as partículas do catalisador podem ser separadas da fase fluida depois do

tratamento, por meio de filtração, centrifugação e floculação. Neste caso, como o catalisador está suspenso na forma de pequenas partículas, há uma certa dificuldade em irradiar todas as partículas do meio reacional de forma igualitária, apenas as que ficam próximas à fonte de irradiação são ativadas (DIJKSTRA et al., 2001).

Em um sistema com reator de leito fixo, partículas imobilizadas ou membranas cerâmicas com catalisadores, permitem o seu uso contínuo para o processamento de efluentes, eliminando a necessidade do processo de filtração para recuperar a partícula e regenerá-la (RIGONI, 2006; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015). reatores com catalisador imobilizado na forma de filmes nas paredes do reator também são muito explorados (MUKHERJEE, BARGHI e RAY, 2014; DIJKSTRA et al., 2001).

Um dos principais objetivos da aplicação do catalisador imobilizado sobre superfícies sólidas, é eliminar a operação adicional para a sua recuperação. Entretanto, limitação na cinética de degradação por transferência de massa tem sido frequentemente relatada em sistemas imobilizados (DIJKSTRA et al., 2001).

2.3.6 Fotocatálise heterogênea com catalisador imobilizado

O problema da implementação da fotocatalise heterogênea em larga escala está relacionado à separação e reuso do fotocatalisador após o tratamento do efluente (SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015). O uso de fotocatalisadores inseridos em matrizes diversas tem sido uma estratégia muito desenvolvida, já que a separação do material do meio reacional é bastante difícil e dispendiosa (TORRES, 2013). A seleção das melhores matrizes não é uma tarefa fácil uma vez que ela deve apresentar boas características para a aplicação, tais quais: resistência a oxidantes, ser transparente à radiação UV e facilitar o contato entre o poluente e o fotocatalisador, e além de tudo a matriz selecionada deve ter boa aderência ao fotocatalisador utilizado (PORTELA et al., 2007).

Diferentes sistemas de imobilização têm sido estudados, sendo que os principais trabalhos nesta área envolvem a utilização de cerâmica, fibra de vidro, vidro, quartzo, carvão ativado e zeólitas (COUTO, DOMÍNGUEZ e SANROMÁN, 2002;

SIRTORI et al., 2012). Haarstrick et al. (1996) imobilizaram partículas do catalisador em areias de quartzo em um foto-reator fluidizado. Wonyong et al. (2000) usaram TiO_2 imobilizado em placas de vidro para estudar a fotodegradação de dibenzo-p-dioxinas policloradas. A fim de estudar também a descoloração do azul de metileno, Síma e Hasal (2013) imobilizaram TiO_2 em poliacrilamida na forma de fina camada e em esferas de polivinil álcool. Estudos recentes relatam a utilização do TiO_2 incorporado a matrizes poliméricas (ZHAO et al., 2014; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015) ou biopolímeros como o alginato e quitosana (ALBARELLI et al., 2009; MUKHERJEE, BARGHI e RAY, 2014; TORRES, 2013; CHEN et al., 2012; SIRTORI, 2012) na forma de filmes ou esferas.

Quando escolhida a matriz adequada, alguns problemas referentes à imobilização do catalisador e seu desempenho podem ser evitados. De qualquer forma, o uso do catalisador imobilizado diminui a taxa de reação na fotocatalise devido à redução da área superficial (SILVA, 2011). Para tentar diminuir este efeito, buscase material que possibilite alta área superficial.

2.3.7 Imobilização em Alginato de sódio

Derivado do ácido algínico, o alginato é um polissacarídeo extraído principalmente de algas marinhas marrons, pertencentes à classe *Phaeophyceae* (DRAGET, SMIDSRD e SKJAK-BRAEK, 2005).

O alginato de sódio é um sal polimérico hidrossolúvel, um polímero pertencente a uma família de polissacarídeos lineares, que contêm unidades dos ácidos β -D-manurônico (bloco M) e α -L-gulurônico (bloco G), conforme Figura 3 (HASSAN et al., 2014).

Uma propriedade importante do alginato é a habilidade de formar hidrogéis, o que permite o seu extenso uso em aplicações industriais. Alginatos podem reagir com íons metálicos formando compostos híbridos orgânico-inorgânicos. Esta habilidade dos alginatos em produzir uma estrutura globular que permite imobilizar diversas espécies químicas de interesse e a possibilidade de formar materiais com forma,

tamanho e porosidade controlados os torna candidatos promissores para atuarem como matrizes para imobilização de catalisadores (PAPAGEORGIU et al., 2012).

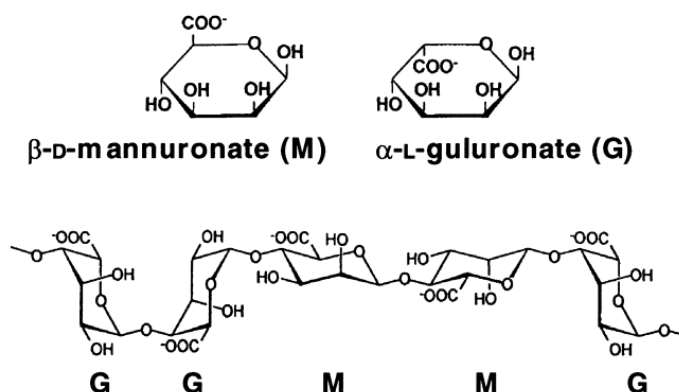


FIGURA 3 - MONÔMEROS DO ALGINATO (M E G) E EXEMPLO DE CONFORMAÇÃO DE CADEIA MONOMÉRICA

FONTE: adaptado de DRAGET, SMIDSROD E SKJAK-BRAEK (2005)

Muitas propriedades fazem do alginato uma matriz bastante interessante, como: estabilidade em solução aquosa e a possibilidade de imobilização em temperaturas moderadas, sem a participação de solventes orgânicos (GOMBOTZ e WEE, 1998).

Em sua forma de gel, é biocompatível e mecanicamente estável, além de ser não tóxico, biodegradável, insolúvel e sua matriz é termicamente resistente, característica que lhe proporciona ser uma boa matriz para imobilização de nanopartículas (HARIKUMAR, JOSEPH e DHANYA, 2013). Este composto pode ser considerado um suporte “verde” para imobilização de TiO_2 que pode ser utilizado no desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluente em larga escala e principalmente, ambientalmente correto (ALBARELLI et al., 2009). Rosales et al. (2012) afirmam que a imobilização em matrizes de biopolímeros apresenta-se como uma técnica simples, barata e eficiente.

Em seu ensaio Souza, Peralta-Zamora e Zawadski (2008) observaram que a matriz de alginato mostrou-se apropriada para a aplicação em sistemas foto Fenton e que apresentou boa capacidade para imobilização de espécies ferrosas. Rosales et al. (2012) demonstraram que utilizando ferro imobilizado em matriz de alginato, a degradação de corantes atingiu maior eficiência devido a possibilidade de se trabalhar com faixa de pH mais elevada, fato este que não é possível quando o ferro é aplicado em suspensão.

Albarelli et al. (2009) avaliaram o uso de alginato de cálcio como uma matriz “verde” para o catalisador TiO_2 e verificou sua boa estabilidade em água e boa capacidade de reuso, podendo ser utilizado por três vezes seguidas na degradação do azul de metileno.

Sarkar, Chakraborty e Bhattacharjee (2015) realizaram um importante estudo a respeito do reuso das esferas de alginato com TiO_2 imobilizado, em um reator empacotado (*PBPR – packed bed photo reactor*) de operação contínua. Avaliaram que este sistema, removeu com eficiência os componentes farmacêuticos (ibuprofeno, carbamazepina e atenolol) do efluente tratado, e compararam a eficiência com o TiO_2 em suspensão. Concluíram que o reator com as esferas de alginato empacotadas podem remover porcentagens apreciáveis de drogas farmacêuticas, com a possibilidade de tratar grandes volumes de efluente.

O alginato é utilizado na imobilização de, por exemplo, nanopartículas de titânio e de magnetita com a finalidade de criar adsorventes para remoção de contaminantes como corantes, pigmentos e metais de soluções aquosas (HASSAN et al., 2014).

Dentre os processos de confecção de esferas de alginato de cálcio está o processo por gelificação iônica que é simples e de baixo custo (CULPI et al., 2010). O processo ocorre quando uma solução polimérica de alginato de sódio contendo o material núcleo é gotejada sobre uma solução iônica em concentrações adequadas. De acordo com Blandino, Macías e Cantero (1999), na formação de esferas de alginato pelo método de gotejamento, o processo de formação do gel começa imediatamente após o contato da solução de alginato de sódio (em formato de gota) com a solução catiônica. A gelificação é um processo quase instantâneo e irreversível, assim, forma-se uma membrana capsular que vai aumentando sua espessura conforme os íons cálcio difundem em direção ao centro da gota. O processo de formação do gel é controlado pela difusão dos íons cálcio, e como o cálcio é cátion metálico menor que a molécula do polímero, é ele que se difunde através da cadeia do alginato ligando-se aos sítios de ligação do polímero que estão livres.

As propriedades gelificantes do alginato são provenientes de ligação cooperativa dos cátions divalentes (Ca^{2+}) localizados entre os blocos homopoliméricos de resíduos de guluronato ou blocos – G. Os íons cálcio estão localizados dentro de cavidades eletronegativas, tipo ovos em uma caixa de ovos e desta semelhança surgiu o termo modelo “caixa de ovo” ou “*egg-box*”. As interações iônicas entre os

blocos guluronato e os íons Ca conduzem à formação de um gel termoestável forte cujas propriedades dependem largamente das características do polímero e do método de preparação (FIGURA 4) (FUNDUEANU et al. 1999).

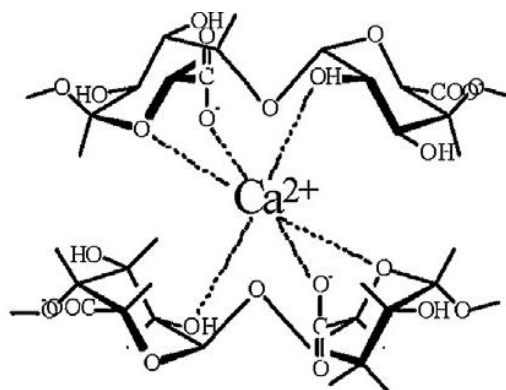


FIGURA 4 - INTERAÇÃO QUÍMICA DOS ÍONS CÁLCIO COM A ESTRUTURA DO ALGINATO
FONTE: ZHAO et al., 2014.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Para obtenção das esferas de alginato foi utilizado alginato de sódio 3% (m/m) (GastronomyLab, Brasil) em solução e solução de cloreto de cálcio 0,1 mol/L e 2% (m/v) (GastronomyLab, Brasil).

Nos ensaios de fotocatalise foi utilizado o corante alimentício comercial amarelo tartrazina (peso molecular: 534,4 g/mol, C.I. 19140, $\lambda_{\text{máx}}$: 426 nm), sem purificação prévia (Duas Rodas, Brasil).

O fotocatalisador utilizado foi o dióxido de titânio P-25 (Degussa, Alemanha) com 80% anatase, 20% rutilo e área BET de 50 m²/g.

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

Os estudos de degradação do corante amarelo tartrazina foram conduzidos em compartimento fechado confeccionado de madeira e seu interior pintado de preto fosco (FIGURA 5). O reator composto por um béquer de vidro de volume de 250 mL foi colocado sobre um agitador magnético, a fim de manter uma agitação vigorosa, promovendo uma completa homogeneização do catalisador e manter o meio reacional aerado. O experimento teve duração total de 160 minutos.

A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W PHILIPS (sem o bulbo protetor), fixa a uma distância de 20 cm da superfície da solução corante.

Foram realizados ensaios em branco, a fim de avaliar o efeito de cada agente envolvido na fotocatalise separadamente. A degradação natural do corante também foi avaliada em ensaio sem a ação da radiação UV e sem a ação do TiO₂. Portanto os ensaios em branco compreenderam:

- a. Experimentos com a ação da lâmpada UV, sem catalisador;

- b. Experimentos com a ação apenas do catalisador TiO_2 (em suspensão e imobilizado nas esferas), sem a lâmpada UV;
- c. Experimentos na ausência da lâmpada UV e do catalisador TiO_2 .



FIGURA 5 - APARATO EXPERIMENTAL

3.3 OBTENÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO

As partículas foram produzidas a partir do procedimento descrito na literatura (DÉAT-LAINÉ et al., 2012). Uma solução 3% (m/m) de alginato de sódio foi preparada com um bastão de vidro para uma melhor dissolução, já que a mistura formou um gel.

O gel resultante foi transferido para uma seringa acoplada a uma agulha 22G e gotejado em uma solução 0,1 mol/L de cloreto de cálcio. A seringa foi posicionada na vertical e a distância entre a ponta da agulha e a superfície da solução foi avaliada. As partículas formadas permaneceram na solução por aproximadamente uma hora e foram removidas com o auxílio de uma peneira e dispostas sobre o papel filtro para que a umidade superficial fosse removida.

3.4 IMOBILIZAÇÃO DO TiO₂ EM ESFERAS DE ALGINATO

A imobilização do TiO₂ em alginato de sódio foi adaptada de Déat-Laine et al. (2012) e conduzida com base no procedimento descrito por Couto, Domínguez e Sanromán (2002). Para a preparação da matriz de imobilização, uma solução 3% (m/m) de alginato de sódio foi preparada com água deionizada e agitada com o auxílio de um bastão de vidro. Parte da água utilizada na dissolução do alginato de sódio foi utilizada para preparar uma solução de dióxido de titânio. Ao gel de alginato formado, foi adicionado TiO₂ P-25 na proporção de 0,5 g para cada litro de dispersão de alginato de sódio, a mistura foi vigorosamente homogeneizada usando um bastão de vidro por alguns minutos.

O gel formado foi transferido para uma seringa acoplada a uma agulha 22G e gotejado em uma solução a 2% (m/v) de cloreto de cálcio em temperatura ambiente de 25 °C.

As esferas formadas na solução de cloreto de cálcio foram mantidas sob agitação durante 1 hora de modo a minimizar a resistência à transferência de massa externa e evitar que elas permanecessem grudadas umas às outras (BLANDINO, MACÍAS e CANTERO, 1999). Foram mantidas sob refrigeração na própria solução de CaCl₂ durante 24 horas para maturação. Em seguida foram retiradas da solução com auxílio de uma peneira, lavadas abundantemente com água deionizada para remoção do cloreto de cálcio não incorporado, e secas em papel filtro. As esferas foram secas em estufa a 75°C, à pressão atmosférica durante 3 horas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS

3.5.1 Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de determinar a quantidade de TiO₂ imobilizado em cada esfera, uma análise por termogravimetria foi realizada em equipamento STA 443 F3 Júpiter

(Netszch, Alemanha), no intervalo de 20 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de ar sintético (N₂/O₂) com vazão de 50 mL/min. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.5.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de melhor analisar e interpretar a morfologia superficial, bem como a interação do TiO₂ com a matriz de alginato foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas em microscópio Quanta FEG 450 (FEI, Holanda) da Central de Microscopia Eletrônica da UFPR. Foram utilizados aumentos de 50, 500 e 2000 vezes, 5 a 15 kV de potencial e para todas as amostras foram realizadas análises de mapeamento químico por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios X).

3.5.3 Investigação da reidratação das esferas

As esferas confeccionadas foram submetidas a um ensaio de sorção em solução corante a fim de verificar a sua capacidade de reidratação. Uma determinada massa de amostra foi imersa em solução corante, em temperatura ambiente, durante o tempo de 3 horas, e em intervalos determinados foram retiradas da solução com auxílio de uma peneira, secas com papel toalha, pesadas e então devolvidas à solução.

3.6 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO SEM IMOBILIZAÇÃO

Previamente, o tratamento fotocatalítico com TiO_2 em suspensão foi conduzido com o objetivo de avaliar e determinar as condições operacionais (concentração de corante, concentração de catalisador e pH). A fim de garantir que o processo resultou não apenas na descoloração, mas também em degradação efetiva do substrato, o carbono orgânico total (COT) foi avaliado em um analisador TOC-VCPH 9 (Shimadzu, Estados Unidos) em duplicata em uma das condições experimentais estudadas. Para esta amostra, um estudo complementar permitiu identificar os produtos da degradação. A análise foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, CG-MS/MS *íon trap* Saturn 3900/Saturn 2100T (Varian, Estados Unidos). Gás hélio (1mL/min) constituiu a fase móvel, a temperatura de forno variou de 60 a 300°C, a coluna utilizada foi a VF-5ms 30 x 0,25 cm (Varian, Estados Unidos), com velocidade linear de 38,9 cm/s.

A solução aquosa do corante em concentração que variou de 20 a 200 $\mu\text{mol/L}$ foi preparada com água deionizada e alíquotas de 1000 μL foram removidas com micropipeta em intervalos de tempo determinados. A concentração de catalisador variou de 0,1 a 0,2 g/L e o pH foi mantido entre 5,0 e 9,0. As amostras foram centrifugadas para posteriormente serem analisadas em um fotolorímetro AT-100PB (Alfakit, Brasil).

O equipamento fotolorímetro foi calibrado utilizando a curva padrão (ANEXO 1) que foi elaborada relacionando a absorvância lida no aparelho fotolorímetro à concentração conhecida do corante amarelo tartrazina.

O efeito do pH, concentração do catalisador (C_{TiO_2}) e concentração do corante ($[\text{Co}]$) durante a degradação fotocatalítica do corante foi avaliado por meio da técnica de Planejamento Fatorial de experimentos. O Planejamento Fatorial 2^3 com ponto central (TABELA 1) foi realizado em triplicata e as variáveis estudadas foram definidas a partir de experiências preliminares com diversos corantes encontrados na literatura (GUPTA et al., 2011; GUPTA et al., 2012; DANESHVAR et al., 2004; BERGAMINI et al., 2009; MURUGANANDHAN E SWAMINATHAN, 2006; SOUTSAS et al., 2010).

TABELA 1 - VALORES REAIS DAS VARIÁVEIS AVALIADAS EM CADA NÍVEL DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³.

Níveis	[Co] (μmol/L)	C _{TiO₂} (g/L)	pH
+1	200	0,2	9
0	110	0,15	7
-1	20	0,1	5

Os dados foram tratados utilizando o *software* Estatística 8 (Statsoft Inc., Estados Unidos). Todas as análises foram realizadas considerando um nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

A porcentagem de degradação do corante foi determinada pela expressão abaixo (Equação 15):

$$\% \text{Degradação} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \cdot 100 \quad (15)$$

Em que A é a absorbância medida em cada tempo e A_0 é a absorbância no tempo inicial (tempo zero).

Uma abordagem complementar foi tomada a fim de se avaliar a degradação em termos de moléculas degradadas de corante por litro de solução, conforme a Equação 16:

$$\text{Concentração de moléculas degradadas} = \frac{\text{Concentração inicial} \cdot \% \text{Degradação}}{100} \quad (16)$$

3.7 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM IMOBILIZAÇÃO

A fotocatalise utilizando o catalisador imobilizado nas esferas foi realizada em duplicata e conduzida nas duas melhores condições de degradação alcançadas no tratamento com o mesmo em suspensão. O mesmo aparato experimental descrito na seção 3.2 foi utilizado. A degradação foi monitorada no fotocolorímetro AT-100PB (Alfakit, Brasil) e as curvas de degradação foram obtidas com base na absorbância das amostras em função do tempo (Equação 15).

A fim de se conhecer melhor a respeito da adsorção do corante na superfície das esferas, experimentos foram realizados em pH correspondente aos níveis +1 e -1 e o mesmo aparato experimental descrito na seção 3.2, com a lâmpada desligada,

foi utilizado. A absorvância foi monitorada no fotocolorímetro AT-100PB (Alfakit, Brasil) ao longo dos 160 minutos de reação.

3.8 ESTUDO CINÉTICO

A investigação a respeito da cinética foi realizada com a finalidade de identificar a ordem de reação. Para sistemas cuja cinética segue o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, a Equação 17 foi utilizada:

$$\frac{dC}{dt} = k'.C \quad (17)$$

onde k' é a constante de pseudo-primeira ordem. Esta equação pode ser aplicada para sistemas diluídos e consiste em uma simplificação da cinética de primeira ordem (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015). Integrando a Equação 17 chega-se à expressão da cinética linearizada de uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 18):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k'.t \quad (18)$$

ou,

$$C = C_0 \cdot e^{-k'.t} \quad (19)$$

Para sistemas de segunda ordem a Equação 20 pode ser aplicada, onde k é constante da taxa de reação, t é o tempo de reação, C a concentração de corante (FOGLER, 2002):

$$\frac{dC}{dt} = k.C^2 \quad (20)$$

Integrando a Equação 20, é possível obter a equação linearizada da cinética de segunda ordem (Equação 21):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.t \quad (21)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO

Na confecção das esferas de alginato e de alginato/TiO₂ realizada por gelificação iônica, a altura de gotejamento foi um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de partículas com boa esfericidade.

Segundo alguns estudos (TORRES, 2006; TEIXEIRA, 2011), a altura percorrida pela gota até o contato com a solução gelificante de CaCl₂, influencia no tamanho da gota formada. Esta altura percorrida pela gota também determina a velocidade no momento de impacto da partícula com a superfície da solução gelificante de modo que para menores alturas, as partículas apresentaram uma “cauda” e para maiores alturas ocorreu a formação de partículas achatadas.

A Figura 6 ilustra as partículas com cauda que foram obtidas a altura de 20 cm e partículas visualmente esféricas obtidas a 30 cm de altura entre a ponta da agulha e a superfície da solução catiônica.

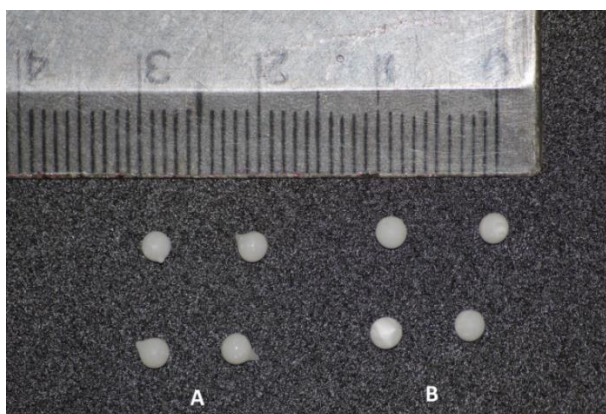


FIGURA 6- ESFERAS DE ALGINATO. A: GOTEJAMENTO A 20 CM DE ALTURA. B: GOTEJAMENTO A 30 CM DE ALTURA.

A Tabela 2 a seguir apresenta os diâmetros das esferas antes e depois da secagem, apresentando uma redução de diâmetro de 48%:

TABELA 2 - DIÂMETROS MÉDIOS DAS ESFERAS ANTES E DEPOIS DA SECAGEM

tempo (min)	Diâmetro (µm)	Desvio padrão (µm)
0	2092,0	21,5
180	997,5	22,9

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS

4.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) teve como resultado o termograma da Figura 7. As esferas de alginato com TiO_2 imobilizado apresentaram 82,28% de perda de massa inicial, enquanto que o polímero alginato perdeu cerca de 83,42%. Esta diferença entre as massas perdidas representou a massa de catalisador contido nas esferas analisadas, portanto, 1,14% da sua composição correspondeu ao TiO_2 .

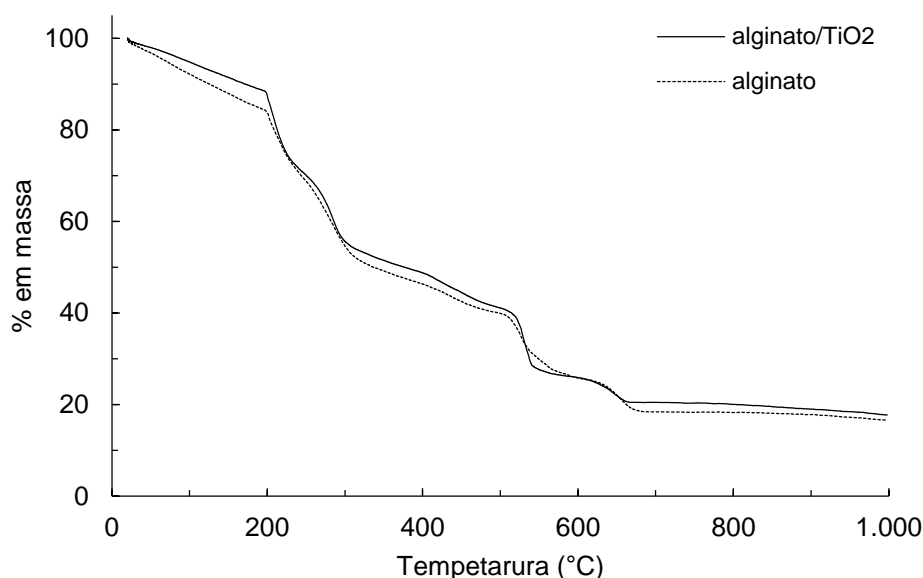


FIGURA 7 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Os resultados da análise termogravimétrica derivada (DTG) obtidos para as esferas de alginato de cálcio e para as esferas de alginato com TiO_2 são apresentados na Figura 8. Nesta figura, tanto para o alginato (A) como para o alginato + TiO_2 (B) é possível verificar a perda de massa em três etapas principais. A primeira referente à evaporação da água ocorreu na faixa de 95 e 108°C; a segunda, no intervalo de 215 a 650° foi marcada pelos fenômenos de degradação térmica dos compostos orgânicos e, a terceira etapa em torno de 650°C referente à carbonização das cadeias poliméricas, conforme os estudos de Velings e Mestdagh (1995) e Dong et al. (2011).

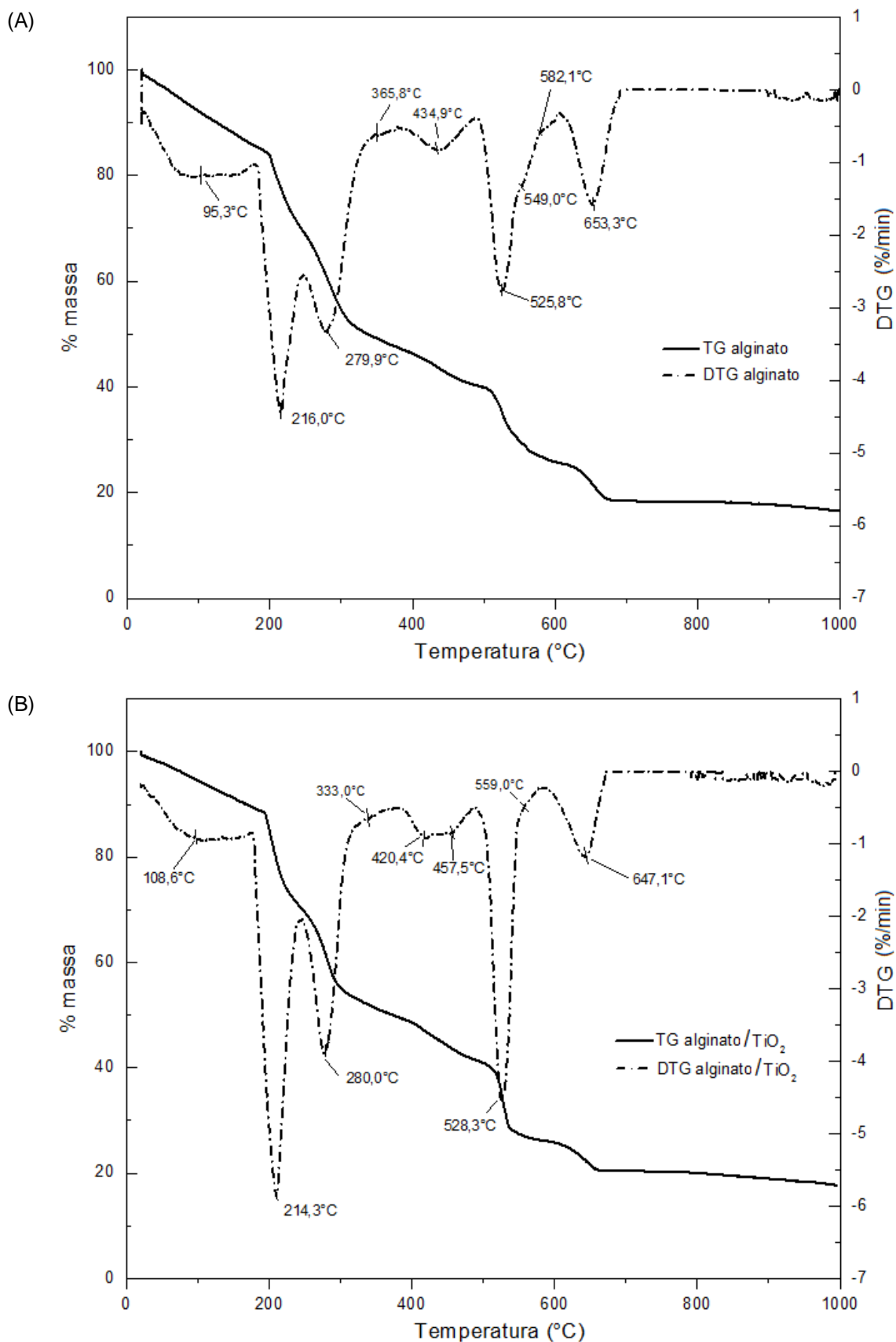


FIGURA 8 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTICA DERIVADA (DTG) (A) ALGINATO E (B) ALGINATO/TiO₂

4.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura

As partículas de alginato contendo TiO_2 apresentaram morfologia esferoide com superfície regular conforme análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ilustrado na Figura 9 mediante imagens com aumento de 50 vezes (A); 500 vezes (B) e 2000 vezes (C). As imagens com aumento de 500 e 2000 vezes não revelaram a presença de poros em sua superfície.

A não observação de poros pode estar relacionada à técnica de secagem a qual as esferas de alginato foram submetidas, conforme Lagoa e Rodrigues (2009) observaram em seu estudo. A matriz de alginato de cálcio hidratada, na forma de gel, apresenta estrutura altamente porosa quando observada por microscopia eletrônica de varredura. A porosidade existente facilita a difusão do substrato no interior do suporte até o sítio de TiO_2 imobilizado (COUTO, DOMÍNGUEZ e SANROMÁN, 2002). No presente trabalho, após secagem não foram detectados poros nas partículas analisadas, fato este que diminuiu a área superficial disponível para ocorrer a fotodegradação. Segundo Culpi et al. (2010) esferas produzidas pelo método de gelificação iônica são caracterizadas por poros menores que as preparadas por outros métodos de imobilização, devido à alta concentração do polímero na solução como também ao processo de secagem que conduz à estruturas compactas.

Foi realizado o mapeamento químico superficial semi-quantitativo por EDS (FIGURA 10), o que possibilitou a observação da formação de sítios com TiO_2 altamente dispersos na superfície da esfera, identificados pelos pontos brancos apresentados na Figura 10 mediante aumento de 2000 vezes. Nesta Figura pode-se observar os dois pontos selecionados para análise semi-quantitativa, identificados como “EDS Spot 1” e “EDS Spot 2”.

O resultado da distribuição elementar apresentado na Figura 11, correspondente à análise da composição superficial do *Spot 1*, mostra que os pontos brancos constituem depósitos do fotocatalisador TiO_2 , com fração em massa de 42,35%. As regiões mais escuras (*Spot 2*) possuem fração em massa de TiO_2 de apenas 5,50%, conforme mapeamento apresentado na Figura 12.

A superfície apresentou uma distribuição homogênea dos sítios de TiO_2 , revelando que a técnica de imobilização foi adequada uma vez que na síntese de uma

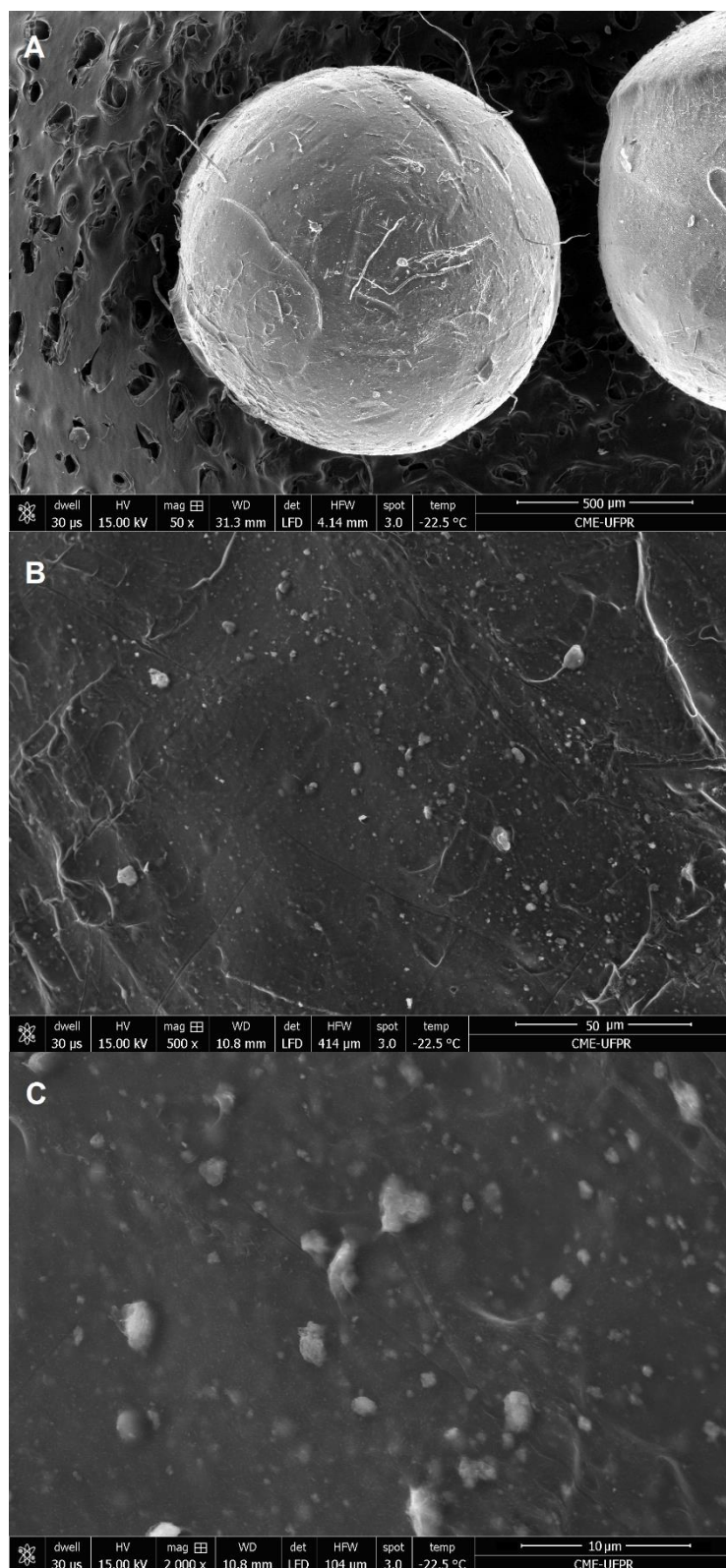


FIGURA 9 - MICROGRAFIAS DAS ESFERAS SECAS DE ALGINATO (15 kV) COM TiO₂ COM AUMENTO DE 50X (A), DE 500X (B) E 2000X (C)

partícula catalítica um dos objetivos é a obtenção da fase ativa dispersa uniformemente em toda a sua superfície. O objetivo da imobilização do TiO_2 em alginato é garantir que uma fração do TiO_2 utilizado na preparação das esferas permaneça disponível na superfície das mesmas. Entretanto, uma fração considerável do fotocatalisador permanece retido no interior das esferas e indisponível para a reação fotoquímica.

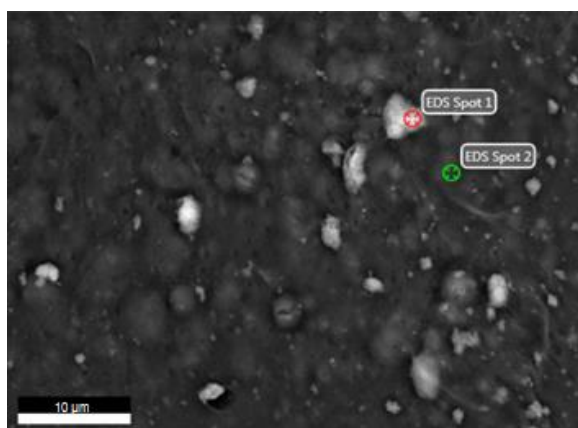
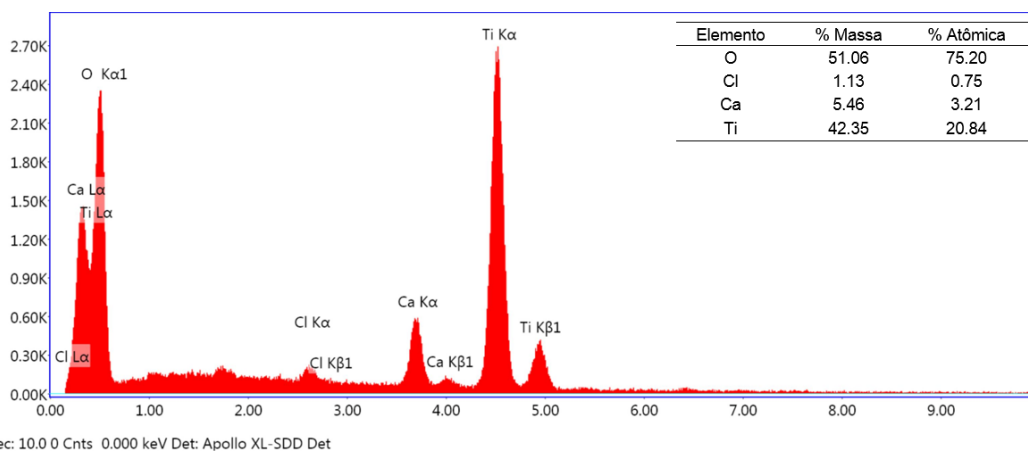
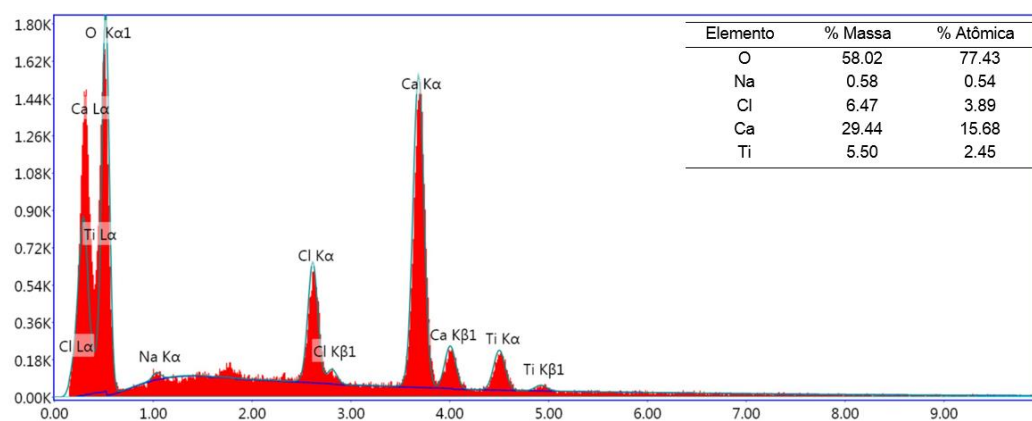


FIGURA 10 - MICROGRAMA PARA ANÁLISE DE DOIS PONTOS (SPOTS) NA SUPERFÍCIE DA ESFERA (2000X)



Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XL-SDD Det

FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO PONTO 1 (EDS SPOT 1)



Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XL-SDD Det

FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR NO PONTO 2 (EDS SPOT 2)

4.2.3 Investigação da reidratação das esferas

Os resultados experimentais da reidratação das esferas são apresentados na Figura 13, em termos de percentual de umidade sorvida em função do tempo. Estes resultados mostram que a capacidade das esferas secas em sorver umidade ocorreu a um nível médio de 38% durante o período de 3 horas, sendo o equilíbrio atingido em 60 minutos. Observou-se que a sorção é rápida, pois nos primeiros 5 minutos atinge 35%.

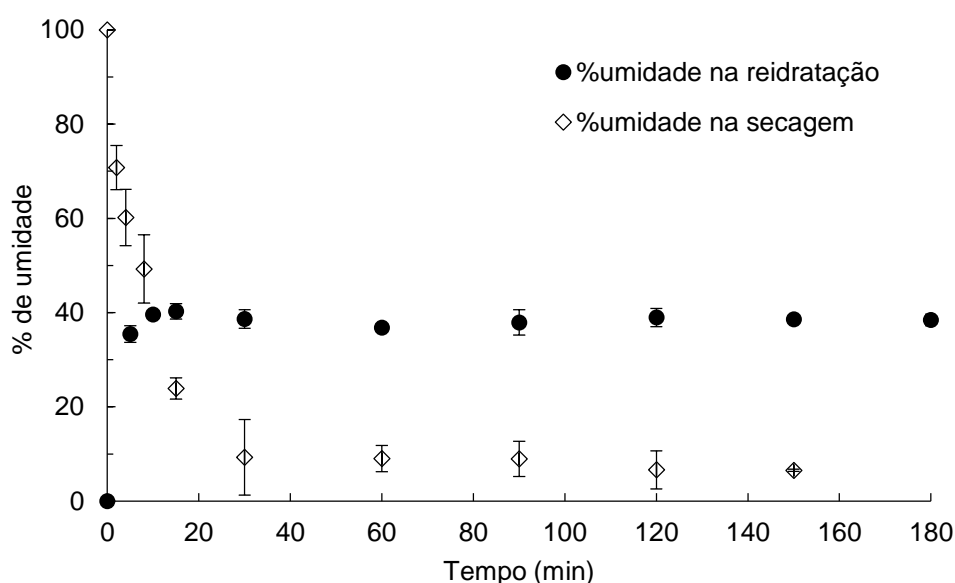


FIGURA 13 - UMIDADE SORVIDA NA REIDRATAÇÃO E PERDIDA NA SECAGEM

Considerando que na etapa de secagem as esferas perderam alto teor de umidade, em torno de 93% em base úmida (FIGURA 13) e cerca de 1400% em base seca, e durante a reidratação o nível atingido foi de apenas 38%, acredita-se por hipótese que a reidratação não tenha restabelecido a estrutura polimérica original das partículas de alginato, uma vez que o percentual de água incorporado durante a reidratação foi muito pequeno em relação ao percentual de umidade existente antes da etapa de secagem. Acredita-se que este fato indica que a porosidade das partículas de alginato pode ter sofrido uma redução apreciável durante a etapa de secagem e que a estrutura porosa não se restabeleça na reidratação, o que pode contribuir para a redução do percentual de fotocatalisador (TiO_2) disponível para a reação catalítica. Estas observações estão de acordo com estudos que afirmam que após secas as partículas preparadas por gotejamento não reidratam e mantêm a sua estrutura

compacta (MUKAI-CORREA, 2005). Todos estes fatores são importantes pois englobam propriedades de permeabilidade, resistência mecânica, propriedades de superfície e condições de estocagem dessas esferas (FUNDUEANU et al., 1999).

A partir das curvas de secagem e reidratação apresentadas no gráfico da Figura 14, é possível verificar a ocorrência de histerese. A defasagem entre as curvas de adsorção (reidratação) e a curva de dessorção (secagem), denominada histerese, pode ocorrer devido a diversos fatores, tais como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase (RAHMAN, 1995).

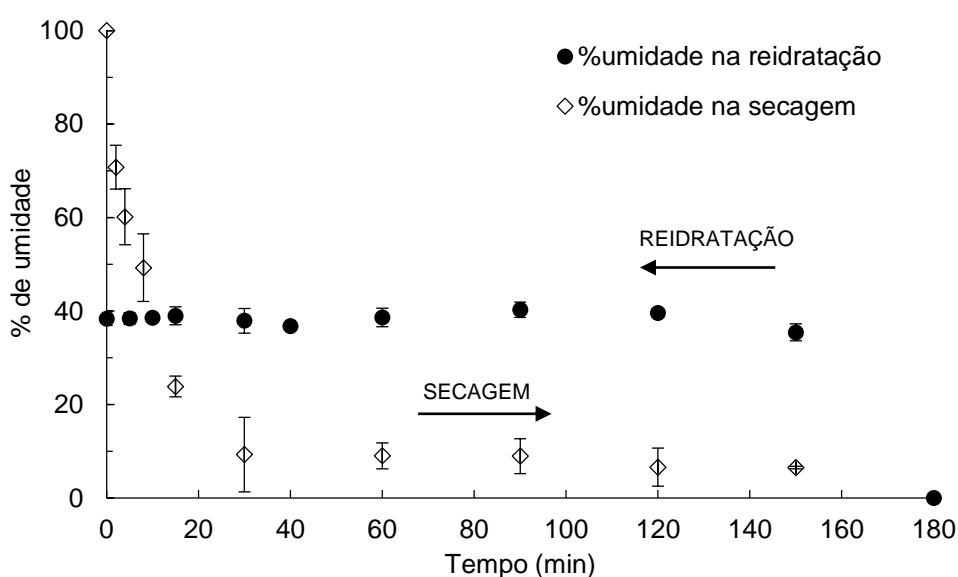


FIGURA 14 – HISTERESE PARA ESFERAS DE ALGINATO

4.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE COM CATALISADOR EM SUSPENSÃO

A seguir são relatadas as investigações a respeito da degradação efetiva do corante em termos de decaimento de carbono orgânico total e quais foram os produtos gerados após o processo fotocatalítico. Análise preliminar também indicou o tempo total dos experimentos de degradação fotocatalítica.

4.3.1 Carbono orgânico total

A degradação do corante em relação ao decaimento de absorbância foi confirmada pela redução de carbono orgânico total e a análise revelou uma significativa redução da carga orgânica, atingindo cerca de 76% de redução nos após 160 minutos de reação (FIGURA 15). Este resultado indica que o processo fotocatalítico não apenas descoloriu a amostra, mas também degradou o corante tartrazina. Assim, o decaimento da absorbância ao longo do tempo foi adotado como indicador de degradação (% Degradação).

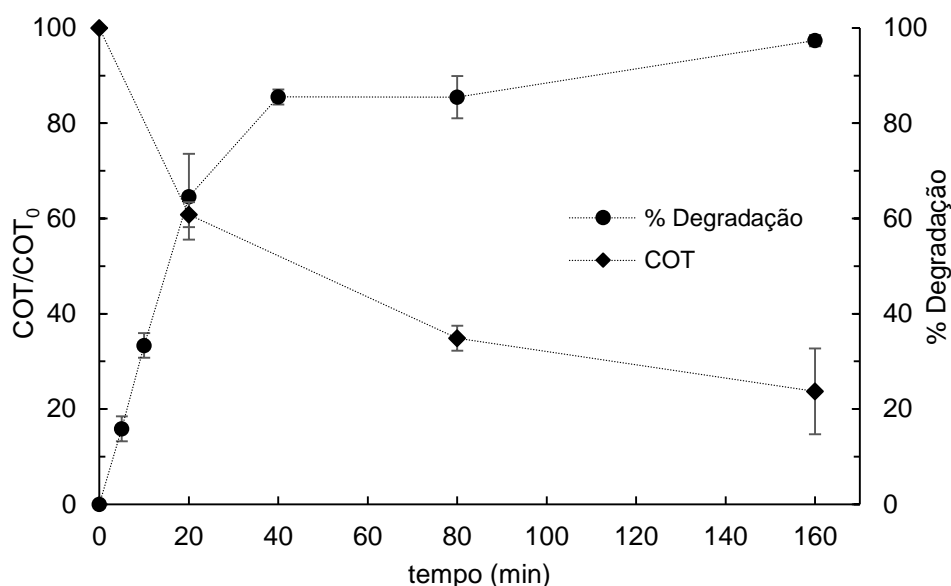


FIGURA 15 - DEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA E REMOÇÃO DE COT COM TiO_2 EM SUSPENSÃO
 NOTA: Condições experimentais: $[\text{Co}]$: 20 $\mu\text{mol/L}$; c_{TiO_2} : 0,2 g/L; pH: 5,0

4.3.2 Produtos da degradação

Estudo complementar realizado por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas foi realizado a fim de conhecer os produtos da degradação fotocatalítica após 160 minutos. O cromatograma (FIGURA 16) obtido na análise indicou que os compostos encontrados em maior proporção (picos maiores) são as moléculas representadas na Figura 17:

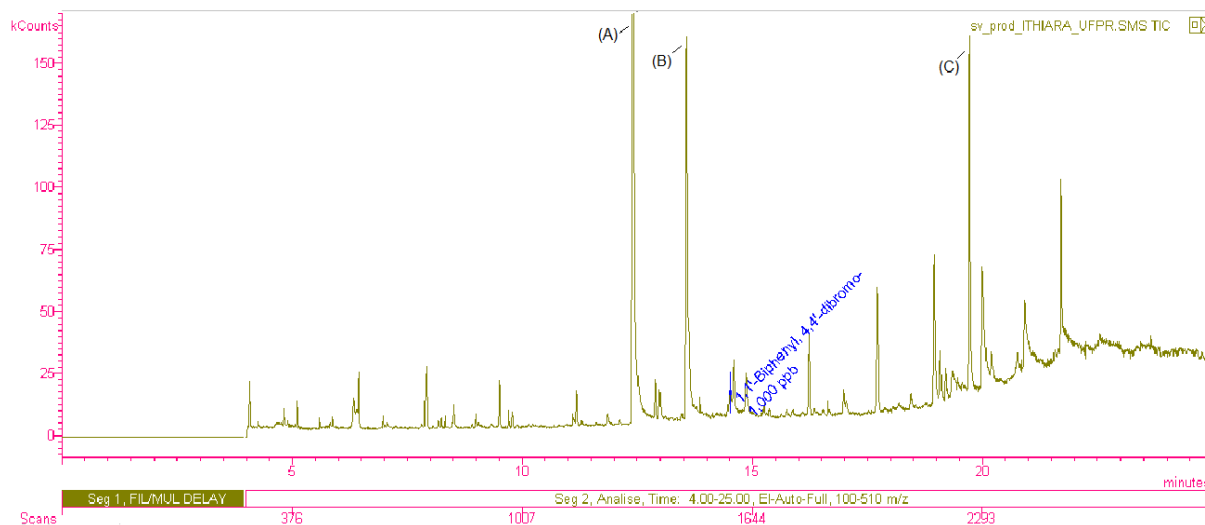


FIGURA 16- CROMATOGRAMA CG-MS PRODUTOS DA FOTOCATÁLISE
 NOTA: Método utilizado na análise CG-MS: EPA 8270.

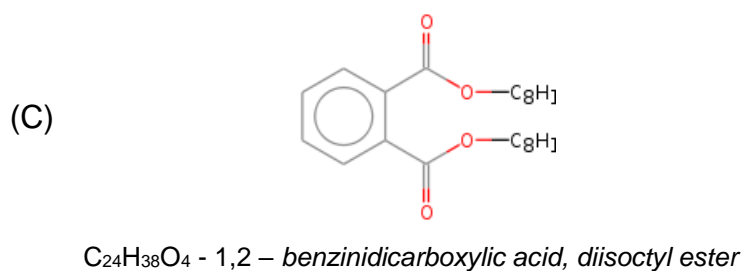
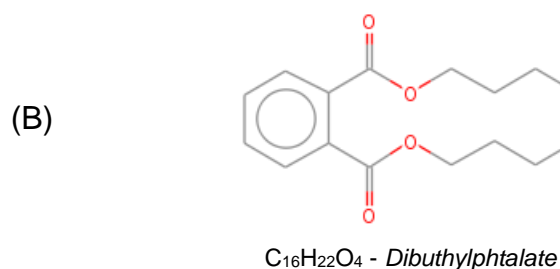
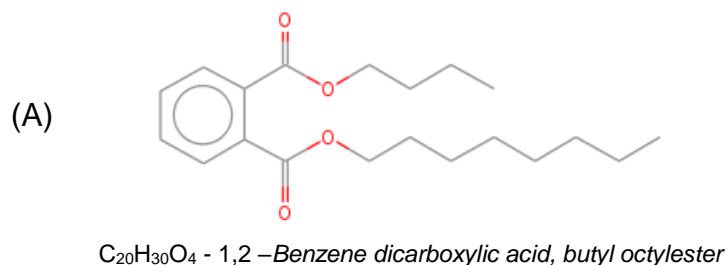


FIGURA 17 - PRODUTOS IDENTIFICADOS NA FOTOCATÁLISE.
 FONTE: NIST, 2015.

NOTA: Condições experimentais: concentração de corante: 20 $\mu\text{mol/L}$, concentração de TiO_2 : 0,2 g/L e pH: 5,0

Diante do resultado é possível concluir que os produtos da degradação apresentaram moléculas de estrutura complexa, com a presença de anéis aromáticos que podem ser mais tóxicas do que a molécula de tartrazina, indicando que a fotocatalise foi eficiente na degradação do corante, porém ainda permanecendo

moléculas com estrutura complexa. Com a finalidade de se conhecer o nível toxicológico destas moléculas é necessário um estudo de toxidez, como por exemplo, utilizando *daphnia magna*.

4.3.3 Definição do tempo de degradação

O gráfico da Figura 18 apresenta dois ensaios preliminares que foram realizados para determinação do tempo de reação total. Observa-se que em 160 minutos de reação a degradação fotocatalítica atinge níveis bastante elevados para o experimento 4 ($[Co]=20\mu\text{mol/L}$; $C_{TiO_2}=0,2\text{ g/L}$; $pH=9,0$), sendo que para 40 minutos a reação já poderia ser cessada, podendo ser adotado para tornar o processo mais rápido e economicamente viável. Em contrapartida, para o experimento 8 ($[Co]=200\mu\text{mol/L}$; $C_{TiO_2}=0,2\text{ g/L}$; $pH=9,0$), o tempo de 40 minutos ainda é insuficiente e atinge mais que o dobro em termos de percentual de degradação em 160 minutos. Assim sendo, para otimizar o processo, as análises posteriores são baseadas nos tempos de 40 e 160 minutos.

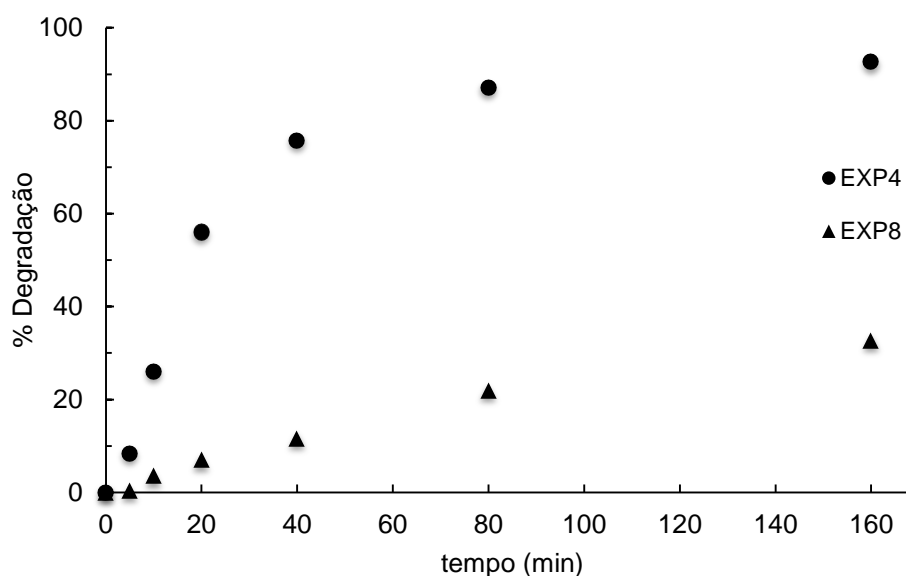


FIGURA 18 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

4.3.4 Avaliação da degradação para 160 minutos

Conforme a Tabela 3 os experimentos apresentaram capacidade de degradação na faixa de 14,1 a 97,3%, nas condições determinadas no Planejamento Fatorial 2^3 , com ponto central.

O maior percentual de degradação ocorreu para o experimento 3 ([Co]=20 $\mu\text{mol/L}$; C_{TiO_2} =0,2g/L; pH=5,0) sendo que o experimento 2 apresentou resultado muito similar ([Co]=20 $\mu\text{mol/L}$; C_{TiO_2} =0,1 g/L; pH=9,0). Esses resultados estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 19. Fica evidente que nos níveis de menor concentração de corante [Co] a degradação foi mais intensa.

TABELA 3 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COMPLETO COM OS VALORES E RESPECTVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE DEGRADAÇÃO PARA 160 MINUTOS.

Experimento	Variáveis			Resposta	
	[Co]	C_{TiO_2}	pH	% Degradação	Desvio padrão
1	-1	-1	-1	93,9	2,5
2	-1	-1	+1	97,0	1,7
3	-1	+1	-1	97,3	1,2
4	-1	+1	+1	92,6	1,3
5	+1	-1	-1	14,1	1,8
6	+1	-1	+1	26,7	3,5
7	+1	+1	-1	21,3	1,1
8	+1	+1	+1	32,7	6,7
9	0	0	0	57,1	5,3
				MÉDIA	2,8

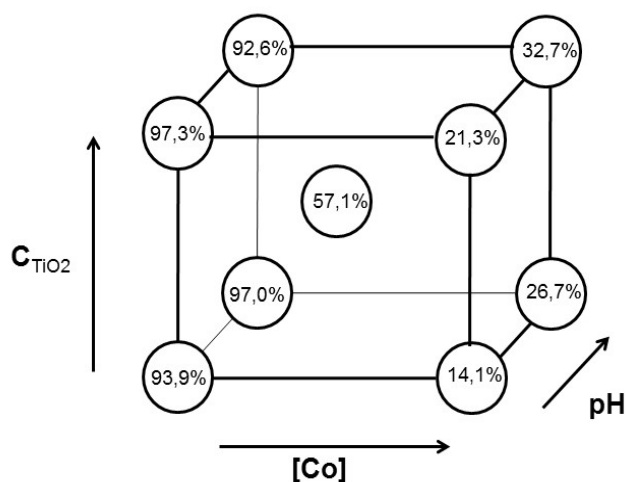


FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 PARA OS VALORES DE RESPOSTA MÉDIOS EM TERMOS DE % DE DEGRADAÇÃO APÓS 160 MINUTOS

Os gráficos das Figuras 20 e 21 apresentam os resultados dos experimentos de 1 a 4 correspondentes ao nível inferior de concentração de corante, e dos experimentos 5 a 8 correspondentes ao nível superior, aqui denominados condição diluída e concentrada, respectivamente. Foi observado que os dados dos experimentos da condição diluída, já alcançaram degradação praticamente completa em 160 minutos, enquanto que para a condição concentrada, os níveis de degradação para o mesmo tempo não chegam a 40%.

As respostas experimentais em termos de degradação foram muito próximas para a concentração de corante em seu nível mínimo, variando de 92,6 a 97,3%. Uma das possíveis causas é que se trabalhou com condição muito diluída, e o percentual de degradação do corante foi alto para praticamente todos os experimentos, não sendo possível determinar claramente como as variáveis pH e concentração de catalisador influenciaram no processo, conforme ilustra a Figura 20.

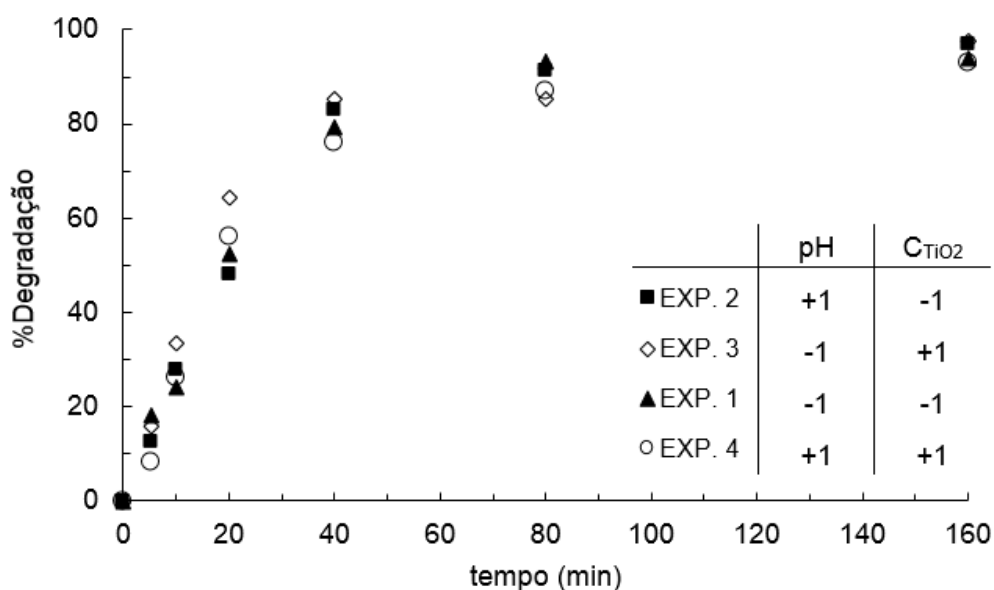


FIGURA 20 - PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO PARA [CO]=20 μ MOL/L (CONDIÇÃO DILUÍDA)

Assim na condição diluída de corante, o efeito do pH sobre a decomposição do corante foi menos expressivo tanto para o nível inferior de catalisador, quanto para o nível superior. Mantendo a concentração de catalisador no menor nível, ao aumentar o pH ocorreu um aumento de 3,30% na degradação, enquanto que mantendo o catalisador no seu maior nível, o percentual sofreu um decréscimo de 4,83%.

Os ensaios realizados na condição concentrada de corante (experimentos 5 a 8) permitiram identificar os efeitos do pH e da concentração de catalisador sobre a degradação. Tanto para o nível inferior quanto para o nível superior de catalisador, ao

aumentar o pH a porcentagem de degradação aumentou 89,3% e 53,5%, respectivamente. Além disso, os melhores resultados obtidos foram de 32,7 e 26,7% de degradação em pH alcalino. O gráfico da Figura 21 ilustra este comportamento. Ainda é possível verificar que o efeito do pH é significativo, mas independente da concentração de catalisador. A diferença no percentual de degradação verificada entre os experimentos 5 e 6 ($C_{TiO_2}=0,1$ g/L) e entre 7 e 8 ($C_{TiO_2}=0,2$ g/L) é a mesma, nos tempos de 80 e 160 minutos, reforçando a hipótese de que a concentração de catalisador não influencia no processo.

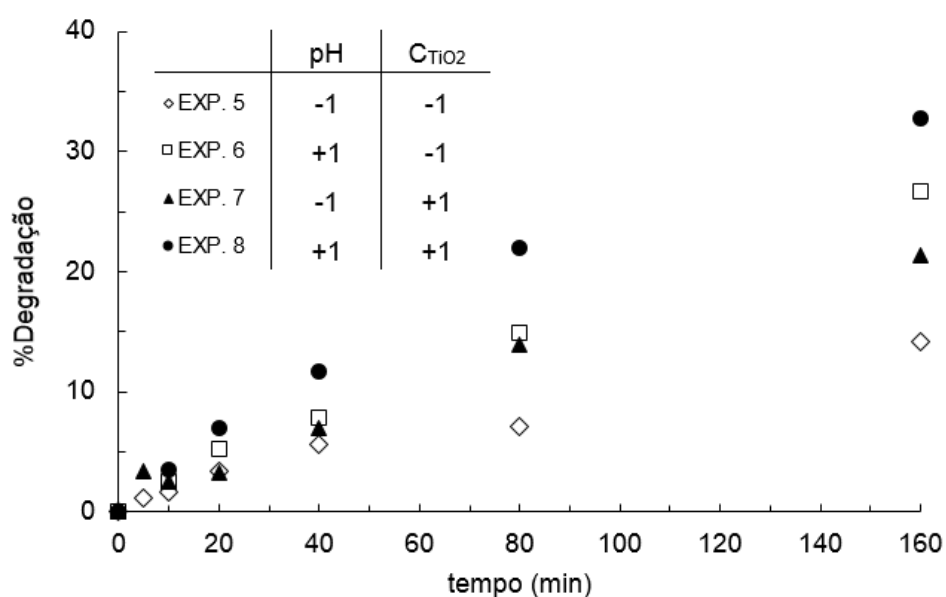


FIGURA 21 - PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO PARA $[Co]=200$ μ MOL/L (CONDIÇÃO CONCENTRADA)

Realizando a análise estatística dos dados, o gráfico de Pareto (FIGURA 22) demonstra que o efeito da concentração de corante ($[Co]$), o efeito do pH e sua interação foram significativos a um nível de 95% de confiança para 160 minutos de reação.

O efeito da concentração do TiO_2 (C_{TiO_2}) ficou no limite de contribuir significativamente para o fenômeno e foi desconsiderado na análise. Essa interpretação foi reforçada ao observar que a interação $[Co] \times C_{TiO_2}$ foi levemente superior ao mesmo. Estatisticamente isso pode ser atribuído a um fenômeno de erro aleatório associativo, bem como em decorrência da grande importância individual do efeito principal de corante (NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2001). A interação entre a concentração de catalisador e o pH, indicado pelo termo $C_{TiO_2} \times pH$ foi considerado não significativo para o nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

A concentração do corante apresentou efeito negativo ($p < 0,05$), para o tempo de 160 minutos, ou seja, o aumento da concentração proporcionou uma redução do percentual de substrato degradado. Tal comportamento pode ser explicado pois se a solução está muito concentrada, uma quantidade razoável da radiação UV pode ser absorvida pelas moléculas do corante e não estimular o catalisador TiO_2 (FIGURA 23). Neste caso, as moléculas de corante minimizam a intensidade de luz (radiação eletromagnética) que atingiria a superfície do catalisador, reduzindo a formação dos radicais responsáveis pela oxidação (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). Em consequência desse fenômeno, a cinética de fotodegradação se desvia do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração de poluente (RIGONI, 2006; GAYA e ABDULLAH, 2008; NEPPOLIAN et al., 2002).

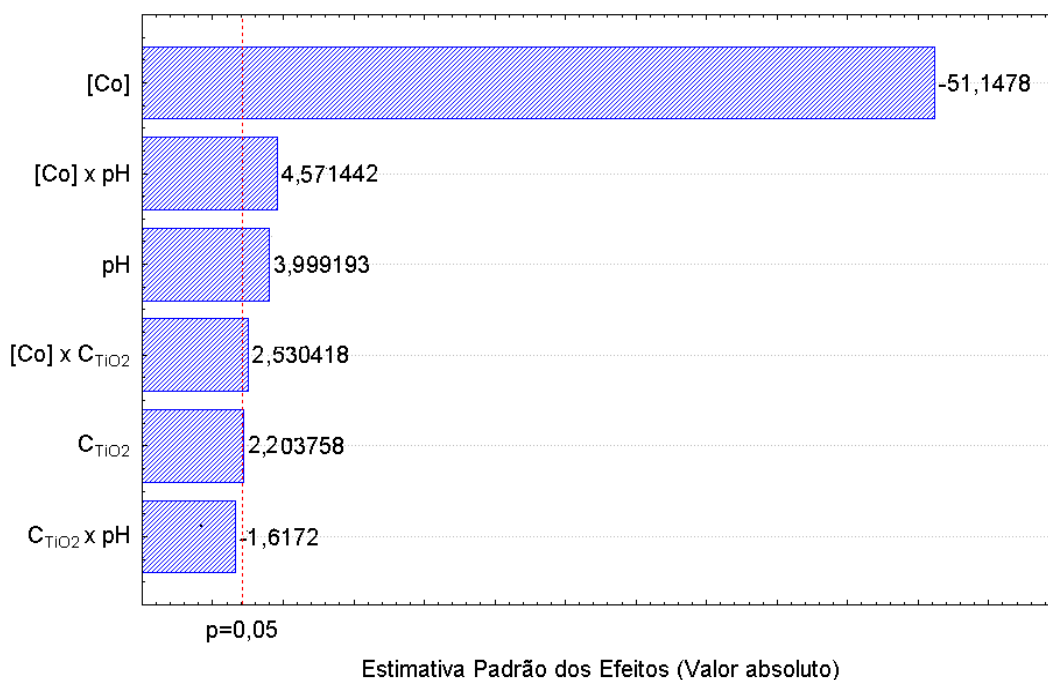


FIGURA 22- GRAFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS APÓS 160 MINUTOS

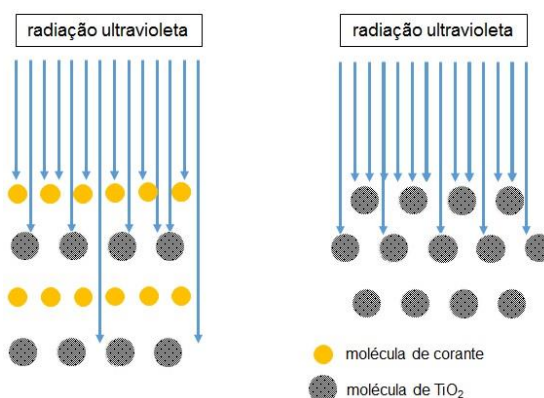


FIGURA 23 - INTERFERENCIA DO CORANTE E DAS PARTÍCULAS DO TiO_2 NA INCIDENCIA DA RADIAÇÃO UV

O pH também apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) e positivo, ou seja, o aumento do pH leva ao aumento do percentual de degradação. Assim o pH 9,0 favorece a degradação, como pode ser observado claramente nos resultados encontrados para a condição concentrada de corante (TABELA 3). Embora na condição diluída de corante, o maior percentual de degradação (97,3%) observado foi em pH 5,0, este comportamento aparentemente contraditório não é significativo ao comparar as variações de degradação e desvios padrão observados nos experimentos (TABELA 3).

O maior percentual de degradação em pH alcalino pode ser explicado devido ao aumento de íons hidroxila (OH^-) no meio reacional, que por sua vez, induzem a formação de mais radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) conforme Gupta et al. (2011) também observaram para o corante tartrazina. Estes radicais são altamente oxidantes e provocam o processo de degradação, logo quanto mais radicais são formados, maior é o percentual a ser degradado.

Assim posto, repetindo a análise estatística considerando apenas a concentração do poluente ($[\text{Co}]$), o pH e a sua interação ($[\text{Co}] \times \text{pH}$) como variáveis que apresentaram efeito significativo no processo, o gráfico de Pareto é apresentado na Figura 24.

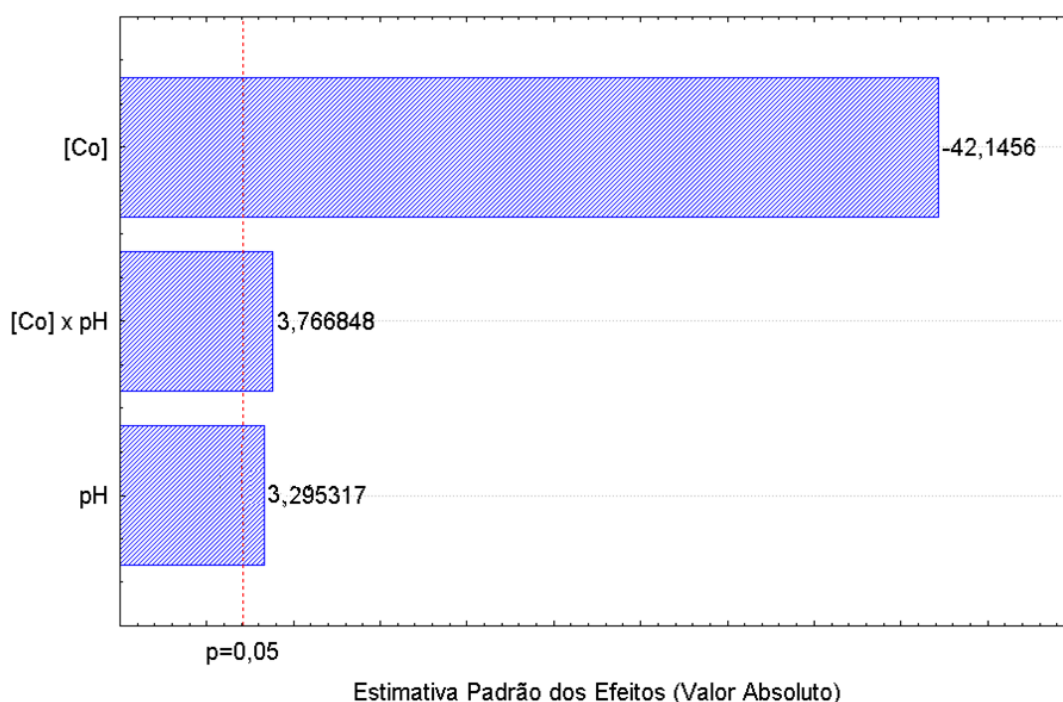


FIGURA 24 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS E SIGNIFICATIVOS PARA 160 MINUTOS

A superfície de resposta gerada a partir do modelo (Equação 22), está apresentada na forma gráfica na Figura 25, onde pode-se observar a forte influência da concentração de corante no fenômeno da degradação.

$$\% \text{Degradação}([Co], pH) = 59,2078 - 35,7521.[Co] + 2,7954.pH + 3,1954.[Co].pH \quad (22)$$

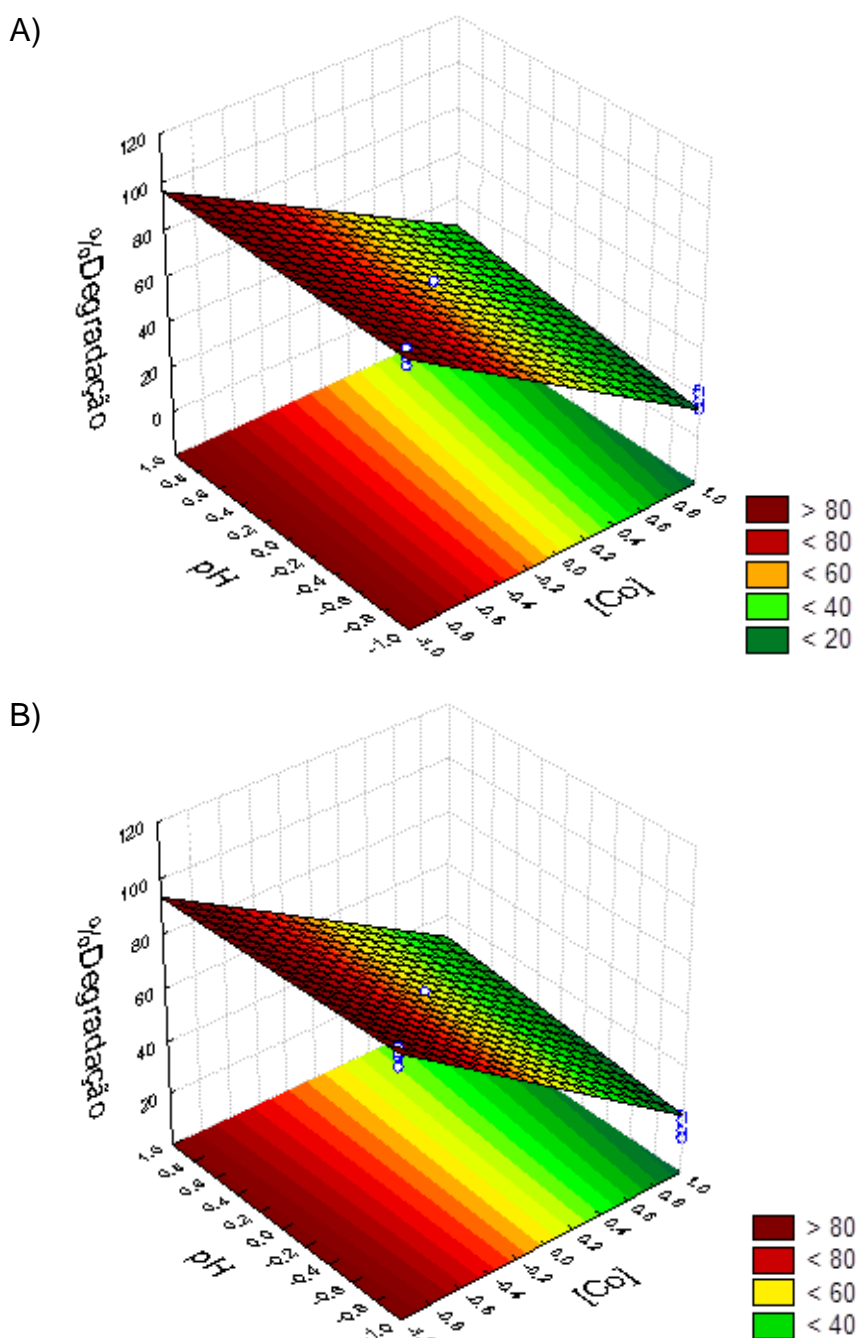


FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA 160 MINUTOS DE DEGRADAÇÃO PARA C_{TiO_2} NOS NÍVEIS -1 (A) E +1 (B).

A fim de verificar a qualidade do modelo a Tabela 4 apresenta a resposta registrada nos experimentos, em valores médios, e a resposta gerada pelo modelo ajustado. Observa-se que os desvios são pequenos e por isso o modelo estatístico obtido está adequado.

TABELA 4 - VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS E VALORES AJUSTADOS PELO MODELO

Experimento	[Co]	C _{TiO2}	pH	Experimental	Modelo	Desvio Absoluto
1	-1	-1	-1	93,9	95,4	1,5
2	-1	-1	1	97,0	94,6	2,4
3	-1	1	-1	97,3	95,4	2,0
4	-1	1	1	92,6	94,6	1,9
5	1	-1	-1	14,1	17,5	3,4
6	1	-1	1	26,7	29,4	2,7
7	1	1	-1	21,3	17,5	3,9
8	1	1	1	32,7	29,4	3,3
9	0	0	0	57,1	59,2	2,1
					MÉDIA	2,6

Os erros experimentais mostraram uma distribuição aleatória (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001), indicando que os erros experimentais são independentes, e que o modelo estatístico é representativo. A qualidade do ajuste também pode ser verificada por meio do gráfico de valores observados x valores ajustados. Quanto mais os dados se ajustam à reta identidade, melhor é a qualidade do ajuste. (FIGURA 26).

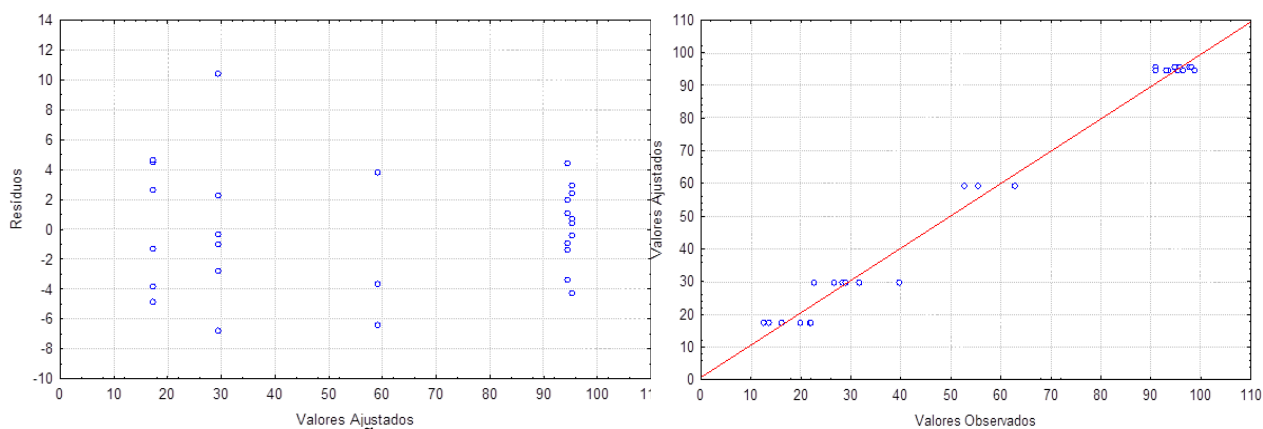


FIGURA 26 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS VS. VALORES AJUSTADOS (160 MINUTOS)

4.3.3 Avaliação da degradação para 40 minutos

Os resultados também foram avaliados para o tempo de 40 minutos. O Planejamento revelou um potencial de degradação entre 7,0 e 85,5% (TABELA 5). O maior percentual de degradação também ocorreu para o experimento 3 ([Co]=20 $\mu\text{mol/L}$; C_{TiO_2} =0,2g/L; pH=5,0) sendo que o experimento 2 apresentou resultado na mesma ordem de grandeza ([Co]=20 $\mu\text{mol/L}$; C_{TiO_2} =0,1 g/L; pH=9,0). Já o pior resultado obtido foi no experimento 7, com maior teor de corante e catalisador e menor pH ([Co]=200 $\mu\text{mol/L}$; C_{TiO_2} = 0,2 g/L e pH=5,0). Esses resultados revelam que nos níveis de menor concentração de corante [Co] e em geral, maior pH a degradação foi mais intensa.

TABELA 5 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COM OS VALORES E RESPECTIVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE DEGRADAÇÃO PARA 40 MINUTOS

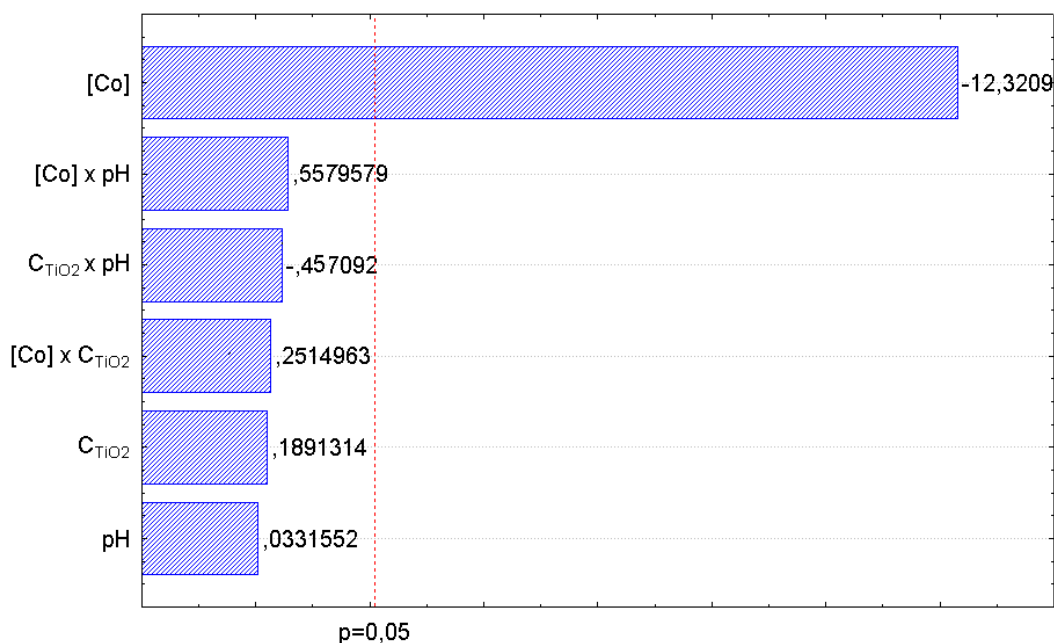
Experimento	Variáveis			Resposta	
	[Co]	C_{TiO_2}	pH	% Degradação	Desvio padrão
1	-1	-1	-1	79,3	3,0
2	-1	-1	+1	82,8	1,9
3	-1	+1	-1	85,5	1,6
4	-1	+1	+1	75,8	1,9
5	+1	-1	-1	5,6	0,4
6	+1	-1	+1	7,8	2,6
7	+1	+1	-1	7,0	3,0
8	+1	+1	+1	11,7	1,8
9	0	0	0	21,0	3,0
				MÉDIA	2,1

Foi possível observar que, em 40 minutos de reação, para todas as condições em que o corante se encontra diluído, cerca de 85% da degradação obtida em 160 minutos foi alcançada. Já para a condição concentrada, apenas cerca de 34% do total foi atingido. Isso mostra que, neste tempo a reação em condição concentrada, está ainda em crescente evolução, ao contrário da condição diluída em que já apresentou alto percentual de degradação, ou seja, a cinética da reação diminui com o aumento da concentração.

Realizando a análise estatística dos resultados experimentais apresentados na Tabela 5, verificou-se que apenas a concentração de corante teve efeito significativo

($p < 0,05$) sobre a degradação durante os 40 minutos de reação (FIGURA 27). Este efeito foi negativo, uma vez que ao aumentar sua concentração, o percentual de degradação diminuiu, similarmente à análise realizada para o tempo de 160 minutos. A partir destes dados o percentual de degradação pode ser escrito na forma do modelo dado pela Equação 23:

$$\% \text{Degradação}([Co]) = 41,8284 - 36,4170.[Co] \quad (23)$$



Estimativa Padrão dos Efeitos (Valores Absolutos)

FIGURA 27 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA 40 MINUTOS DE REAÇÃO

A Tabela 6 apresenta os valores de degradação observados nos experimentos (experimental) e os valores ajustados pelo modelo. Verifica-se que para o experimento 9 referente ao ponto central do Planejamento Experimental, o desvio absoluto entre valor observado experimentalmente e o valor ajustado pelo modelo é bastante expressivo, o que indica que o modelo não representa bem o comportamento observado. Possivelmente não apenas a concentração de corante (110 $\mu\text{mol/L}$) influenciou na degradação, mas as variáveis pH (7,0) e concentração de catalisador (0,15 g/L) tiveram relevância, embora desconhecida.

TABELA 6 - VALORES OBSERVADOS E AJUSTADOS PELO MODELO

Experimento	[Co]	C _{TiO2}	pH	Experimental	Modelo	Desvio Absoluto
1	-1	-1	-1	79,3	78,2	1,0
2	-1	-1	1	82,8	78,2	4,5
3	-1	1	-1	85,5	78,2	7,3
4	-1	1	1	75,8	78,2	2,5
5	1	-1	-1	5,6	5,4	0,2
6	1	-1	1	7,8	5,4	2,4
7	1	1	-1	7,0	5,4	1,5
8	1	1	1	11,7	5,4	6,3
9	0	0	0	21,0	41,8	20,8
					MÉDIA	5,2

A partir dos valores resultantes do desvio absoluto entre o valor experimental e o ajustado pelo modelo, a qualidade do ajuste não foi tão boa quanto para os experimentos a 160 minutos. Isto pode ser atribuído a maior importância de propagação de erros devido a metodologia experimental (amostragem, leitura da absorbância, etc). Esses ruídos são mais importantes quanto menor o tempo do experimento, no caso, o tempo de reação de fotodegradação. Nos primeiros minutos, a reação ocorre muito rapidamente, e vários fenômenos acontecem simultaneamente, por isso uma diferença no momento da retirada de amostra, já pode ter um ruído associado.

Os erros experimentais também mostraram uma distribuição aleatória (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001), ou seja, os erros experimentais são independentes e o modelo estatístico é representativo. É possível perceber que a qualidade não foi tão boa pois quando o modelo comete um erro, os dados ficam distantes da reta identidade (FIGURA 28).

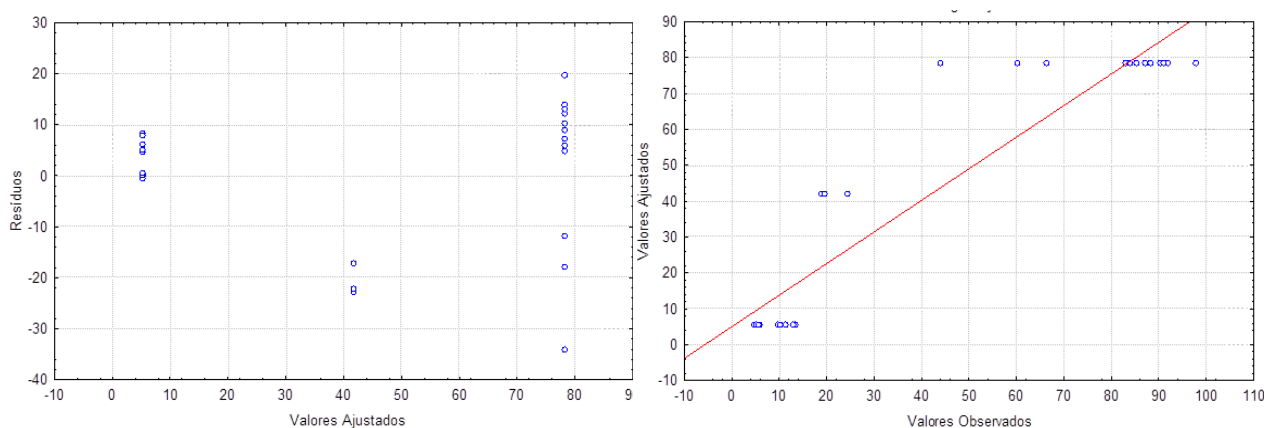


FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS VS. AJUSTADOS (40 MINUTOS)

4.3.4 Avaliação da degradação em molécula por volume ao longo do tempo

Outra abordagem relevante é a degradação com base em moléculas eliminadas por unidade de volume ao longo do tempo. Assim posto, os resultados também foram avaliados para os tempos de 40 e 160 minutos (TABELA 7). O Planejamento Experimental bem como a resposta obtida em termos de concentração de moléculas degradadas de tartrazina, foram gerados conforme a expressão (Equação 24):

$$\text{Concentração de moléculas degradadas} = \frac{\text{Concentração inicial} \cdot \% \text{ Degradação}}{100} \quad (24)$$

TABELA 7 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COM OS VALORES E RESPECTIVAS RESPOSTAS EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS DEGRADADAS

Experimento	Variáveis			Resposta			
				40 minutos		160 minutos	
	[Co]	C _{TiO2}	pH	Concentração (µmol/L)	Desvio Padrão	Concentração (µmol/L)	Desvio Padrão
1	-1	-1	-1	15,8	2,3	19,0	0,5
2	-1	-1	+1	16,6	4,0	19,4	0,4
3	-1	+1	-1	17,1	0,3	19,5	0,2
4	-1	+1	+1	15,2	5,5	18,6	0,3
5	+1	-1	-1	11,1	0,8	28,2	3,7
6	+1	-1	+1	15,7	9,1	53,4	7,1
7	+1	+1	-1	13,9	6,0	42,7	2,2
8	+1	+1	+1	23,3	3,6	65,4	3,3
9	0	0	0	23,1	3,4	62,8	5,8
				MÉDIA	3,9	MÉDIA	2,6

Nesta abordagem para 40 minutos e condição concentrada de corante, a maior degradação molecular ocorreu com o maior teor TiO₂ no pH 9,0 (experimento 8) e a menor degradação ocorreu em concentração de TiO₂ e pH em seus valores inferiores. Mesmo assim, a diferença não é expressiva de 23 para 11 µmol/L, quando comparada ao teor inicial de 200 µmol/L, o que confirma que a presença do corante e do catalisador interfere negativamente para o fenômeno nesta mudança de condição (nível do planejamento). Um maior número de moléculas para ser degradado não favorece a operação pela restrição de passagem de ondas eletromagnéticas, conforme já discutido (FIGURA 23). Logo, reatores com menores passos óticos, ou seja, reatores de filmes são mais efetivos.

Para 160 minutos, analisando os dados do maior nível de concentração de corante, a condição de maior degradação (65 $\mu\text{mol/L}$) foi também o experimento 8, mas a menor foi o experimento 5 (28,2 $\mu\text{mol/L}$; $[\text{Co}]=200 \mu\text{mol/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,1 \text{ g/L}$ e $\text{pH}=5,0$). O pH maior pode ser decorrente da maior formação de radicais hidroxila (GUPTA et al., 2011), a maior concentração de TiO_2 pode ser relevante pela maior disponibilidade superficial e pelo maior tempo de exposição à radiação.

A avaliação do processo de degradação segundo as abordagens estudadas revelou que é possível obter taxas de degradação significativas nas duas condições diluída ou concentrada. Apesar de a condição concentrada de corante atingir apenas 33% de remoção, pode-se ter uma redução de tamanho de equipamentos necessários na escala comercial, favorecendo a economia do processo. Um sistema em série ou reatores do tipo filme podem ser considerados a fim de otimizar o fluxo e a área irradiada.

4.3.5 Avaliação da ação isolada da UV e do TiO_2

A avaliação da ação isolada da UV e do TiO_2 foi realizada mediante experimentos de fotólise, catálise e fotocatálise nas condições do experimento 2 ($[\text{Co}]=20 \mu\text{mol/L}$; $\text{pH}=9,0$; $C_{\text{TiO}_2}=0,1 \text{ g/L}$) e os resultados obtidos estão apresentados na forma gráfica na Figura 29.

A fotólise, ou seja, o tratamento do corante apenas com a ação da luz UV, sem o catalisador TiO_2 , apresentou cerca de 22% de eficiência de degradação, enquanto que para a fotocatálise, este valor aumentou para 97%. Sem a presença do catalisador, a degradação ocorre pela incidência da luz UV diretamente na molécula do corante. Na fotocatálise a radiação atinge o catalisador produzindo os sítios ativos (elétron/lacuna), para então a tartrazina ser adsorvida nestes sítios e o processo de degradação ocorrer (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). Os resultados obtidos indicam que o TiO_2 tem papel fundamental no aumento da eficiência do processo de degradação.

Ao avaliar a ação isolada do TiO_2 nas mesmas condições, é possível observar que houve degradação, apesar de ter sido em menor grau (cerca de 13%). Segundo

Albarelli et al. (2009) este fato ocorre mediante a adsorção do corante nas partículas do TiO_2 . Portanto, este efeito não pode ser desconsiderado mesmo que em menor proporção.

O teste realizado sem a ação de catalisador e sem radiação ultravioleta apresentou valores de absorvância ao longo do tempo em níveis baixos (inferior a 5%) e como se trata de valores com ordem de grandeza muito próxima ao erro associado à leitura do equipamento, pode-se considerar que o corante não apresenta degradação significativa após 160 minutos. Ao comparar estes efeitos isolados com o efeito dos agentes combinados (UV + TiO_2) foi possível verificar que apresentaram potencial de degradação muito superior, chegando a níveis bastante elevados (97%), conforme os resultados apresentados na Tabela 3 e no gráfico da Figura 28.

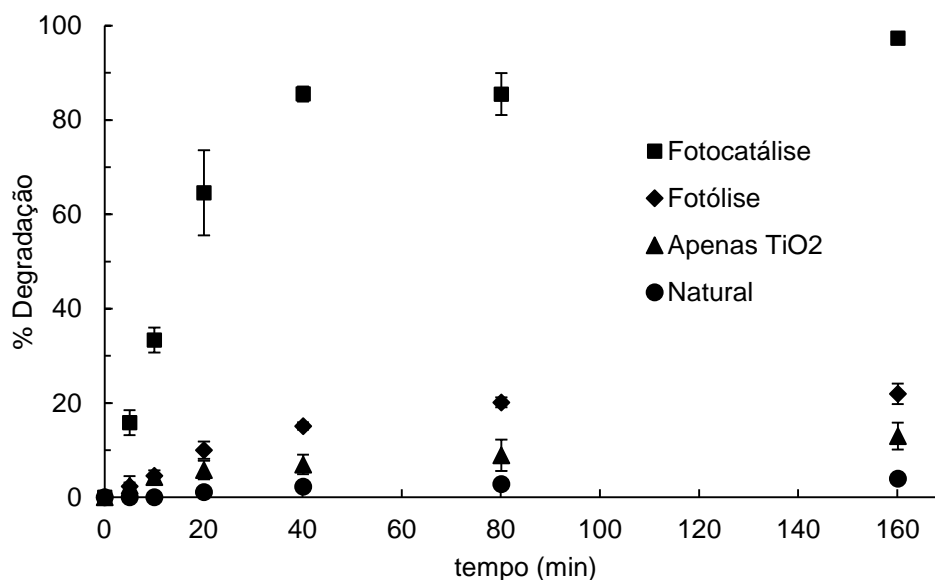


FIGURA 29 - AVALIAÇÃO DOS AGENTES ENVOLVIDOS NA DEGRADAÇÃO

4.4 DEGRADAÇÃO COM TiO_2 IMOBILIZADO

4.4.1 Investigação da adsorção do corante nas esferas de alginato com TiO_2

O primeiro teste realizado com as esferas de alginato contendo TiO_2 avaliou a capacidade de adsorção do corante por contato da solução do mesmo com a matriz. Fazendo um acompanhamento da absorvância durante 160 minutos de contato, foi

possível verificar que não ocorreu processo de adsorção significativo do corante, uma vez que não houve mudança de cor da solução estudada.

No estudo desenvolvido a adsorção não foi significativa a ponto de alterar a absorvância do efluente e visualmente também não foi observada nenhuma mudança significativa na coloração das esferas. Este resultado não exclui a possibilidade de ter ocorrido a adsorção de uma pequena fração do corante nos sítios de TiO_2 presentes na superfície das esferas de alginato, uma vez que nos resultados dos ensaios apresentados na Figura 28, para o TiO_2 em suspensão foi considerado a hipótese de que a queda da absorvância na solução se deu devido a adsorção do corante nas partículas do catalisador.

4.4.2 Ensaios de fotocatalise

Ensaios utilizando o TiO_2 imobilizado nas esferas de alginato foram realizados possibilitando a sua comparação com o uso do catalisador em suspensão. A análise termogravimétrica realizada quantificou o TiO_2 que efetivamente ficou imobilizado em determinada massa de esferas, sendo possível determinar a massa correspondente à concentração de catalisador reproduzida nos ensaios com o catalisador em suspensão, conforme Zhu et al. (2012) realizaram em seus estudos.

Desta maneira, os ensaios revelaram que a degradação atingida foi bem inferior ao sistema convencional (TiO_2 em suspensão), atingindo o máximo de 27% de degradação após 160 minutos (FIGURA 30).

O experimento conduzido a pH 5,0 e concentração de TiO_2 correspondente a 0,2 g/L foi o que apresentou maior eficiência de degradação. Conforme discutido na seção 4.3, o pH é um parâmetro importante para explicar a fotodegradação. Neste caso, o pH menor favoreceu de maneira predominante o processo, mesmo podendo haver a interferência causada pela obstrução da passagem de luz no meio reacional, já que a massa de esferas utilizada para esta condição foi correspondente ao nível máximo. A maior quantidade de esferas proporcionou maior área de contato entre o corante e o catalisador e este fato pode ter superado o efeito do pH. Em pH 9,0 e

concentração de TiO_2 correspondente a 0,1 g/L, a degradação atingiu apenas 15% de eficiência. Provavelmente devido à pouca quantidade de catalisador disponível.

O sistema em suspensão foi mais eficiente quando comparado ao imobilizado, pois, como as partículas do TiO_2 estão espalhadas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais $\bullet\text{OH}$ formados e as moléculas de corante diminui (TEIXEIRA e JARDIM, 2004 apud VOHRA e DAVIS, 1993; BIDEAU et al., 1995; OLLIS, PELIZETTI e SERPONE, 2001).

Enquanto que no sistema em suspensão a área de contato entre o catalisador e o substrato é maior, no sistema imobilizado a área disponível é limitada, uma vez que apenas o TiO_2 que ficou na superfície da esfera pode provocar a fotocatalise, a formação dos radicais responsáveis pela degradação fica prejudicada, levando à redução da eficiência (ALBARELLI et al., 2009). Dessa maneira, seria necessário utilizar maior quantidade de esferas, para compensar a fração de TiO_2 que ficou indisponível.

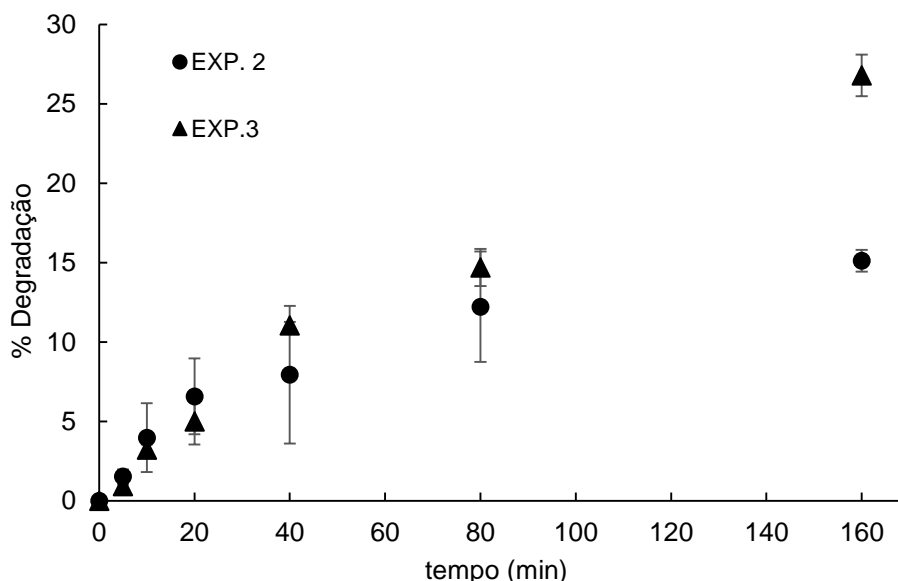


FIGURA 30- DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO ESFERAS DE ALGINATO COM TiO_2 IMOBILIZADO

Rincón e Pulgarin (2003) citam alguns fatores que influenciam a atividade fotocatalítica do TiO_2 imobilizado quando utilizado para degradação de matéria orgânica, dentre os quais: a) diminuição da superfície específica do catalisador acessível à luz; b) a trajetória da luz para atingir as camadas de TiO_2 que estão em contato com a suspensão aumenta com a concentração de TiO_2 fixo, porque a fonte

de luz é externa ao sistema de reação, e c) o aumento da distância média entre as moléculas de corante e o TiO_2 que diminui a probabilidade de ataque pelo radical $\bullet\text{OH}$ quando comparado ao TiO_2 suspenso.

Outro fator determinante na redução da eficiência pode ser explicado devido a opacidade adquirida pelas esferas após serem secas. Para uma boa matriz de imobilização, é necessário que o material seja transparente a radiação ultravioleta para minimizar a sua interferência (FIGURA 23) (DIJKSTRA et al., 2001; POZZO, BALTANÁS e CASSANO, 1997).

Autores afirmam que o alginato em gel constitui uma estrutura altamente porosa. Ao passarem pelo processo de secagem aplicado neste estudo, as esferas utilizadas podem ter perdido a estrutura porosa e, ao serem reidratadas na solução de corante, não voltaram a apresentar a estrutura anterior. Vreeker et al. (2008) estudaram a estrutura do alginato após reidratação, e relataram que dentre outros fatores, é dependente da composição de alginato (estruturas M e G na Figura 3) e a concentração de sal na solução de reidratação. Além disso, estudos apontam que partículas de alginato de cálcio quando secas por liofilização, apresentam considerável reidratação após contato com a água e é observada apenas mudança parcial de sua estrutura (MUKAI-CORREA, 2005), demonstrando que o método de secagem pode influenciar fortemente.

É importante salientar, que a secagem das esferas foi realizada para aproximar o experimento da escala real, pois comercialmente não é vantajoso trabalhar com esferas úmidas por questões de armazenamento, manipulação e transporte; além de garantir a estabilidade mecânica das esferas (LAGOA e RODRIGUES, 2009). Entretanto, a manutenção da sua estrutura, em razão do alto conteúdo de água ainda é um problema a ser resolvido.

Vale ressaltar que os ensaios de degradação com TiO_2 imobilizado realizados em duplicata, não apresentaram desvios padrão elevados mostrando que as esferas confeccionadas se apresentaram homogêneas quanto à distribuição de partículas de TiO_2 em sua superfície.

Em sistemas comerciais, é mais vantajoso utilizar reatores nos quais o TiO_2 esteja imobilizado, pois assim elimina-se a necessidade de recuperação do mesmo, o que é um problema sério devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Pode ser que com a utilização de outros tipos de reatores, como os empacotados (SARKAR,

CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015) e os reatores tipo filme, esta eficiência possa ser aumentada, além de ser possível tratar um maior volume de efluente e operar em regime contínuo.

4.5 ESTUDO CINÉTICO DA FOTOCATÁLISE

Estudos da cinética de fotocatalise foram realizados a fim de identificar a ordem da reação de degradação do corante. Durante a realização dos ensaios observou-se que houve uma elevação de temperatura de aproximadamente 15°C desde o início dos experimentos (25°C) até 160 minutos (40°C). Tanto para o sistema com catalisador em suspensão quanto para o imobilizado, a faixa de temperatura observada foi pequena implicando em uma variação pequena da constante da taxa (TABELA 8). Esta constatação está de acordo com o que Gálvez et al. (2001) e Fox e Dulay (1993) afirmaram em seus estudos: a constante da taxa não se modifica apreciavelmente com a variação da temperatura do sistema, por se tratar de uma reação iniciada pela absorção de fótons. Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento, pois a energia de ativação é pequena.

TABELA 8 - VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Tempo (min)	TiO ₂ em suspensão			TiO ₂ imobilizado		
	T (°C)	T (K)	k' (min ⁻¹)	T (°C)	T (K)	k (100mL/mg.min)
0	25,6	298,8	0,0000	27,0	300,15	0,0000
5	26,0	299,2	0,0349	27,2	300,35	0,0048
10	26,9	300,1	0,0421	27,8	300,95	0,0083
20	28,9	302,0	0,0528	28,4	301,55	0,0071
40	30,8	304,0	0,0490	29,9	303,05	0,0089
80	35,8	308,9	0,0278	33,1	306,25	0,0055
160	40,4	313,6	0,0236	37,9	311,05	0,0067

NOTA: condições experimentais: [Co]=20 µmol/L; C_{TiO₂} = 0,1 g/L, pH =9,0.

4.5.1 Identificação da ordem da reação com TiO₂ em suspensão

Para o estudo da cinética da reação, foi utilizado o modelo cinético de Langmuir dado pela Equação 18 apresentada no Capítulo 3:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k' t \quad (25)$$

Os dados experimentais de um ensaio típico (experimento 2), apresentados na Figura 31 revelaram que ocorre uma degradação acentuada nos primeiros 40 minutos de ensaio, correspondendo este intervalo de tempo à faixa dinâmica. Nos instantes posteriores baixas taxas de degradação são verificadas, indicando que o sistema tende a se estabilizar mantendo a concentração de corante residual constante. Com base nesta constatação, os dados utilizados para o ajuste cinético foram os dados registrados até 40 minutos.

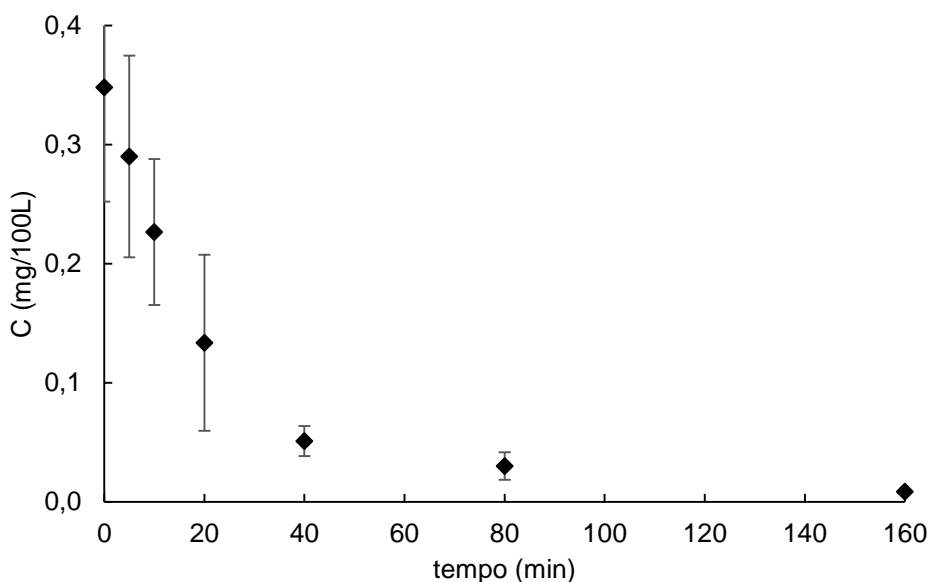


FIGURA 31 - CONCENTRAÇÃO DE CORANTE AO LONGO DO TEMPO – EXPERIMENTO 2
 NOTA: condições experimentais: pH =9,0 e C_{TiO₂} = 0,1 g/L.

O ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem é apresentado na Figura 32 conforme a Equação 26. Verifica-se que a qualidade do ajuste foi boa em virtude do

alto coeficiente de determinação ($R^2=0,995$) com o valor da constante de pseudo-primeira ordem k' igual a $0,0504 \text{ min}^{-1}$.

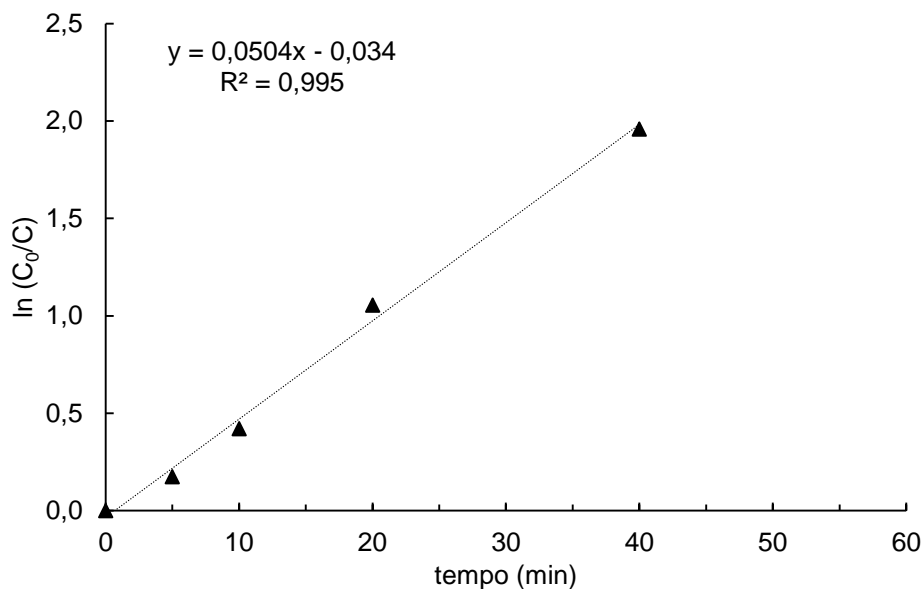


FIGURA 32 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD – EXPERIMENTO 2
NOTA: condições experimentais: pH =9,0 e $C_{TiO_2} = 0,1 \text{ g/L}$.

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0,0504 \cdot t - 0,034 \quad (26)$$

A Tabela 9 abaixo apresenta os valores da constante de pseudo-primeira ordem e os coeficientes de determinação para os demais experimentos.

TABELA 9 - CONSTANTES DA TAXA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA OS ENSAIOS COM TiO_2 EM SUSPENSÃO

Experimento	[Co]	C_{TiO_2}	pH	$k' \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	Equação
1	-1	-1	-1	0,0670	0,9866	$y=0,0670 \cdot x + 0,0812$
2	-1	-1	1	0,0504	0,9950	$y=0,0504 \cdot x + 0,0340$
3	-1	1	-1	0,0581	0,9833	$y=0,0581 \cdot x + 0,0002$
4	-1	1	1	0,0609	0,9209	$y=0,0609 \cdot x + 0,0295$
5	1	-1	-1	0,0015	0,9879	$y=0,0015 \cdot x + 0,0022$
6	1	-1	1	0,0027	0,8455	$y=0,0027 \cdot x + 0,0262$
7	1	1	-1	0,0015	0,8383	$y=0,0015 \cdot x + 0,0109$
8	1	1	1	0,0033	0,9864	$y=0,0033 \cdot x + 0,0007$
9	0	0	0	0,0061	0,9956	$y=0,0061 \cdot x + 0,0046$

4.5.2 Identificação da ordem da reação com TiO₂ imobilizado

A fotocatalise utilizando as esferas de alginato contendo o TiO₂ imobilizado não seguiu a tendência de Langmuir-Hinshelwood para o ensaio em que a degradação atingiu maior nível (experimento 3), se ajustando melhor a cinética de segunda ordem (Equação 27):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.t \quad (27)$$

O ajuste do modelo de segunda ordem é apresentado no gráfico da Figura 33 e a Tabela 10 apresenta os dados cinéticos para os dois experimentos realizados com o TiO₂ imobilizado.

TABELA 10 - CONSTANTES DA TAXA DE SEGUNDA ORDEM PARA O SISTEMA IMOBILIZADO

Exp.	[Co]	C _{TiO2}	pH	k (100mL/mg.min)	C ₀ (100mL/mg)	R ²	Equação
2	-1	-1	1	0,0050	0,3234	0,9916	y=3,0272 + 0,0050.x
3	-1	1	-1	0,0065	0,3977	0,9805	y=2,5146 + 0,0065.x

Verifica-se que a qualidade do ajuste foi boa em virtude do alto coeficiente de determinação (0,9916 e 0,9805) com o valor da constante da taxa de 0,0050 e 0,0065 (100mL/mg.min) e a concentração inicial de 0,330 e 0,398 (mg/100mL).

O valor da concentração inicial obtida se refere à condição diluída da amostra ao ser analisada no fotocolorímetro. A diluição realizada para a leitura da absorbância foi de 1/3, portanto, partindo de uma solução de 20 µmol/L a concentração diluída correspondente é de 0,357 mg/100 mL. Sendo assim, o valor de C₀ encontrado na cinética está muito próxima do valor real trabalhado.

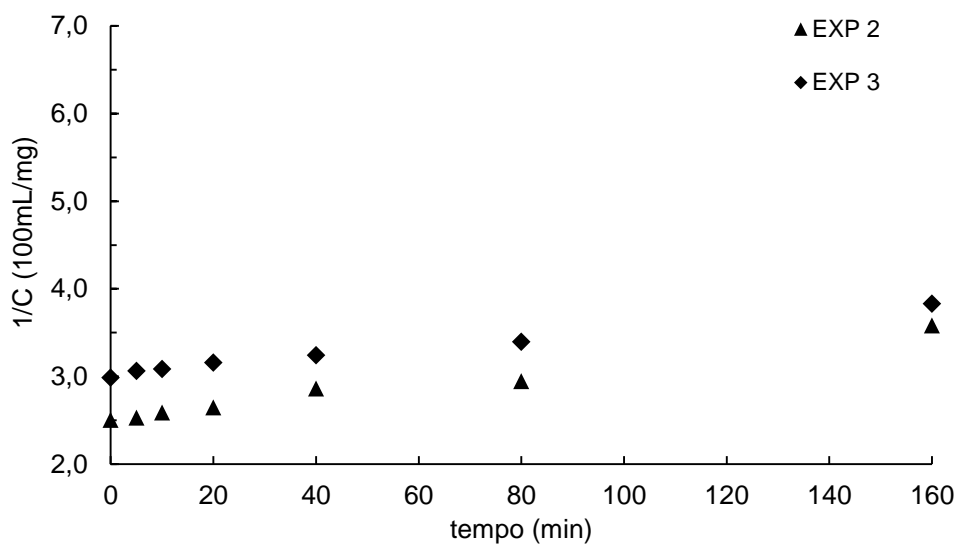


FIGURA 33 - AJUSTE DO MODELO DE REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM COM TiO_2 IMOBILIZADO

O estudo cinético realizado para o sistema disperso e imobilizado permitiu a identificação da ordem das reações, sendo o sistema disperso de pseudo-primeira ordem e o sistema imobilizado de segunda ordem.

5 CONCLUSÃO

Nas condições exploradas, a fotocatalise com o uso de TiO_2 em suspensão apresentou percentuais de degradação entre 14,1 e 97,3%, sendo mais intensa na condição diluída do corante. A análise estatística revelou que a concentração de corante, pH e a sua interação foram as variáveis mais significativas em um intervalo de 95% de confiança.

A confecção das esferas de alginato pareceu ser uma técnica bastante simples, reproduzível e fácil de ser executada, podendo ser aplicada na imobilização de catalisador como o TiO_2 . A caracterização das esferas imobilizadas revelou que o TiO_2 imobilizado constituiu 1% da composição mássica da esfera. A distribuição do fotocatalisador TiO_2 na sua superfície foi homogênea indicando que a técnica de imobilização foi adequada.

O estudo cinético revelou que para o catalisador em suspensão, o processo pode ser ajustado à cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood durante os 40 minutos de reação. Para o sistema com catalisador imobilizado, a ordem da reação se comportou conforme cinética de segunda ordem.

O uso do catalisador imobilizado, mostrou algumas limitações, principalmente devido à baixa degradação comparada ao uso do catalisador em suspensão. O sistema com as esferas contendo TiO_2 atingiu 27% de degradação. Apesar disso, o seu uso pode ser atrativo, pois dispensa a necessidade de uma etapa robusta de pós-tratamento do efluente para remoção do catalisador em suspensão. Além disso, utiliza material polimérico biodegradável.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Monitorar a degradação por meio da análise da DQO para determinação do nível de degradação;
- Testar a resistência do alginato de cálcio à irradiação, aos íons presentes no efluente e aos produtos intermediários e finais da degradação;
- Utilizar efluente real da indústria de alimentos e verificar a interferência de outros corantes e compostos recalcitrantes;

- Estudar a utilização de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , por exemplo) para aumentar a eficiência do tratamento fotocatalítico;
- Avaliar outras geometrias de reator e utilização de luz solar em reator contínuo, visando à aplicação da fotodegradação em processo industrial;
- Testar a utilização de outras matrizes para imobilização do catalisador;
- Avaliar outras formas de imobilização do TiO_2 ;
- Realizar estudos econômicos para o tratamento fotocatalítico em escala industrial.

REFERENCIAS

ALBARELLI J.Q., SANTOS D.T., MURPHY S., OELGEMOLLER M. **Use of Calcium alginate support for TiO₂ immobilization in methylene blue decolourisation.** Water Science and Technology, v. 60, p.1081-1087, 2009.

AL-DAWERY, S. **Photo-catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO₂ and UV light.** Journal of Engineering Science and Technology, v. 8, n. 6, p. 683-691, 2013.

BAUGHMANN G.L.; WEBER, E.J. **Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: Kinetics and products.** Environmental Science Technology, 28, p. 267-276, 1994.

BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO E. B.; ARAÚJO, L. R. R. **Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolourisation kinetics.** Chemical Engineering Journal, 149, p. 215-220, 2009.

BIANCO-PREVOT, A.; BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; AUGUGLIARO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. **Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions.** Environmental Science Technology, 35, 5, p. 971-976, 2001.

BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; DUBIEN, C.; FAURE, L.; KAZOUNAN, H. **On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 91, p. 137-144, 1995.

BISPO-JÚNIOR, N. J. O. **Estudo Cinético e Modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFPR. Rio de Janeiro, 2005

BLANDINO, A.; MACÍAS, M.; CANTERO, D. **Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaCl₂ concentration on Gelation Kinetics.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 88, n.6, p. 686-689, 1999.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução CNNPA nº 44 de 1977 D.O.U.** – Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 01 de fevereiro de

1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm. Acesso em 10/10/2014.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico nº. 30**, de 24 de julho de 2007. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/30_240707.htm. Acesso em 20/10/2014.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study**. *Bioresource Technology*, 113, p. 114-120, 2012.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review**. *Water Research* 44, p. 2997 – 3027, 2010.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. **Corantes Alimentícios. Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos (CEPPA)**. Curitiba, v.20, n.2, p.203-220, 2002.

COUTO S. R.; DOMÍNGUEZ A.; SANROMÁN A. **Photo catalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidized bed reactor**. *Chemosphere*, 46, p. 83-86, 2002.

CULPI, T. A.; PASQUALIM, P.; FIN, M. T.; SASSO, D. G. B.; KAMINSKI, G. A. T.; FUJIWARA, G. M.; NUNES, P. M. P.; RODRIGUES, B. H.; DIAS, J. F. G.; ZANIN, S. M. W. **Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca²⁺-Alginato**. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v. 11, n. 1, 2010.

DANESHVAR N.; RABBANI M.; MODIRSHAHLA N.; BEHNAJADY M.A. **Kinetic modeling of photo catalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, p. 39-45, 2004.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters**. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A*, 157, p. 111-116, 2003.

DÉAT-LAINÉ E.; HOFFART V.; CARDOT J.M.; SUBIRADE M.; BEYSSAC, E. **Development and in vitro characterization of insulin loaded whey protein and alginate microparticles**. *International Journal of Pharmaceutics*, 439, p. 136-144, 2012.

DIJKSTRA, M. F. J.; BUWALDA, H.; JONG, A. W. F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. **Experimental comparison of three reactor designs for photo catalytic water purification**. Chemical Engineering Science, 56, p. 547-555, 2001.

DRAGET K., SMIDSRØD O., SKJAK-BRAEK G. **Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents**. Chapter 1 – Alginates from Algae. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2005.

DONG, Y.; DONG, W.; CAO, Y.; HAN, Z.; DING, Z. **Preparation and catalytic activity of Fe alginate beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation**. Catalysis Today, 175, p.346-355, 2011.

ESTADOS UNIDOS. U.S. Department of Health and Human Services. FDA – Food and Drug Administration. **Code of federal Regulations** Title 21, volume 1, part 74, A [online]. Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcr/CFRSearch.cfm?fr=74.705>. Acesso em: março de 2015.

ESTADOS UNIDOS. U.S. Department of Health and Human Services. FDA – Food and Drug Administration. **Code of federal Regulations** Title 21, volume 1, part 74, B [online]. Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcr/CFRSearch.cfm?fr=74.1705>. Acesso em: março de 2015.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao Tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FREITAS, A. S. **Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação**. Acta Tecnológica, v.7, n.2, p. 65-72, 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review**. Environment International, v. 30, p. 953-971, 2004.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. **Heterogeneous Photocatalysis**. Chemical Reviews, 93, p. 341-357, 1993.

FUJISHIMA A., RAO T. N., TRYK D. A. **Titanium Dioxide Photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, p. 1-21, 2000.

FUNDUEANU, G.; NASTRUZZI, C.; CARPOV, A.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. **Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods**. Biomaterials 20, p.1427-1435, 1999.

GÁLVEZ, J. B, RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C.A.E. **Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte**. In: BLESA, M. A., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, capítulo 3, La Plata, Argentina, 2001.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photodegradation of the aminoazobenzene acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/ TiO₂ and VIS/TiO₂**. Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 130 p. 35-47, 2000.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations**. Chemosphere 45, p. 997-1005, 2001.

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, 9, p. 1-12, 2008.

GODOY, H. T.; PRADO, M. A. **Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina**. Química Nova, v. 27, p. 22-26, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. **Protein release from alginate matrices**. Advanced Drug Delivery Review, 31, p. 267-285, 1998.

GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. **Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles**. Catalysis Today, 249, 259-264. 2015.

GRELUK, M.; HUBICKI, Z. **Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-95.** Desalination, 278, p. 219, 2011.

GUPTA S. M.; MANOJ T. **A review of TiO₂ nanoparticles.** Chinese Science Bulletin, 56, p. 1639-1657, 2011.

GUPTA V.K.; JAIN R.; NAYAK A.; AGARWAL S.; SHRIVASTAVA M. **Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface.** Materials Science and Engineering C, 31, p. 1062-1067, 2011.

GUPTA V.K.; JAIN R.; MITTAL A.; SALEH T.A.; NAYAK A.; AGARWAL S.; SIKARWAR S. **Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions.** Materials Science and Engineering C, 32, p.12-17, 2012.

HAARSTRICK, A.; KUT, O. M.; HEINZLE, E. **TiO₂-assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater using a Novel 83 Fluidized Bed Photoreactor.** Environmental. Science Technology, v. 30, n. 3, p. 817-824, 1996.

HARIKUMAR P. S.; JOSEPH L.; DHANYA, A. **Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles.** Journal of Environmental Engineering & Ecological Science, 2013.

HASSAN, A. F.; MOHSEN-ABDEL, A. M.; FOUUDA, M. M. G. **Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption.** Carbohydrate Polymers, 102, p.192-198, 2014.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

IGLESIAS, O; GOMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. **Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads.** Applied Catalysis B: Environmental, 144, p. 416-424, 2014.

IRAWATY, W.; SOETAREDJO, F.E.; AYUCITRA, A. **Understanding the relationship between organic structure and mineralization rate of TiO₂-mediated photocatalysis.** Procedia Chemistry, 9, p. 131-138, 2014.

KASHANIAN S.; ZEIDALI S. H. **DNA binding studies of tartrazine food additive.** DNA and Cell Biology, 30, p. 499–505, 2011.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, A review.** Applied Catalysis B: Environmental, 49, p. 1-14, 2004.

KAPOR, M. A.; YAMANAKA, H.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. **Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina.** Eclética Química, 26, São Paulo, 2001.

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

KUSIC, H.; JURETIC, D.; KOPRIVANAC, N.; MARIN, V.; BOŽIĆ, A.L. **Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation.** Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 1558-1568, 2011.

LAGOA, R.; RODRIGUES, J.R. **Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles.** Biochemical Engineering Journal v. 46. P. 320-326, 2009.

LACCHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange, Methyl Red, Congo Ref, Methylene Blue) in water containing UV-irradiated titania.** Applied Catalysis B: Environmental, 39, p. 75-90, 2002).

LEI, P., WANG, F.; GAO, X.; DING, Y.; ZHANG, S.; ZHAO, J.; LIU, S.; YANG, M. **Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants.** Journal of Hazardous Materials, v. 227-228, p.185-194, 2012.

LIU, C.; HSIEH, Y.; LAI, P.; LI, C.; KAO, C. **Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process.** Dyes and Pigments, 68, p. 191-195, 2006.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEI, N. Y.; TABRIZI, N. S. **Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor.** Journal of Colloid and Interface Science, 295, p. 159-164, 2006.

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

MILLS, A.; LEHUNTE, S. **An overview of semiconductor photocatalysis**. *Journal of Photochemical and Photobiology A*, 108, p. 1-35, 1997.

MPOUNTOUKAS, P.; PANTAZAKI, A.; KOSTARELI, E.; CHRISTODOULOU, P.; KARELI, D.; POLILIOU, S.; MOURELATOS, C. LAMBROPOLOU, V.; LIALIARIS, T. **Cytogenetic evaluation and DNA interection studies of the food colorantes amaranth, erythrosine and tartrazine**. *Food and Chemical Toxicology*, 48, p. 2934-294, 2010.

MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. **Prolonged use of food dye tartrazine and its effects on the gastric mucosa of Wistars rats**. *Brazilian Journal of Biology*, 67, p. 141-145, 2007.

MUKAI-CORREA, R. PRATA, A. S.; ALVIM I. D.; GROSSO, C. **Caracterização de microcápsulas contendo caseína e gordura vegetal hidrogenada obtidas por gelificação iônica**. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 8, n.1, p.73-80, 2005.

MUKHERJEE, D.; BARGHI, S.; RAY, A, K. **Degradation of methyl orange by TiO₂/polymeric film photocatalyst**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, p. 1661-1666, 2014.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAM, M. **Photocatalytic decolourization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process**. *Dyes and Pigments*, 68, p. 133-142, 2006.

NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. **Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes**. *Journal of Hazardous Materials B89*, p303-317, 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas, São Paulo: Editora da Unicamp, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. *Química Nova*, 21, p. 67-72. 1997.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. **Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants**. Environmental Science Technology, 25, p. 1523, 1991.

PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F.K.; FAVVAS, E. P.; ROMANOS G. E.; ATHANASEKOU, C. P.; BELTSIOS, K. G.; TZIALLA, O. I.; FALARAS, P. **Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment process**. Water Research, 46, p. 1858-1872, 2012.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters**. Dyes and Pigments, v. 61, n. 2, p.121-139, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M. J.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. **Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents**. Chemosphere, v.36, n.9, p. 2119-2133, 1998.

PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAIS, J., L.; NAGATA, N. **Por que otimização multivariada?** Nota Técnica, Engenharia Sanitária Ambiental, v.10, n. 2, p.106-110. 2005.

PORTELA, R.; SANCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; CANDAL, R.; SUAREZ, S. **Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal**. Catalysis Today, 129, p. 223-230, 2007.

POZZO, R., L.; BALTANÁS, M., A.; CASSANO, A., E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of art**. Catalysis Today, 39, p.219-231, 1997.

RAHMAN, M. S. Food Properties Handbook. Boca Raton: CRC Press, 1995. 86p.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. **Fundamental and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution**. Chemical Engineering Journal, 151, p. 10-19, 2009.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante Amarelo Crepúsculo utilizando Fotocatálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2006.

RINCÓN, A. G.; PULGARÍN, C. **Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration.** Applied Catalysis B: Environmental, v.44, n.3, p.263-84, 2003.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Journal of Bioresource Technology, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROSALES, E.; IGLESIAS, O.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. **Decolourization of dyes under electro-Fenton Process using Fe alginate gel beads.** Journal of Hazardous Materials, 213-214, p. 369-377, 2012.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M.V.; ARABINDOO, M.; PALANICHAMY, V.; MURUGESAN, V. **Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 77, n.1, p. 65-82, 2003.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. **Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR).** Ecotoxicology and Environmental Safety. No prelo.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. **Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various Anatase and Rutile forms of Titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions.** Journal of Physical Chemistry, v. 100, p. 13655-13661, 1996.

SHAUL, G. M.; HOLDSWORTH, T. J.; DEMPSEY, C.R.; DOSTAL, K. A. **Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process.** Chemosphere, v. 22, p. 107-119, 1991.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. **Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 155, p. 133-143, 2003.

SILVA, C. P.; HAETINGER, C.; MARMITT, S.; STÜLP, S. **Avaliação da Degradação do Corante Vermelho Bordeaux através de Processo Fotoquímico.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, p. 73-77, 2008.

SILVA, V. F. **Tratamento Fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO₂ em pó e suportado**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SÍMA, J.; HASAL P. **Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO₂/UV System**. Chemical Engineering Transactions, 32, p. 79-84, 2013.

SIRTORI, C.; FREITAS A. M.; FUJIWARA S. T.; PERALTA-ZAMORA, P. **Photocatalytic Degradation of Camphor by suspended and immobilized Photocatalysts**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 8, 2012.

SIRTORI, C. **Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. **Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes**. Desalination, 250, p. 345-350, 2010.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes Têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/ peróxido de hidrogênio**. Química Nova, v. 28, p. 226-228, 2005.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADSKI, S. F. **Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton**. Química Nova, 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

TANG, W. Z.; HUANG, C. P. **Photocatalyzed oxidation pathways of 2-4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions**. Water Research, v. 29, n. 2, p. 745 - 756

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

TEIXEIRA, V., F., T. **Estudo da obtenção de biocatalisadores com matrizes de alginato de cálcio visando a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, RJ. 2011.

TORRES, M. A. **Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção das proteínas BSA e Isozima**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2006.

TORRES, C. F. **Imobilização de TiO₂ P-25 em esferas de quitosana para uso em fotocatalise heterogênea**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, 2013.

VELINGS, N. M.; MESTDAGH, M.M. **Physico-chemical properties of alginate gel beads**. Polymer Gel and Networks, v. 3, p. 311-330, 1995.

VREEKER R.; LI, L.; FANG, Y.; APPELQVIST I.; MENDES, E. **Dryind and Rehydration of Calcium Alginate Gels**. Food Biophysics, 3, p.361-369, 2008.

VOHRA, M.S., DAVIS, A.P. **Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications**. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.

WARDMANN, P. **Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution**. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 18, p. 1637-1755, 1989.

WENHUA, L.; HONG, L.; SAO'AN, C; JIANQING, Z.; CHUNAN, C. **Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.131, p.125-32, 2000.

WONYONG, C.; HONG, S.J.; CHANG, Y.-S.; CHO, Y. **Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins on TiO₂ Film under UV or Solar Light Irradiation**. Environmental Science & Technology, 34, p. 4810-4815, 2000.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S.H.; KHAOULA, C. **Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂**. Energy Procedia, 50, p. 559-566, 2014.

ZHAO, K.; FENG, L.; LIN H.; FU, Y.; LIN B.; CUI, W.; LI, S.; WEI, J. **Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange imprinted composite membranes using TiO₂/calcium alginate hydrogel as matrix.** Catalysis Today. 2014. No prelo.

ZHANG, F., ZHAO, J., ZANG, L., SHEN, T., HIDAKA, H., PELIZZETTI, E., SERPONE, N. **Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersions under irradiation by visible light.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.120, p.173-178, 1997.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; GUAN, Y.; YAO, L.; ZENG, G. **Effective photocatalytic decolourization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/Chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation.** Desallination, 286, p.41-48, 2012.

ZUBIETA, C. E.; MESSINA, P. V.; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P. C. **Reactive Dyes Remotion by porous TiO₂-chitosan materials.** Journal of Hazardous Materials, 152, p. 765-777, 2008.

ANEXO 1

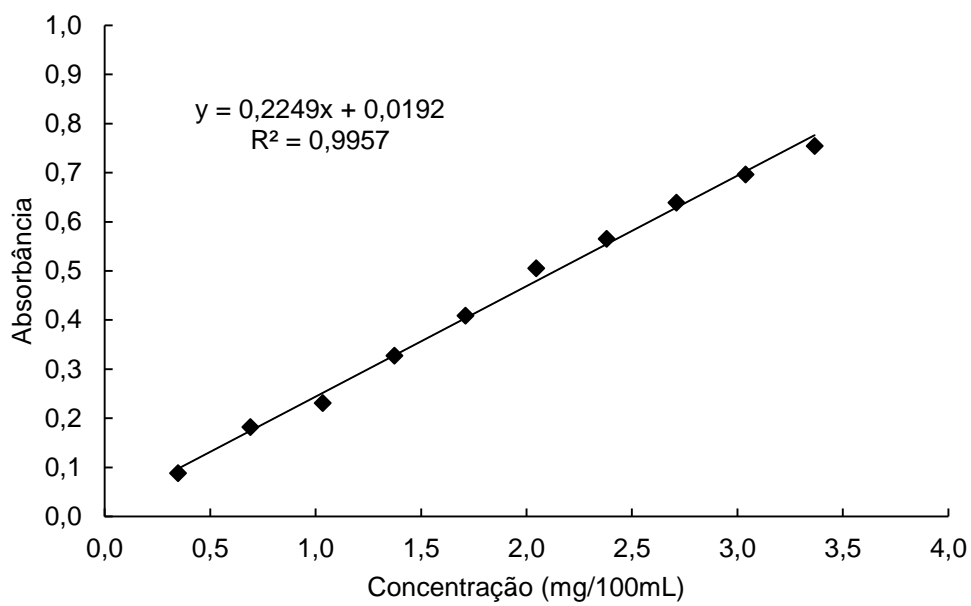


FIGURA 34 - CURVA PADRÃO DO FOTOCOLORÍMETRO