



GABRIELLE GONÇALVES DE MOURA

**AVALIAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS PARA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5**

LAVRAS – MG

2023

GABRIELLE GONÇALVES DE MOURA

**AVALIAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS PARA DEGRADAÇÃO
DE CORANTE PRETO REATIVO 5**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Prof^a. Dr^a. Natália Maira Braga Oliveira
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Moura, Gabrielle Gonçalves de.

AVALIAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS PARA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5 / Gabrielle
Gonçalves de Moura. - 2023.

44 p. : il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Coorientador(a): Natália Maira Braga Oliveira.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Indústria têxtil. I.
Magalhães, Fabiano. II. Oliveira, Natália Maira Braga. III. Título.

GABRIELLE GONÇALVES DE MOURA

**AVALIAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS PARA DEGRADAÇÃO
DE CORANTE PRETO REATIVO 5**

**EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC REACTORS FOR DEGRADATION
OF REACTIVE BLACK 5 DYE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em 27 de julho de 2023.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães - UFLA

Prof. Dr. Gilson Campani Júnior - UFLA

Dr^a. Aline Aparecida Caetano – UFLA

Prof^a. Dr^a. Natália Maira Braga Oliveira – UFLA

Dr^a. Pricila Maria Batista Chagas - UFLA

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Prof^a. Dr^a. Natália Maira Braga Oliveira
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, por me auxiliar em todos os desafios e percalços ao longo do caminho da graduação. Aos meus pais e minha irmã, por me incentivarem em todos os momentos, compreendendo o quanto era importante para mim o apoio e afeto, durante toda a minha vida. Ao meu namorado, que me encorajou durante toda a escrita deste trabalho e durante toda a graduação. Aos amigos, que estiveram comigo nos bons e nos maus momentos, nos trabalhos e nos estudos, sem eles eu não teria chegado até aqui. Aos meus professores ao longo da graduação, que com seu zelo por ensinar e o empenho para que os alunos consigam sempre se superar, moldaram a profissional que sou hoje e fundaram a base para minha evolução. E aos meus orientadores, pelas correções e ensinamentos, que me permitiram desenvolver este trabalho.

RESUMO

No Brasil, um setor que se destaca como fonte de contaminação por meio de seus efluentes industriais é o têxtil, sendo corantes muito comuns entre eles. Corantes têxteis possuem estruturas aromáticas complexas, efeitos tóxicos, para o meio ambiente e seres vivos, e não são biodegradáveis, além de acarretar na não absorção de luz, quando liberado em corpo hídrico sem tratamento, causando desequilíbrio no ecossistema. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar diferentes sistemas reacionais para a degradação, via fotocatalise, do corante têxtil Preto Reativo 5 (PR5), utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador. Além disso, pretendeu-se também estudar a influência do controle de temperatura e presença de aeração no meio reacional. Para isso, foram utilizados um reator tubular confeccionado em PVC e proveta de vidro, um reator do tipo tanque, lâmpadas de Hg (UVC - germicidas), de 36 W imersa em solução para o reator tubular e 51 W localizada no topo para o reator tanque, conteúdo PR5, bomba submersível de ar para oxigenação e um banho termostático para controle de temperatura. Foram realizados testes de adsorção e reações de fotocatalise e fotólise, com alíquotas de 5 mL retiradas em tempos predeterminados. A adsorção foi realizada para evitar interferência nos resultados das reações fotocatalíticas, com duração de 30 minutos e intervalo de retirada de 15 minutos, na presença de TiO_2 e ausência de luz. A fotocatalise foi feita em seguida, com duração de 20 minutos e amostras sendo retiradas a cada dois minutos. A fotólise foi realizada no mesmo intervalo da fotocatalise, para avaliar a degradação do corante sem fotocatalisador e na presença de luz. Nos experimentos realizados no reator tubular sem controle de temperatura, resultados de descoloração obtidos foram de 99% (com adição O_2) e 87% (sem adição de O_2). Já os valores obtidos para as reações com controles de temperatura foram de 55% (10 °C), 95% (25 °C) e 99,7% (35 °C). As reações de fotólise do PR5 mostraram que o corante descoloriu cerca de 4, 25 e 35% nos experimentos realizados à 10, 25 e 35°C, respectivamente. Para as reações no reator tanque, as descolorações em fotocatalise foram em torno de 22%, com e sem adição de O_2 , e as fotólises não atingiram 1% de descoloração. Assim, é possível avaliar que o reator tubular é mais eficiente para a degradação do corante PR5 em 20 minutos de reação, como era esperado devido a imersão da luz, maior facilidade em borbulhar o O_2 e possibilidade de controle de temperatura.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Fotocatalise. Indústria têxtil. Reator encamisado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de produção da indústria têxtil.....	13
Figura 2 – Molécula do azocorante PR5.	16
Figura 3 – Ativação do semicondutor via radiação UV.	18
Figura 4 – Diferentes tipos de materiais.....	19
Figura 5 – Fases cristalinas do TiO ₂ : rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).....	21
Figura 6 – Representação dos reatores utilizados: (A) Tubular e (B) Tanque.	23
Figura 7 – Reator tubular.....	24
Figura 8 – Câmara com reator tanque.	25
Figura 9 – Gráficos de adsorção para: A) reator tubular sem controle de temperatura; B) reator tanque sem controle de temperatura; C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.	29
Figura 10 – Monitoramento da degradação do corante para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque sem controle de temperatura; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.	31
Figura 11 – Dados de porcentagem de descoloração e constante cinética para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes cinéticas (k) de pseudo-ordem zero e coeficiente de determinação (R^2) para cada reação.....	30
Tabela 2 - Comparativo dos resultados da literatura tendo o PR5 como contaminante.....	37

LISTA DE SIGLAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

TEXBRASIL – Programa de Internacionalização da Indústria Têxtil e de Moda Brasileira

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

CERG/MG – Conselho de Recursos Hídricos de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

- OH^\bullet – Radical hidroxila
- OOH^\bullet – Radical hidroperoxila
- O_2^\bullet – Radical superóxido
- $^1\text{O}_2$ – Oxigênio singlete
- PR5 – Preto reativo 5
- POA's – Processos oxidativos avançados
- CO_2 – Dióxido de carbono
- e^- – Elétron
- h^+ – Vacância
- pH – Potencial hidrogeniônico
- TiO_2 – Dióxido de titânio
- UV – Ultravioleta
- PVC – Policloreto de vinila
- DBO – Demanda biológica de oxigênio
- DQO – Demanda química de oxigênio
- BV – Banda de valência
- BC – Banda de condução
- $-r_A$ – Velocidade de consumo do reagente A
- k – Constante cinética
- $C_A = C$ – Concentração do reagente A
- $C_{A0} = C_0$ – Concentração inicial de A
- n – Ordem de reação
- t – Tempo
- R^2 – Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
1.1.	Objetivo Geral	11
1.2.	Objetivos Específicos.....	11
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1.	Indústria Têxtil.....	12
2.2.	Corantes	14
2.3.	Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	16
2.4.	Fotocatálise.....	18
2.4.1.	Semicondutor	20
2.5.	Fotorreatores	21
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1.	Materiais.....	23
3.2.	Métodos	24
3.2.1.	Reator Tubular Descontínuo.....	24
3.2.2.	Reator Tanque	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1.	Cinética das Reações	27
4.2.	Testes de Adsorção e Reações de Fotólise e Fotocatálise	28
5.	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	40
	APÊNDICE A	43

1. INTRODUÇÃO

O avanço industrial é fundamental para o desenvolvimento humano, mas colabora com diversos problemas ambientais. Isso porque, nas indústrias, há consumo e fabricação de produtos de grande toxicidade para seres vivos e para o meio ambiente (REDDY et al., 2016). No Brasil, um setor que se destaca como fonte de contaminação por meio de seus efluentes industriais é o têxtil. O país possui a quinta maior indústria têxtil do mundo, é o segundo maior produtor de denim e terceiro na confecção de malhas, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2022).

Um dos efluentes mais comuns dessa indústria são os corantes, incluindo os reativos. Aqueles que são classificados como azo corantes possuem estruturas aromáticas complexas, efeitos tóxicos e não são biodegradáveis, como é o caso do Preto Reativo 5 (PR5). Além disso, o descarte inadequado desses em cursos de água pode acarretar na não absorção de luz, o que causa um grande desequilíbrio nesse ecossistema (BERKTAŞ; KARTAL, 2022).

Uma maneira de fazer a degradação desses corantes é através dos Processos Oxidativos Avançados (POA's). Um desses processos é a fotocatalise, que consiste na formação de radicais hidroxilas (OH^{\bullet}), hidroperoxilas (OOH^{\bullet}) e superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (LIMA et al. 2017). Tais radicais oxigenados são gerados a partir da incidência de radiação ultravioleta no fotocatalisador, que pode ser classificado como um semicondutor (LI; LYU; LANG; 2021). Esses radicais são altamente reativos e não seletivos e, portanto, oxidam a maioria dos compostos orgânicos não biodegradáveis presentes nos efluentes. Assim, há a formação de moléculas menos tóxicas ou a mineralização dos contaminantes em CO_2 e água (LIMA et al. 2017).

As espécies radicalares são obtidas na fotocatalise a partir da absorção dos fótons pelo semicondutor, que causam uma excitação eletrônica da sua banda de valência para a banda de condução. Essa excitação é suficiente para reagir com a água e o oxigênio do meio, formando os radicais para a oxidação do contaminante (LUGO-VEIGA; SERRANO-ROSALES; LASA, 2016 e HAYYAN; HASHIM; ALNASHEF, 2016).

Um bom semicondutor, para ser utilizado como fotocatalisador, portanto, deve ser química e biologicamente inerte, ter alta resistência mecânica e térmica, ser acessível, abundante, de fácil manuseio, demonstrar alto poder oxidativo e absorver na região do visível. O dióxido de titânio (TiO_2) preenche quase todos esses requisitos, com a exceção do último. Outra limitação é o fato de ser constituído de finas partículas e, conseqüentemente, possuir difícil recuperação. Não obstante, ele é amplamente estudado em processos fotocatalíticos,

devido a sua proximidade com um semicondutor determinado como bom (MOURA et al., 2021).

No entanto, o tipo de semicondutor não é o único parâmetro que afeta a reação fotocatalítica. A performance do processo pode ter relação direta com fatores como a intensidade da luz UV utilizada, a quantidade de oxigênio dissolvido no meio, o tipo de poluente, temperatura, pH, entre outros. Além disso, o tipo de reator utilizado na degradação também influenciará, uma vez que suas características são extremamente relevantes para a eficiência da fotodegradação (SUNDAR; KANMANI, 2020).

1.1. Objetivo Geral

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho, portanto, foi avaliar dois sistemas reacionais para a degradação do corante Preto Reativo 5 utilizando dióxido de titânio como fotocatalisador.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos serão:

- Avaliar a eficiência da reação fotocatalítica realizada em reator tubular variando a temperatura da reação (10, 25 e 35°C) e oxigenação do sistema (com e sem aeração);
- Avaliar a eficiência da reação fotocatalítica realizada em reator tanque variando a oxigenação (com e sem aeração);
- Comparar os resultados obtidos a partir da eficiência nas diferentes situações em que o corante será degradado.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Indústria Têxtil

Os tecidos permeiam o contexto histórico antropológico desde os povos primitivos. Em diversos lugares do mundo, ao longo do tempo, eles estiveram ligados a situações políticas, econômicas, sociais, artísticas e religiosas. As técnicas de fabricação, bem como os tipos de matéria-prima utilizados, se desenvolveram junto à sociedade e as culturas onde estavam inseridas (WILSON, 1979).

As cores dos tecidos também sempre foram importantes pautas durante a evolução humana. Algumas cores já foram associadas ao sobrenatural e outras foram consideradas sagradas e só podiam ser utilizadas por um grupo seletivo de pessoas, por exemplo. A prática de tingir tecido existe há séculos, com cerca de 500 livros publicados entre 1500 e 1856. Antes do século XVI também havia registros sobre o tema, mas as informações são limitadas e, por vezes, disparatadas (WILSON, 1979).

No Brasil, o conhecimento sobre tecidos foi evidenciado desde a chegada de Pero Vaz de Caminha em sua carta direcionada a Dom Manuel I. Nela, há a constatação de que os povos originários da terra possuíam panos e redes em suas moradias, apoiadas em esteios. Evidências históricas apontam que o algodão já era tecido pelos índios antes da chegada dos portugueses. No início da colonização, um dos produtos de exploração rentáveis da colônia era a cultura de algodão. Contudo, o cenário industrial têxtil brasileiro foi se desenvolver, de fato, no final do século XIX. A partir disso, o crescimento da indústria no país foi notável (FUJITA; JORENTE, 2015).

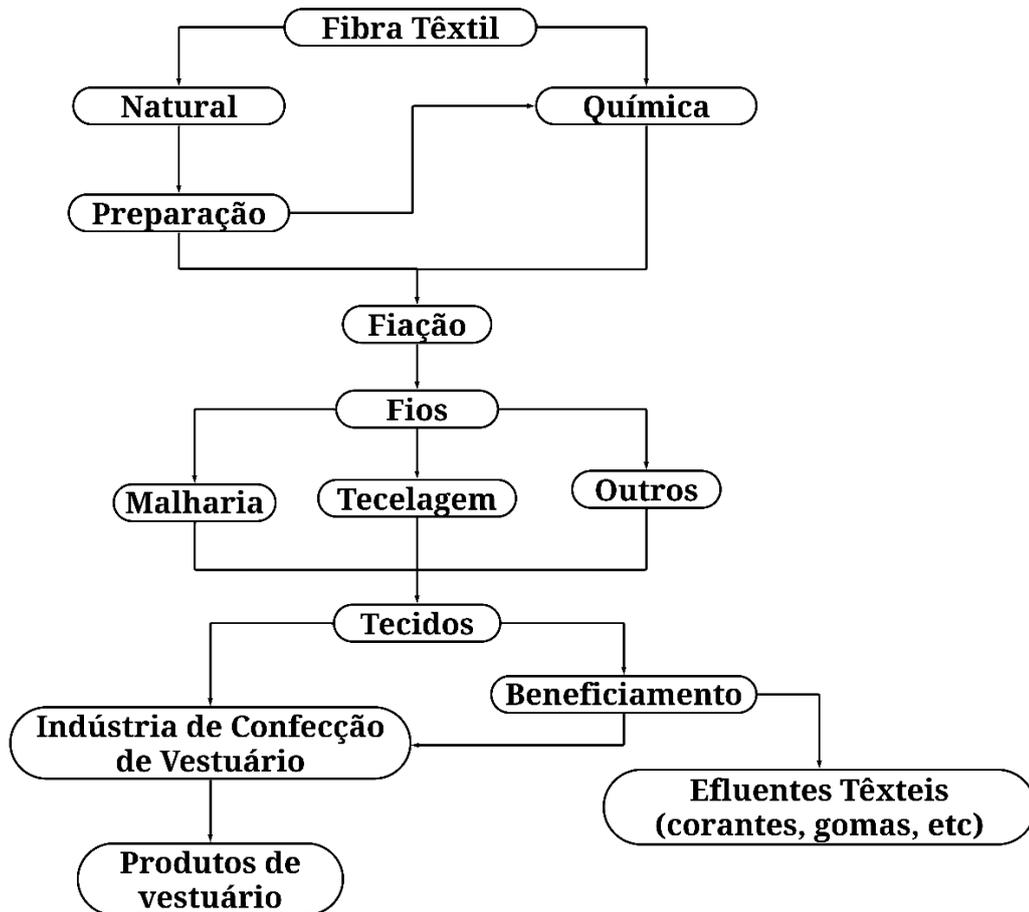
Segundo dados da ABIT e da TEXBRASIL (Programa de Internacionalização da Indústria Têxtil e de Moda Brasileira), a produção da indústria têxtil em 2022, somente no setor de vestuário, foi de R\$ 150,3 bilhões, com a fabricação de 5,14 bilhões de peças. Esse mercado representa 24,6 mil empresas distribuídas em todo território nacional, que geram um faturamento de R\$ 160 bilhões ao ano e empregam cerca de 1,3 milhão de pessoas. O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação, sendo superado apenas por indústrias de alimentos e bebidas (ABIT, 2023. TEXBRASIL, 2023).

Contudo, como toda indústria, existem muitos resíduos que são gerados no processo produtivo de tecidos. Resíduos sólidos, como retalhos e papel de serigrafia, tiveram descartes de 4 milhões de toneladas no Brasil em 2022, segundo dados da Associação Brasileira de

Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, ABRELPE (CAIRO, 2023). Além deles, também são gerados efluentes líquidos, em torno de 50 a 100 litros de efluente por quilo de tecido produzido. Eles ocorrem, principalmente, nas etapas de tinturaria e acabamento. Essas etapas possuem produtos químicos variados e complexos, que necessitam de atenção (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

O processo de fabricação têxtil, resumido, pode ser observado na Figura 1. O tingimento por corantes é realizado na etapa de beneficiamento. Os beneficiamentos se dividem entre primários, como desengomagem, alvejamento e chameusagem, secundários, que envolvem estamparia e tingimento, e terciários, que compreendem técnicas finais, por exemplo, bordados e texturizações (ANDRADE; BEZERRA; LANDIM, 2015).

Figura 1 – Fluxograma de produção da indústria têxtil.



Fonte: Adaptado de Andrade; Bezerra; Landim (2015).

Os corantes utilizados no setor têxtil são sintéticos e possuem grande potencial de poluição. O descarte desses efluentes em corpos d'água sem tratamento causam um desequilíbrio no ecossistema. Isso porque eles impedem a passagem de luz natural para as

camadas profundas aquáticas, afetando a atividade fotossintética da flora. Isso, por sua vez, diminui a quantidade de oxigênio dissolvido, afetando a fauna (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

As legislações nacionais acerca dos tratamentos de efluentes nos corpos d'água são feitas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através das resoluções 357/2005 e 430/2011. Nelas há especificações e condições dos efluentes que serão lançados no meio, contando com padrões de qualidade. Assim, há uma tentativa de proteção, preservação e minimização de impactos sobre os cursos de água (MARINHO et al., 2019). Em Minas Gerais, o órgão que trabalha legislando junto ao CONAMA é o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM). A deliberação normativa do COPAM, em conjunto com o CERH/MG (Conselho de Recursos Hídricos de Minas Gerais), chamada COPAM-CERH/MG N° 8, diz respeito aos parâmetros exigidos pelo estado acerca do tema.

2.2. Corantes

Os corantes são amplamente utilizados na cultura humana, remontando períodos históricos ao longo do tempo, como tecidos egípcios, em papiros, nas civilizações da Grécia, Roma, povos originários das Américas, em países asiáticos, entre outros. Até o século XIX, no entanto, a obtenção desses corantes era exclusivamente natural, através de animais, vegetais e matérias orgânicas no geral. A partir de 1856, com a descoberta do primeiro corante sintético, houve uma revolução no setor, com a sintetização de cada vez mais corantes, sendo grande parte deles utilizada pela indústria têxtil atualmente (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

Corantes sintéticos, em sua maioria, são derivados de compostos petroquímicos e podem ser comercializados em forma líquida, pó, pasta ou grânulos. Eles possuem múltiplas potencialidades, diversas cores e tons, são fáceis de manipular e estáveis sob diversas condições externas. Sua estabilidade causa danos ao ecossistema, se eles forem dispostos sem tratamento ou tratados parcialmente. Eles são ricos em contaminantes orgânicos e inorgânicos, como metais pesados, nitratos, compostos clorados, entre outros, além de possuírem alta demanda química e biológica de oxigênio, DQO e DBO, respectivamente (SLAMA et al., 2021).

As subdivisões entre os corantes sintéticos são várias, baseadas em aplicações e características, por exemplo. Segundo Slama et al. (2021) e Affat (2021), algumas delas são:

- i. Corantes reativos: versáteis, com alta pigmentação, efeito permanente e facilidade de manipulação em diversas temperaturas, os corantes reativos

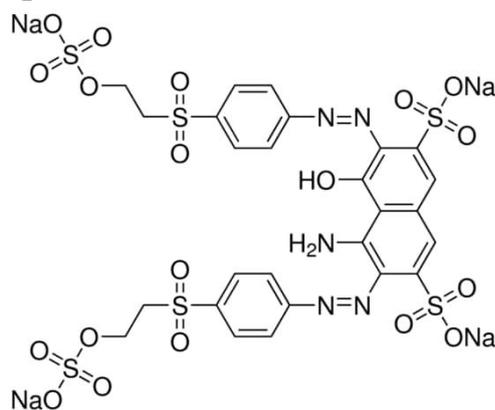
possuem grupos diversos que conseguem se ligar com múltiplas fibras (celulósicas, lã, poliamidas).

- ii. Corantes diretos: são mais baratos, mas tendem a se manter na forma aquosa. São usados em fibras celulósicas e algumas sintéticas. Para aumentar sua adesão nos tecidos, são usados alguns eletrólitos inorgânicos e sais aniônicos.
- iii. Azocorantes: representam a maior parte dos corantes sintéticos na indústria, são versáteis, de simples utilização, alta estabilidade e alta intensidade de cor. Possuem estruturas que garantem a ligação com a fibra e a solubilidade com a água. São usados em tecidos, cosméticos, couros, papéis, tintas e na indústria alimentícia.
- iv. Corantes sulfúricos: constituem uma classe pequena, mas importante, com excelentes propriedades de tingimento, fácil aplicação e baixo custo. Têm uma estrutura complexa, com a presença de dissulfeto. Podem ser usados em fibras celulósicas.
- v. Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos, eles se transformam em sais coloridos e tingem fibras aniônicas. São suscetíveis à luz e, portanto, são usados somente em nylon e poliéster modificado.

Além desses exemplos, existem várias outras classificações. Contudo, o foco do trabalho está no corante Preto Reativo 5. Ele é um diazocorante aniônico, caracterizado por grupos azo ($-N=N-$) e sulfônico ($-SO_3H$), e pode ser observado na Figura 2. Possui características não voláteis e componentes solúveis em água. Também possuem cores brilhantes, fácil aplicação e baixo consumo energético para aplicação, uma vez que dissolve na água sem aquecer, o que contribui para seu uso em indústrias têxteis. Contudo, uma porcentagem desse corante (20 a 40%, aproximadamente) podem não se ligar ao tecido e, portanto, serem descartados como efluentes (LIAO; HUNG; CHAO, 2013).

Azocorantes reativos geralmente não são degradados e mineralizados por métodos tradicionais de tratamento, como filtração, flotação, coagulação e adsorção. Esses métodos podem transferir os contaminantes de uma fase para a outra, causando uma poluição secundária (PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2018).

Figura 2 – Molécula do azocorante PR5.



Fonte: Sigma-Aldrich (2023).

Diversos métodos de tratamento para esses corantes vêm sendo desenvolvidos e aprimorados para eliminar as desvantagens dos tratamentos convencionais, como as técnicas de oxidação com ar úmido e processos oxidativos avançados (POA's). No processo de oxidação com ar úmido, o oxigênio pressurizado e aquecido a altas temperaturas é utilizado para oxidar poluentes tóxicos. As condições desse método levam a custos operacionais mais altos (PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2018). Os POA's contam com espécies reativas que atacam as moléculas do corante, abordagem adotada no trabalho.

2.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados são um conjunto de tratamentos de água oxidativos utilizados para efluentes tóxicos de proveniência industrial, hospitalar e estações de tratamento de esgoto. Dentro dos POA's se encontram métodos como a ozonólise, eletrólise, sonólise, fenton, foto-fenton, fotólise, fotocatalise, entre outros. Basicamente, o que ocorre é a oxidação dos contaminantes por meio de radicais hidroxila (OH^{\bullet} , potencial de redução de 2,80 V) e outras espécies reativas de oxigênio, como o superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$ potencial de redução de -2,4 V), hidropéroxilas (OOH^{\bullet} , potencial de redução de 1,7 V) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), sendo o radical OH^{\bullet} o mais reativo entre eles, por possuir o maior potencial de redução (AMETA et al., 2018).

Geralmente, a eficiência de oxidação do contaminante depende do método utilizado, das características físico-químicas do poluente e das condições operacionais. Frequentemente, há a combinação de POA's, como pré-tratamento, com tratamentos biológicos posteriores, para diminuir os custos de operação. A vantagem que esses métodos oxidativos trazem sobre outros

processos é o fato de degradarem o efluente tóxico, ao invés de concentrá-lo ou transferi-lo para uma fase difusa, o que evita uma poluição secundária. Além disso, devido aos radicais serem pouco seletivos permite que diferentes contaminantes orgânicos sejam tratados (AMETA et al., 2018).

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em fotoquímicos e não-fotoquímicos. Alguns deles se encontram descritos abaixo, como explicam Muthu e Khadir (2022) e Ameta et al. (2018):

- i. Ozonólise: processo não-fotoquímico que é capaz de oxidar vários compostos orgânicos, como farmacêuticos, solventes, pesticidas e surfactantes. O gás ozônio é instável em meio aquoso e pode atacar o contaminante de maneira direta (mais seletiva) ou indireta, formando o radical hidroxila (menos seletiva). É muito eficaz para tratamentos de efluentes com cor, mas sua implementação tem altos custos, devido ao fato de ser um processo muito técnico e com o custo elevado do gás. É indicado para pequenos projetos de tratamento.
- ii. Fenton: esse processo também é não-fotoquímico e parte do potencial oxidativo do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) quando combinado com Ferro (Fe^{2+}) como catalisador e em meio ácido. Por meio de reações químicas de decomposição do H_2O_2 , há a formação do radical hidroxila, que ataca os contaminantes orgânicos. O processo Fenton pode ser homogêneo ou heterogêneo e é muito sensível ao pH. Se o meio for muito ácido ($pH < 3$), haverá a formação de complexos. Caso o pH seja maior que 4, haverá a precipitação dos íons de ferro.
- iii. Foto-Fenton: processo fotoquímico que combina a radiação ultravioleta com o com o processo de Fenton. É mais eficiente do que a anterior, uma vez que a presença da radiação reduz o Fe^{3+} (acumulado na reação Fenton) para Fe^{2+} , que irá reagir com o peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, formar mais radicais para oxidar os contaminantes orgânicos.
- iv. Fotólise: também é um processo fotoquímico que consiste na quebra da molécula do contaminante em contato com a radiação ultravioleta, a partir da formação de radicais através dos fótons absorvidos na solução aquosa. Algumas substâncias são capazes de se degradar somente com a incidência de luz sobre elas, como alguns fármacos, por exemplo.
- v. Fotocatálise: processo fotoquímico que acontece na presença de radiação UV e um catalisador, que irá alterar a velocidade da reação a partir da incidência de luz. Os fotocatalisadores são, basicamente, semicondutores, uma vez que a

absorção de radiação causa um par elétron/vacante que irá servir para a formação das espécies radiculares.

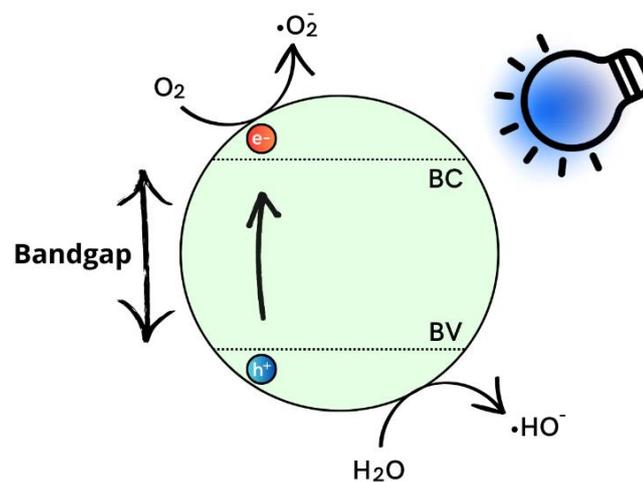
O processo oxidativo avançado abordado no trabalho foi a fotocatalise, a fim de avaliar a interferência dos efeitos do meio de propagação da radiação, da quantidade de oxigênio dissolvido na solução e da temperatura na reação fotocatalítica do corante preto reativo 5, utilizando como fotocatalisador o dióxido de titânio.

2.4. Fotocatálise

A fotocatalise é um processo que ocorre na presença de radiação ultravioleta e um semicondutor, a fim de causar uma reação que, muitas vezes, é de degradação de contaminantes orgânicos. A luz utilizada para o processo fotocatalítico pode ser natural (solar) ou sintética. Existem dois tipos de fotocatalise, diferenciados pelo estado físico dos reagentes. A primeira delas é a homogênea e ocorre quando ambos semicondutor e reagentes estão em mesma fase (sólida, líquida ou gasosa). A heterogênea, por sua vez, ocorre quando eles estão em fases distintas, e que foi a utilizada neste trabalho (AMETA et al., 2018).

Os radicais hidroxila e superóxido são formados a partir da incidência UV sobre a superfície do fotocatalisador, como demonstrado na Figura 3. Há um estímulo provocado no elétron, através da irradiação, que está na banda de valência (BV). Tal excitação eletrônica causa uma promoção desse elétron para a banda de condução (BC), criando um par elétron-vacante (e^-/h^+), capaz de formar espécies radiculares (MUTHU; KHADIR, 2022. KÖNIG et al., 2013).

Figura 3 – Ativação do semicondutor via radiação UV.



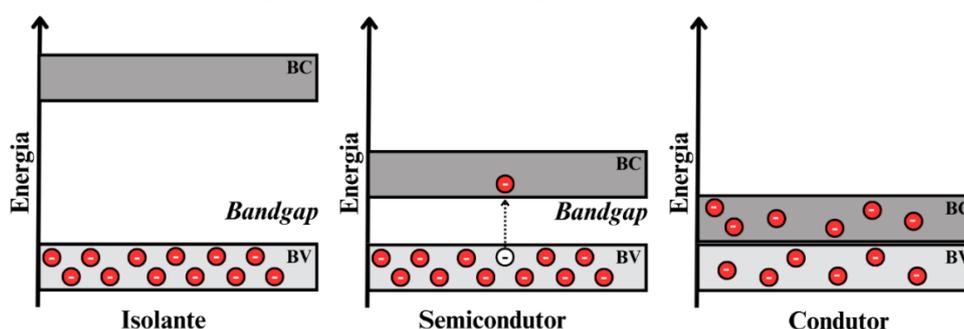
Fonte: Da autora (2023).

Os semicondutores são capazes de conduzir eletricidade quando expostos à luz. A formação do par e^-/h^+ torna possível a formação dos radicais através de processos simultâneos de oxidação e redução. Isso porque o elétron na banda de condução irá reduzir o gás oxigênio formando o radical superóxido ao mesmo tempo que a vacância na banda de valência irá oxidar moléculas de água, formando os radicais hidroxila (AMETA et al. 2018), e essas reações podem ser observadas nas Equações 1 e 2, respectivamente.



A energia necessária para excitar o elétron da BV para a BC é chamada de *bandgap*. Existem três tipos de classificação para materiais no que diz-respeito à energia de *bandgap*: isolante, semicondutor e condutor. Como pode ser visto na Figura 4, um material isolante possui uma energia muito grande entre suas bandas de condução e valência ($E > 5,0 \text{ eV}$), o que dificulta a excitação eletrônica. Já o semicondutor possui uma distância bem menor entre BV e BC ($1,5 < E < 3 \text{ eV}$), o que facilita essa excitação eletrônica e permite a formação dos radicais. Por fim, o condutor é aquele que possui um *bandgap* muito pequeno ($E < 1,0 \text{ eV}$), o que faz com que os elétrons transitem entre as bandas (AMETA et al., 2018).

Figura 4 – Diferentes tipos de materiais.



Fonte: Da autora (2023).

Alguns fatores que podem influenciar as reações de fotocatalise são a fonte de luz, natural ou sintética, além da intensidade e controle. A estrutura molecular e grupos funcionais do contaminante também fazem muita diferença na reação, juntamente ao pH, aeração, temperatura reacional, concentração inicial e propriedades físicas do fotocatalisador (MUTHU;

KHADIR, 2022). A fonte de radiação utilizada pelo trabalho foi sintética e os parâmetros avaliados foram a temperatura e a aeração.

A fotocatalise, contudo, não é utilizada somente para degradação de efluentes. Um grande exemplo de aplicação desse método é a purificação de ar. Existem duas maneiras de purificar o ar: a não destrutiva e a destrutiva. Maneiras não-destrutivas de purificação consistem na captura dos contaminantes presentes no ar por meio de filtração, como, por exemplo, com filtros HEPA (*High Efficiency Particulate Arrestance*). Contudo, esses métodos podem causar uma proliferação de fungos e bactérias dentro do filtro e não possuem boa capacidade de remover moléculas de pontos de ebulição baixos, como o monóxido de carbono e o formaldeído. Assim, métodos destrutivos foram desenvolvidos e aprimorados para esse propósito, entre eles a fotocatalise. Nesse caso, há a oxidação dos poluentes aéreos por oxidação (DIONYSIOU, et al., 2016).

Além disso, através da fotocatalise alguns materiais autolimpantes foram desenvolvidos. Os materiais que possuem propriedades fotocatalíticas são capazes de decompor contaminantes na superfície a partir do contato com a luz. Um semicondutor fotocatalítico amplamente usado para esse fim é o TiO_2 . Existem diversas maneiras de sintetizar os materiais, fazendo uma cobertura com o semicondutor que irá ser responsável pela limpeza. Exemplos de materiais que podem ser fabricados são cerâmicas, vidros e azulejos com atividades antibacterianas e/ou antimicrobianas, a depender dos tipos de semicondutores utilizados na fabricação (DIONYSIOU, et al., 2016).

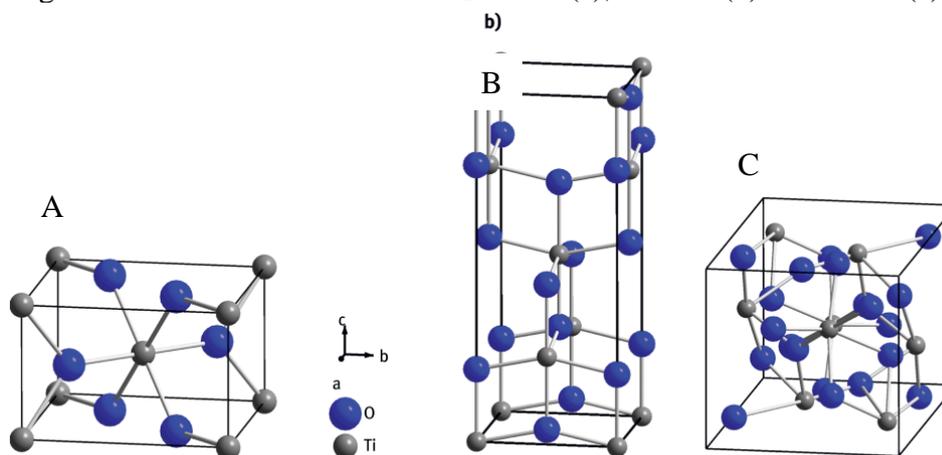
2.4.1. Semicondutor

Semicondutores fotocatalíticos podem ser orgânicos ou inorgânicos, desde que atendam os parâmetros necessários. Alguns mais famosos são TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , entre outros. Um bom fotocatalisador deve, ao mesmo tempo, ter um *bandgap* grande o suficiente para impedir que ele seja sensível à luz visível, mas que possua energia de ativação necessária para absorver luz na região ultravioleta. A estrutura de *bandgap* deles está intrinsecamente ligada à sua estrutura cristalina e composição química. Um material pode conter uma quantia idêntica de elementos, mas com estrutura molecular diferente. Esse é o caso do TiO_2 , que foi o semicondutor escolhido para o trabalho (KÖNIG et al., 2013).

As três diferentes modificações estruturais do dióxido de titânio são as fases rutilo, anatase e brookita. Elas possuem a mesma composição e formato básico octaédrico, mas

diferem em suas conexões. A fase anatáse geralmente tem melhor atividade fotocatalítica entre as três. Ela possui uma maior superfície de adsorção, quando comparada à fase rutilo. A brookita só pode ser obtida de maneira natural e é pouco usada como fotocatalisador (ZHANG et al., 2014). A estrutura das fases pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 – Fases cristalinas do TiO_2 : rutilo (a), anatáse (b) e brookita (c).



Fonte: König et al (2013).

2.5. Fotorreatores

A reação de fotocatalise ocorre dentro de fotorreatores, de maneira controlada, ou ao ar livre. Um fotorreator é um dispositivo que é desenvolvido para ser utilizado em diferentes aplicações de fotocatalise, incluindo o tratamento de efluentes. Ele é uma parte fundamental do mecanismo fotocatalítico, com função de possibilitar que os fótons interajam com o fotocatalisador, dando início à degradação de poluentes. Os parâmetros mais importantes a se levar em consideração sobre os fotorreatores são como a iluminação pode ser feita de maneira eficiente (quanto maior a região iluminada, maior a atividade) e como eles podem ser otimizados para o uso de radiações de mais de uma fonte (FOSSO-KANKEU; PANDEY; RAY, 2023).

O projeto e a fabricação do fotorreator afeta diretamente a eficiência do fotocatalisador. Além da configuração do tipo de radiação que será usada (natural ou sintética), a posição e reflexão da fonte de luz, temperatura e dimensões do fotocatalisador são parâmetros muito significativos. Fotorreatores com luz natural geralmente não são usados em escalas industriais. Para fontes sintéticas, as lâmpadas mais utilizadas são as de mercúrio (FOSSO-KANKEU; PANDEY; RAY, 2023).

A geometria do dispositivo é muito importante, pois define a performance de acumulação de fótons. Ela deve ser escolhida de maneira a coletar o máximo da luz emitida. A posição da fonte de luz atrelada à geometria também é levada em consideração, sendo duas possibilidades delas a imersão no meio reacional e a suspensão a uma certa distância entre a lâmpada e onde ocorre a reação. Alguns materiais que facilitam a captação máxima de radiação são o quartzo, vidros de borossilicato, acrílicos e vários outros tipos de vidro (FOSSO-KANKEU; PANDEY; RAY, 2023).

Existe uma série de tipos e configurações de fotorreatores. Os fotorreatores de leito fluidizado podem ser operados em processos batelada ou contínuo e são, geralmente, preferidos em reações trifásicas, na ausência de ar, a fim de manter a pureza do sistema, mas com agitação obtida por outro gás. Os de membrana fotocatalítica permitem uma fotocatalise efetiva e uma recuperação do fotocatalisador de maneira simultânea, sendo amigáveis ao meio ambiente. Os fotorreatores de tambor rotativo permitem uma melhora na distribuição de luz e são operados de maneira contínua, permitindo um aumento na transferência de massa e aumento de eficiência do fotocatalisador. E estes são apenas alguns dos modelos disponíveis para esse tipo de reação (FOSSO-KANKEU; PANDEY; RAY, 2023).

No trabalho desenvolvido foram utilizados um reator tubular e um reator tanque, diferentes dos industriais. Reatores tubulares são cilíndricos e, nesse caso, funcionava com a lâmpada UV imersa em solução. Assim, era possível promover um contato íntimo da solução com a radiação, fazendo com que a maior parte da luz passasse pelo meio em um primeiro contato, além de aumentar a temperatura da reação. No reator tanque, que era constituído de um recipiente de vidro posicionado diretamente abaixo da luz, que se propaga pelo ar. A parte interna da caixa onde esse conjunto estava instalado era completamente revestida de papel metálico, a fim de refletir a luz, visando máxima absorção.

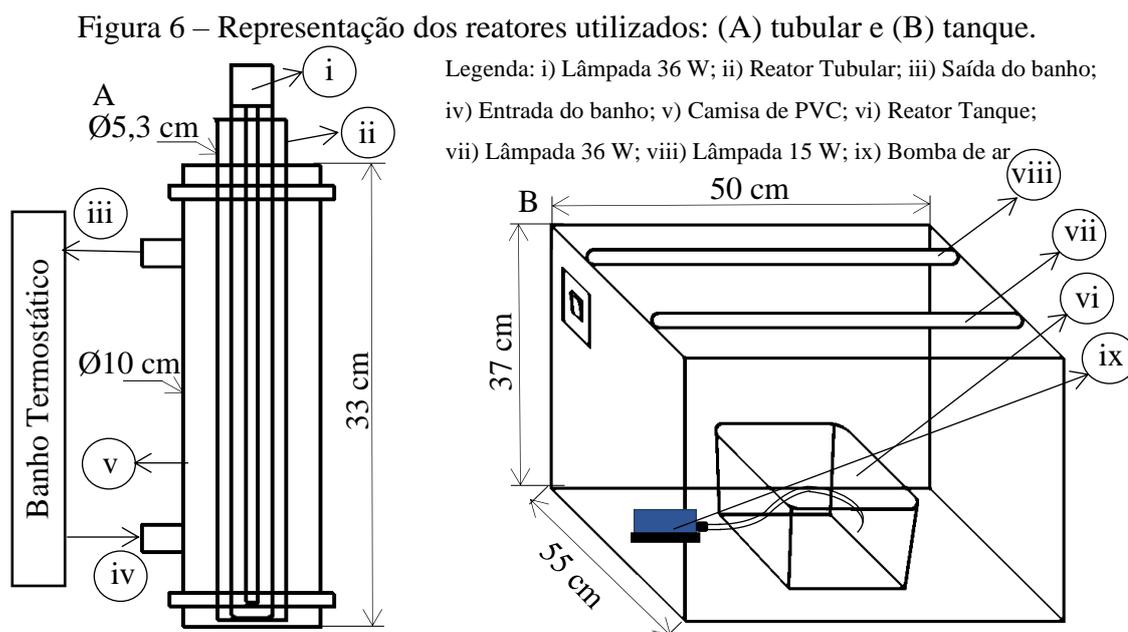
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados nesse experimento foram: corante preto reativo 5 (Sigma-Aldrich), TiO_2 P25 (Evonik), um banho termostático (Biofoco), uma bomba submersível de ar atmosférico, uma ponteira de silicone, uma seringa acoplada à esse tubo de silicone, um termômetro de haste longa de aço inoxidável, uma centrífuga (Fanem) e um espectrofotômetro UV-vis (Genesys)

Os reatores utilizados foram como representados na Figura 6, sendo eles um reator tubular (Figura 6A) confeccionado com uma proveta de 500 mL, um tubo de PVC de 10 cm de diâmetro, dois tampões de PVC de 10 cm, silicone para vedação e dois conectores para o banho. O casco de PVC atua como uma camisa de troca térmica para o reator, tornando possível o controle de temperatura. A fonte de radiação UV utilizada para os experimentos no reator tubular foi uma lâmpada de Hg de baixa pressão de 36 W UVC (Philips), imersa em solução.

O segundo reator está ilustrado na Figura 6B e é do tipo tanque. Ele foi adicionado em uma carcaça de madeira MDF revestida por papel laminado por dentro. As lâmpadas de Hg (Philips) utilizadas totalizam 51 W (15 e 36 W) de potência e estão localizadas no topo da caixa. A solução reacional foi colocada em um recipiente de vidro localizado abaixo das lâmpadas.



Fonte: Da autora (2023).

3.2. Métodos

3.2.1. Reator Tubular Descontínuo

Os experimentos foram realizados com concentração inicial 40 mg/L para o corante PR5. A massa de fotocatalisador utilizada foi de 10 mg para cada experimento. Esses parâmetros foram definidos de maneira experimental. O volume de solução que estava no reator era de 400 mL. O ar atmosférico foi borbulhado por meio de uma ponteira conectada a uma bomba de ar com ponteira submersível e o controle de temperatura do reator tubular foi realizado utilizando banho termostático, para as reações em que a presença de oxigênio e o controle de temperatura estiveram presentes. O reator tubular pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Reator tubular.



Fonte: Da autora (2023).

Para a avaliação da adsorção, PR5 e TiO_2 foram colocados em contato durante 30 minutos, com alíquotas de 5 mL sendo retiradas nos tempos 0, 15 e 30 minutos, com o auxílio de uma seringa acoplada a um tubo de silicone. Após isso, houve o início da avaliação de fotocatalise, acionando a lâmpada UV-C de 36 W, com monitoramento da reação por 20 minutos, retirando alíquotas a cada 2 minutos, procedido de maneira semelhante à reação de adsorção. Nessas condições, foram realizadas reações com e sem oxigenação. Já a fotólise foi realizada também em 20 minutos, sem a presença de TiO_2 . Nessa configuração, a temperatura foi aferida com o auxílio do termômetro de aço inoxidável, a fim de avaliar o quanto a imersão da lâmpada iria interferir no aquecimento da solução.

Para os experimentos no reator tubular, também foi avaliado o controle de temperatura, realizado através do banho, realizando ensaios a 10, 25 e 35 °C. As soluções ficaram em ambientação com o banho por meia hora antes de iniciar qualquer experimento e as temperaturas foram confirmadas através do termômetro de aço inoxidável. Todas as amostras foram centrifugadas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível, em comprimento de onda de 598 nm.

Após isso, foram avaliadas as descolorações, quantificando também a cinética reacional, por meio do cálculo de velocidade específica de reação. Assim, a comparação dos ensaios foi feita avaliando a influência do modelo do reator, da oxigenação e do controle de temperatura na degradação do corante PR5 e na velocidade da reação.

3.2.2. Reator Tanque

Para os experimentos realizados no reator tanque, a concentração do corante, o volume de solução e a massa de fotocatalisador foram iguais aos utilizados para as reações no reator tubular. Quatro reações foram realizadas: uma fotólise e uma fotocatalise sem aeração (borbulhar oxigênio) e, depois, as mesmas com aeração utilizando uma bomba submersível de oxigênio. No caso do reator tanque, a estrutura disponível não possibilitava o controle de temperatura e, portanto, a única temperatura foi a de reação. O termômetro foi utilizado para aferição destas temperaturas, a título de comparação com aquelas do reator tubular. Uma imagem do reator tanque pode ser vista na Figura 8.

Figura 8 – Câmara com reator tanque.



Fonte: Da autora (2023).

A adsorção foi avaliada nesse reator também por 30 minutos de contato da solução de PR5 e TiO_2 , com alíquotas retiradas nos mesmos intervalos de tempo. Em seguida, deu-se o início à fotocatalise, com a irradiação UVC de 51 W sendo ligada pelo período de 20 minutos, com amostras coletadas a cada 2 minutos com auxílio de uma pipeta de Pasteur. A fotólise também foi avaliada no mesmo tempo de 20 minutos, com intervalos de amostragem de 2 minutos.

Os procedimentos de centrifugação e análise em espectrofotômetro de UV-visível foram realizados da mesma maneira, em comprimento de onda de 598 nm. As avaliações cinéticas e de descoloração foram realizadas também para esse sistema reacional, a fim de compará-las com aquelas obtidas para o reator tubular e, também, entre si. A mudança do caminho óptico nesse tipo de reator utilizado é um parâmetro que deve ser levado em consideração, bem como a maior facilidade de oxigenação do meio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cinética das Reações

As reações realizadas neste trabalho podem apresentar cinéticas de pseudo-ordem zero, pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem. A velocidade de uma reação (r) pode ser expressa em termos de velocidade de consumo do reagente A ($-r_A$), podendo ser calculada pela Equação 3, na qual k é a constante de velocidade, C_A é concentração de reagente A e n é a ordem da reação.

$$-r_A = k \times C_A^n \quad (3)$$

Para uma reação de pseudo-ordem zero, o gráfico da variação da concentração do reagente em função do tempo, considerando a equação de projeto do reator batelada (Equação 4), apresenta-se como uma reta. O resultado para ela é obtido a partir da manipulação da Equação 3, uma vez que o valor de n é zero. Assim, a Equação 5 representa essa ordem de reação.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{k}{C_0}\right) * t \quad (5)$$

Uma reação de pseudo-primeira ordem, com $n = 1$, apresenta um comportamento logarítmico nos dados normalizados, que seria a relação entre a concentração final e inicial de reagente. Partindo também da Equação 3, substituindo o valor da ordem da reação, e com o auxílio da Equação 4, é possível desenvolver as Equações 6 a 8, como se segue, para obter a Equação 9 que representa as reações de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \times C_A \quad (6)$$

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt \quad (7)$$

$$\ln C_A \Big|_{C_0}^{C_A} = -kt \Big|_0^t \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_0} \right) = -kt \quad (9)$$

Por fim, uma reação de segunda ordem, $n = 2$, também pode ser obtida a partir das Equações 3 e 4. Deduzindo como demonstrado nas Equações 10 a 12, obtém-se a Equação 13, que representa as reações de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \quad (10)$$

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \int_0^t dt \quad (11)$$

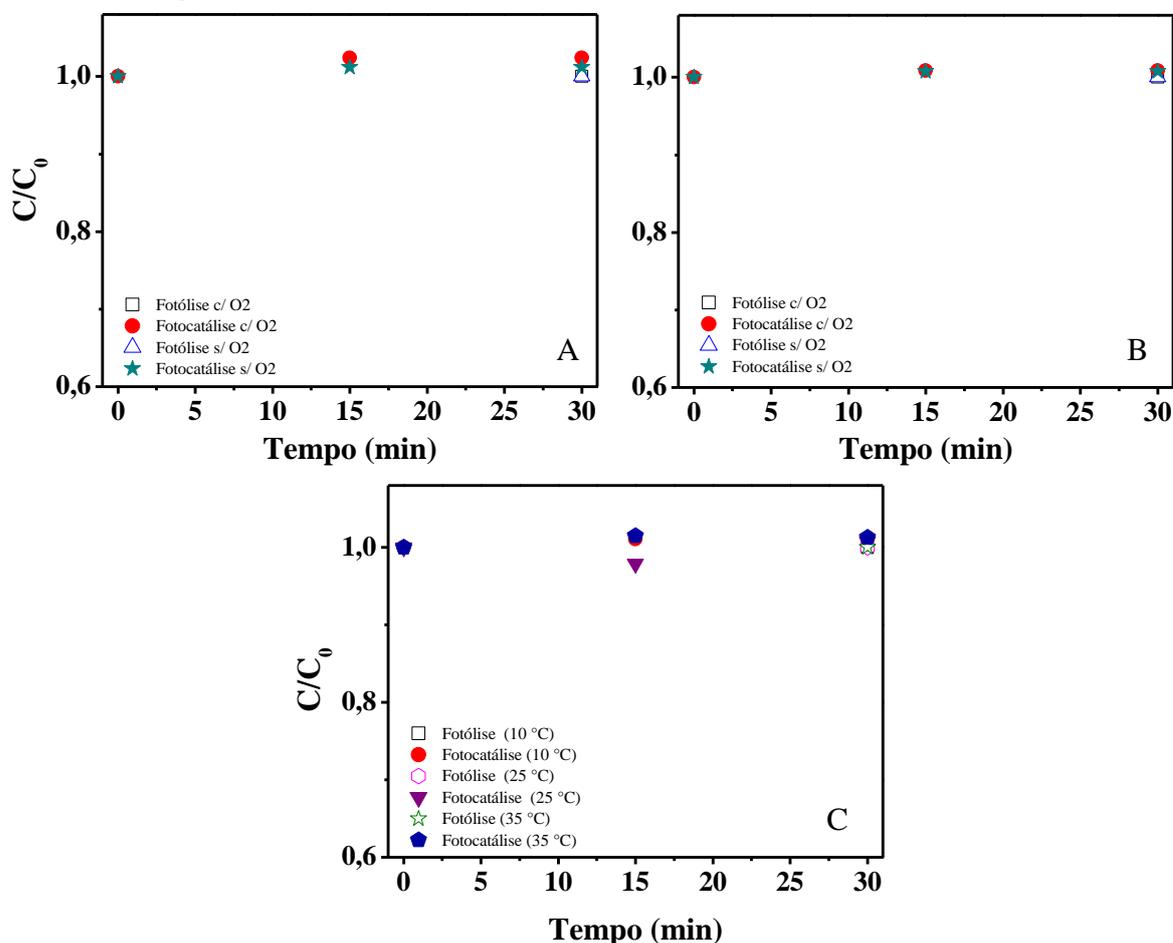
$$\frac{1}{C_A} \Big|_{C_0}^{C_A} = -kt \Big|_0^t \quad (12)$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (13)$$

4.2. Testes de Adsorção e Reações de Fotólise e Fotocatálise

Os estudos de adsorção foram realizados a fim de evitar que eles interferissem na avaliação das reações fotocatalíticas. Contudo, o fotocatalisador apresentou adsorção menor que 1% durante os 30 minutos de contato com a solução para todas as condições reacionais. Portanto, seus valores não são considerados significativos e são representados de maneira separada das demais reações na Figura 9. Dessa maneira, é possível enfatizar os resultados de degradação obtidos nas reações com a presença de radiação ultravioleta. Como só há um reagente (PR5), a título de simplificação os eixos contarão com uma notação simplificada, onde $C_A = C$ e $C_{A0} = C_0$.

Figura 9 – Gráficos de adsorção para: A) reator tubular sem controle de temperatura; B) reator tanque sem controle de temperatura; C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.



Fonte: Da autora (2023).

Os resultados das reações fotocatalíticas foram submetidos ao tratamento cinético para reações de pseudo-ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme Equações 5, 9 e 13, respectivamente, mas se encaixaram melhor em pseudo-ordem zero, em limites de intervalo em que a queda da concentração se encontrou mais acentuada. No entanto, os ajustes para as demais ordens de reação estão apresentados no Apêndice A. Cabe ressaltar que essa avaliação foi feita através de linearização de todos os dados e obtenção dos valores de R^2 , que serviram de parâmetro avaliativo. A partir dessas linearizações também foi possível obter os valores das constantes de velocidade (k), também através das Equações 5, 9 e 13, a depender da ordem de cada reação.

Os valores das constantes k podem ser observados na Tabela 1 para as reações de pseudo-ordem zero. É possível perceber que, como era esperado, as constantes cinéticas de velocidade das reações fotocatalíticas são maiores do que as correspondentes de fotólise. Além disso, também pode-se notar que o valor de k aumenta à medida que a porcentagem de

descoloração aumenta, o que também era previsto. O aumento desses valores ocorre tanto na presença de aeração quanto no aumento de temperatura, pois ambos são fatores que aumentam a velocidade de reação.

Os gráficos obtidos a partir do tratamento dos dados para cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser analisados no Anexo A. Nas equações onde há uma mudança na etapa limitante do processo de fotocatalise, pode-se observar um consequente acompanhamento da cinética da reação, que também mudará. Embora algumas reações tenham se ajustado bem aos outros modelos, as linearizações realizadas em pseudo-ordem zero nos intervalos estipulados foram melhores.

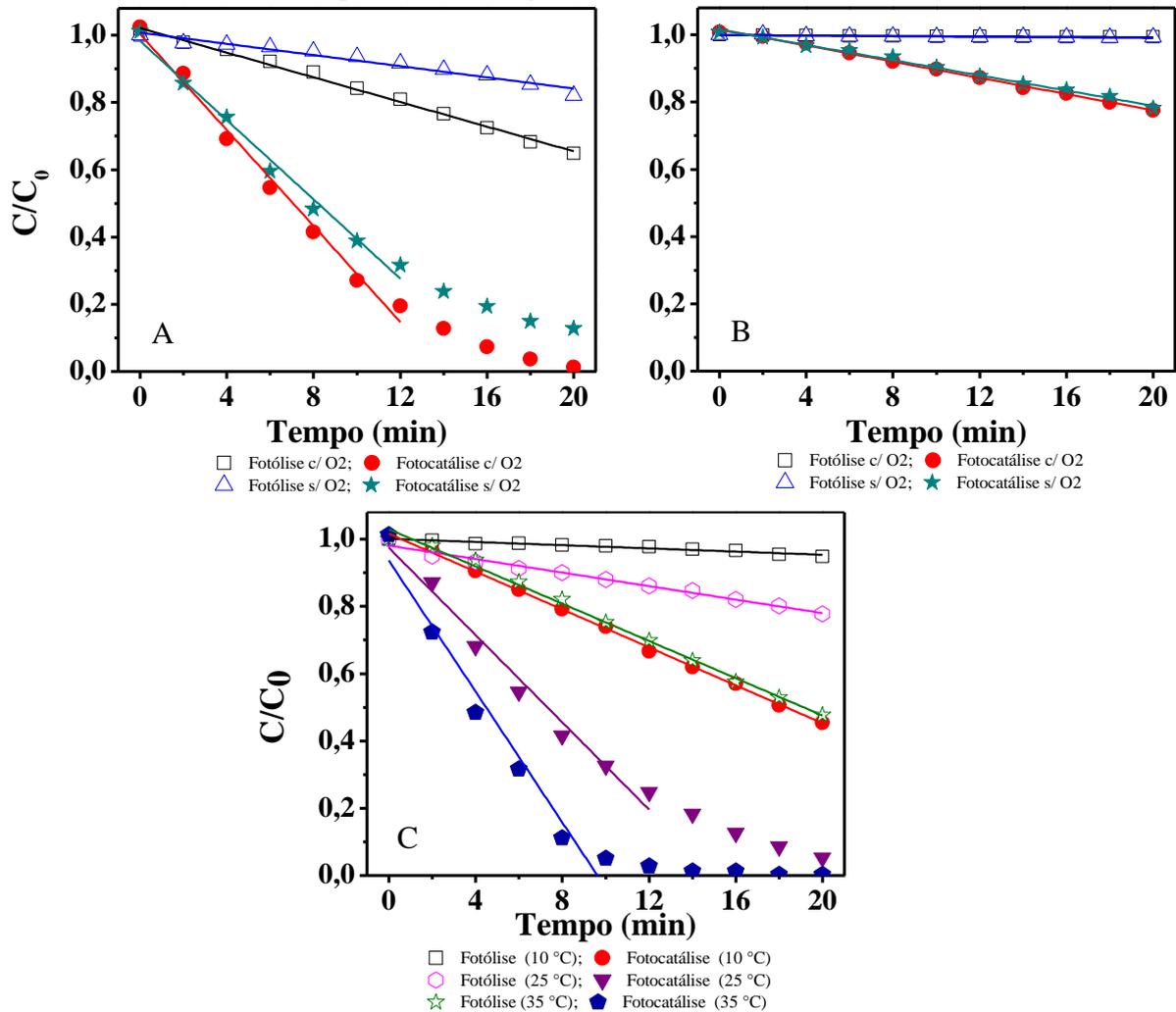
Tabela 1 – Constantes cinéticas (k) de pseudo-ordem zero e coeficiente de determinação (R²) para cada reação.

Tipo de reação	Descrição do reator	k (gL⁻¹min⁻¹)	R²
Fotólise	Tubular, com aeração, sem controle de	0,01835	0,99155
Fotocatálise	temperatura	0,07136	0,98824
Fotólise	Tubular, sem aeração, sem controle de	0,00831	0,95914
Fotocatálise	temperatura	0,05893	0,9863
Fotólise	Tanque, com aeração, sem controle de	3,2639x10 ⁻⁴	0,91235
Fotocatálise	temperatura	0,01206	0,99729
Fotólise	Tanque, sem aeração, sem controle de	4,43095x10 ⁻⁴	0,83321
Fotocatálise	temperatura	0,0113	0,99368
Fotólise (10 °C)		0,00238	0,94715
Fotocatálise (10 °C)		0,02822	0,99917
Fotólise (25 °C)	Tubular, com aeração, com controle de	0,01006	0,98435
Fotocatálise (25 °C)	temperatura	0,06492	0,97838
Fotólise (35 °C)		0,02772	0,99474
Fotocatálise (35 °C)		0,09742	0,96156

Fonte: Da autora (2023).

As representações gráficas das cinéticas das reações com luz UV podem ser observadas na Figura 10, para todas as possibilidades abordadas de fotólise e fotocatalise realizadas em ambos os reatores, com e sem controle de temperatura e na presença e ausência de aeração, de acordo com cada configuração.

Figura 10 – Monitoramento da degradação do corante para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque sem controle de temperatura; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.



Fonte: Da autora (2023).

A Figura 10A representa as reações realizadas no reator tubular sem controle de temperatura, com e sem aeração. É possível notar que os resultados das reações de fotólises, com e sem oxigênio, apresentam certa linearidade entre os pontos obtidos. Este resultado indica que a cinética dessas reações é de pseudo-ordem zero, regidas pela Equação 5. Nota-se também que ambas as reações são menos eficazes do que as reações correspondentes na presença de TiO₂ (fotocatálise), conforme esperado. Este resultado mostra que o corante possui boa estabilidade ao ser exposto à radiação UV e que o fotocatalisador é ativo para degradação do corante. As reações de fotólise são realizadas para avaliar quanto o contaminante degrada somente na presença de radiação. A partir disso, é possível comparar seus resultados com aqueles obtidos pela fotocatalise e, assim, avaliar o quanto a presença do fotocatalisador

influencia na melhora da reação. Nesse caso, houve uma melhora significativa a partir da adição do TiO_2 na reação.

Sobre as reações fotocatalíticas no reator tubular sem controle de temperatura (Figura 10A) é possível perceber um comportamento de pseudo-ordem zero até aproximadamente 12 minutos de reação, região em que os pontos apresentam boa linearidade. Após este tempo a reação fica mais lenta e a cinética tende a mudar para pseudo-primeira ordem. A fim de facilitar os cálculos e análises, e baseado em uma melhora no valor de R^2 obtido, o valor das constantes dessas reações foram obtidos considerando a linearização na região de pseudo-ordem zero. É importante comentar que as reações fotocatalíticas foram mais eficientes do que as reações de fotólise, o que comprova a atividade fotocatalítica do TiO_2 .

Outro fator que pôde ser observado durante a realização dos experimentos no reator tubular foi o aumento gradual de temperatura ao longo da reação (com temperatura inicial de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura final de $40\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente), que aconteceu devido a submersão da lâmpada UV no meio. Isso porque a lâmpada aquece ao ficar ligada e, como havia contato direto entre ela e a solução, a transferência de calor foi favorecida. Além disso, o contato próximo com a radiação e o caráter exotérmico da reação também corroboram para o aumento de temperatura. Isso pôde ser observado através do termômetro utilizado. O aumento de temperatura faz aumentar, também, a eficiência da reação, ou seja, melhora a degradação do corante.

Ao comparar todos os dados dessa conformação de reações (Figura 10A), é possível notar que as reações na presença de aeração foram melhores em degradar o contaminante modelo quando comparadas àquelas sem borbulhar o gás. Isso porque a aeração do meio favorece a reação e, quanto mais O_2 presente, melhor será o desempenho da degradação, uma vez que favorecerá a formação de radicais para o ataque às moléculas. Além disso, a presença de maiores concentrações de oxigênio no meio reacional desfavorece a recombinação do par e^-/h^+ , pois o elétron excitado para a banda de condução é rapidamente transferido para o oxigênio dissolvido, que culmina na formação do radical $\text{O}_2^{\cdot-}$.

A Figura 10B, por sua vez, expõe os dados de degradação obtidos no reator tanque, com e sem aeração. Todas as reações realizadas são de pseudo-ordem zero, como é possível perceber pelo formato linear dos resultados obtidos. Nas reações de fotólise, praticamente não houve degradação do corante PR5 durante o tempo avaliado para esse reator. Além disso, embora as reações fotocatalíticas tenham apresentado certa degradação do PR5 (cerca de 22%), elas ainda não foram satisfatórias. Isso pode indicar que um tempo maior de reação é necessário para que as reações realizadas no reator tanque consigam degradar o corante nas condições apresentadas.

Também é possível perceber que a adição de gás oxigênio nas reações realizadas no reator tanque (Figura 10B) não teve muita influência sobre a degradação do corante. Isso pode ser confirmado comparando as curvas de fotocatalise entre si, que apresentam praticamente a mesma eficiência. Isso também foi observado para as reações de fotólise. Um dos fatores que podem ter levado ao gás O_2 não ter tido uma grande intervenção na eficiência de descoloração foi a baixa eficiência do processo, pois quando mais eficiente a reação, maior consumo de O_2 e, conseqüentemente, mais necessário e importante ter um sistema aerado. Além disso, pode ter ocorrido uma transferência insignificante do gás para o líquido. Em relação à temperatura das reações realizadas no reator tanque, pode-se dizer que ela se manteve constante à temperatura ambiente ao longo dos 20 minutos de reação.

Ao fazer uma comparação dos dados presentes nas Figuras 10A e B (reações realizadas no reator tubular e tanque, respectivamente), ambas sem controle de temperatura, mas com uso de radiações distintas (36 W para o reator tubular e 51 W para reator tanque), nota-se que as reações realizadas no reator tubular são mais eficientes, mesmo com incidência de radiação de 15 W a menos. Além do fato de a oxigenação ser mais eficiente no reator tubular, outros dois fatores que podem ter contribuído para a vantagem desse modelo são a incidência de radiação direta e o aumento da temperatura do meio reacional.

No reator tanque, a radiação incide somente na superfície da solução que contém o corante e ela também passa pelo ar até chegar à solução. Já no reator tubular, a lâmpada fica mergulhada na solução do corante e, desta forma, a maior parte da radiação emitida é aproveitada na reação. No que diz respeito à temperatura, como mencionado anteriormente, a submersão da lâmpada promove, também, uma transferência de calor que vai favorecer a reação, fazendo com que ela seja mais eficiente.

Por fim, na Figura 10C, é possível observar os resultados das reações conduzidas com controle de temperatura (10, 25 e 35 °C) e aeração realizadas no reator tubular. Para garantir que a temperatura da solução fosse a mesma do banho, ambos ficaram em contato por 30 minutos antes do início das reações de fotólise e de adsorção, seguida de fotocatalise.

Os resultados obtidos (Figura 10C) mostram que as reações de fotólise e fotocatalise a 25 °C apresentam cinética de pseudo-ordem zero até, aproximadamente, 12 minutos. Após este tempo a velocidade de degradação diminui. Para a fotocatalise à 35 °C, a cinética de pseudo-ordem zero pode ser observada até 10 minutos. No restante do tempo reacional, observa-se um comportamento aproximadamente constante. Essas três reações foram aproximadas para pseudo-ordem zero nos respectivos tempos para o cálculo de k , uma vez que demonstraram melhores valores de R^2 com essas considerações. Os resultados das demais reações apresentam

boa linearidade entre os tempos 0 e 20 minutos, o que sugerem uma cinética de pseudo-ordem zero durante todo o tempo de reação.

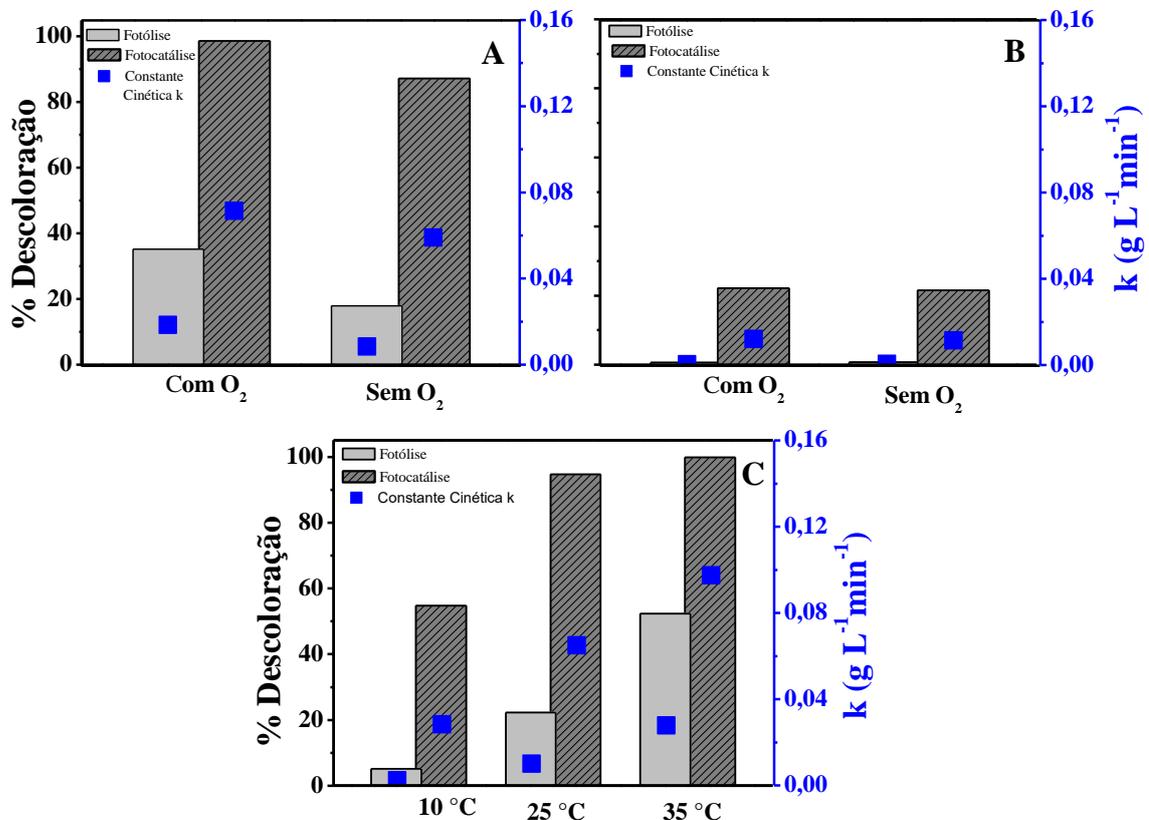
Como esperado, a eficiência das reações melhorou de acordo com o aumento de temperatura, sendo a melhor delas a fotocatalise a 35 °C, que degradou todo o corante aos 10 minutos de reação, mantendo um perfil praticamente constante desde então. Aos 25 °C também houve degradação fotocatalítica completa do corante, contudo durante o tempo de 20 minutos. A fotólise mais eficiente também foi a de 35 °C, que se comparou aos resultados da fotocatalise realizada a 10 °C, degradando quase a mesma quantidade de corante.

Uma comparação entre as Figuras 10 B e C permite identificar que, mesmo em condição de menor temperatura (10 °C), o reator tubular possuiu uma degradação fotocatalítica melhor do contaminante, quando comparado ao reator tanque. Isso pode ter ocorrido porque, mesmo com uma temperatura mais baixa que a ambiente, ainda havia uma incidência maior de radiação com a lâmpada submersa.

Já ao comparar as Figuras 10 A e C, é possível perceber que as reações de fotocatalise na presença de oxigênio sem controle de temperatura (Figura 10A) e com controle de temperatura a 25 °C (Figura 10C), foram eficientes em degradar praticamente todo o PR5 com 20 minutos de reação. Portanto, pode-se dizer que a eficiência do controle de temperatura vai influenciar em temperaturas maiores que 25 °C, o que é confirmado com a redução do tempo de degradação ao avaliarmos a reação fotocatalítica a 35 °C. A fotólise sem controle de temperatura foi ligeiramente melhor do que com o controle a 25 °C, o que pode ser explicado devido ao aumento da temperatura no primeiro caso. Como não havia controle através do banho termostático, a temperatura final das reações realizadas nessas condições foi superior a 25 °C, o que favoreceu ligeiramente a reação de fotólise.

Outra maneira de avaliar os dados coletados nas reações é por meio dos gráficos de porcentagens de descoloração, que podem ser vistos na Figura 11. Na Figura 11A estão representadas as porcentagens de descoloração e as constantes cinéticas para as reações no reator tubular sem controle de temperatura. A Figura 11B traz as mesmas análises para o reator tanque. Por fim, a Figura 11C apresenta os dados para o reator tubular com controle de temperatura. Além disso, os gráficos trazem os valores de k para cada reação de acordo com a Tabela 1.

Figura 11 – Dados de porcentagem de descoloração e constante cinética para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.



Fonte: Da Autora (2023).

É possível observar na Figura 11A que as descolorações finais, após 20 minutos de reação na presença de aeração, tanto da fotólise quanto da fotocatalise, foram melhores do que aquelas sem adição do gás. Os valores obtidos para essas reações com aeração foram, respectivamente, 35,2% e 98,8%, já a fotólise sem O_2 descoloriu 17,9% e a fotocatalise 87,3%. Enquanto a eficiência da fotólise praticamente dobrou com a aeração, a presença do gás na reação de fotocatalise melhorou a conversão em 11,5%, descolorindo quase completamente a solução no tempo de 20 minutos.

Já na Figura 11B, há a apresentação das reações de fotólise e fotocatalise do reator tanque, com e sem oxigênio. Para as reações com adição do gás, os valores foram de, respectivamente, 0,63% e 22,5%. Já sem o borbulhamento, a fotólise teve valor de 0,77% e a fotocatalise de 21,9%. A proximidade desses valores torna os resultados muito parecidos, o que corrobora, novamente, para a hipótese da ineficácia em introduzir O_2 no meio. Além disso, como esperado, é possível notar que as constantes cinéticas para as reações nesse reator são as mais baixas, o que faz sentido considerando que ele tem o pior desempenho nas condições avaliadas.

A Figura 11C, por sua vez, apresenta os dados para o reator tubular com controle de temperatura e aeração. Para 10 °C, a fotólise teve uma descoloração de 5,19%, enquanto na fotocatalise obteve resultado de 54,6%. Aos 25 °C esses valores são de, respectivamente, 22,2% e 94,6%. Por fim, para 35 °C, há uma descoloração de 52,4% para a fotólise e 99,7% para a fotocatalise, sendo 95% dela realizados nos primeiros 10 minutos. As constantes cinéticas acompanham o padrão previsto, sendo as mais altas obtidas nas reações fotocatalíticas a maiores temperaturas.

Ao avaliar todos os sistemas e condições apresentados na Figura 11, é possível perceber que a descoloração a 35°C e sem controle de temperatura, ambas com oxigenação, foram muito próximas em um mesmo intervalo de tempo. Portanto, é possível afirmar que a fotocatalise realizada sem controle de temperatura representa um cenário intermediário entre as reações fotocatalíticas de 25 °C e 35 °C. Isso porque a degradação do corante obtida utilizando o aquecimento natural e gradativo oferecido pela transferência de calor da lâmpada para o meio sem controle de temperatura. A oxigenação, por sua vez, foi feita de maneira relativamente barata, o que permite apontá-la como vantajosa para o processo.

Na literatura é possível encontrar diversos experimentos envolvendo TiO_2 e a degradação fotocatalítica de corantes, incluindo o PR5. Eles variam de acordo com o tipo de reator utilizado, a dopagem ou não do fotocatalisador para melhorar sua eficiência, a concentração de corante, entre outros. A fim de validar os dados experimentais deste trabalho, é possível comparar os dados obtidos com aqueles experimentos realizados anteriormente.

Lucas et al. (2013) compararam a degradação de PR5 em um reator cilíndrico feito de borossilicato, com uma lâmpada em posição axial sendo inserida em uma proteção de quartzo. Eles avaliaram TiO_2 puro comercial e dopado com um nanomaterial magnético constituído de Fe_3O_4 e SiO_2 . Eles obtiveram, nessas condições, degradação quase total do corante modelo em 120 minutos de reação, sendo a maior parte removida nos primeiros 90 minutos.

Gark, Sangal e Bajpai (2016) por sua vez, realizaram a degradação do corante com lâmpadas de mercúrio posicionadas acima do reator, como o experimento do reator tanque realizado neste trabalho. Eles obtiveram uma descoloração de quase 100% pouco depois de uma hora de reação, que foi realizada em um total de 150 minutos, em condições otimizadas de seu processo, que utilizaram técnicas de otimização de multiresposta com aproximação de funções de desejabilidade, com métodos como do de Box-Behnken.

Por fim, Copete-Pertuz et al. (2018), avaliaram diferentes quantidades de TiO_2 , concentração de PR5 e pH no meio, em um fotorreator de alumínio com a lâmpada posicionada sobre os béqueres, nos quais a reação acontecia com agitação constante. Eles constataram que,

após 10 horas de reação, a maior porcentagem de descoloração foi obtida com 50 mg/L de PR5 e 0,5 g/L de TiO₂.

Os dados apresentados pelas literaturas comparadas podem ser observados na Tabela 2. É possível perceber, portanto, que diversas são as maneiras de avaliar a degradação de preto reativo 5 utilizando TiO₂. Comparando o melhor cenário de degradação identificado neste trabalho, em um tempo de 20 minutos, é possível perceber que a configuração estudada, considerando o reator tubular proposto descolore mais rápido que todos os trabalhos utilizados para comparação. Logo, isso contribui ativamente para a hipótese de que este sistema reacional é eficiente, já que a imersão da lâmpada e a adição de oxigênio no meio tornam a reação muito mais rápida.

Tabela 2 - Comparativo dos resultados da literatura tendo o PR5 como contaminante.

Autor	Reator	Variáveis	Fotocatalisador	Radiação	Melhor descoloração
Lucas et al. (2013)	Cilíndrico (borossilicato) com lâmpada axial (500 mL)	Tipos de fotocatalisador	TiO ₂ puro comercial e dopado com Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Lampâda de Hg UVC 15 W	120 min (Maior parte 90 min)
Gark, Sangal e Bajpai (2016)	Reator tanque com lâmpada posicionada acima (volume variável 500, 750 e 1000 mL)	Concentração de TiO ₂ e PR5, pH, razão área/volume, intensidade UV e tempo	TiO ₂ puro comercial	Lampâda de Hg UVC (30 W x 8)	150 min (Quase completa 60 min)
Copet-Pertruz et al (2018)	Reator de alumínio com lâmpada posicionada acima (100 mL)	Concentração de TiO ₂ e PR5 e pH	TiO ₂ puro comercial	Lampâda de Hg UVC (30 W x 5)	10 horas

Fonte: Da autora (2023).

5. CONCLUSÃO

É possível concluir, portanto, que a fotocatalise é um método eficaz para o tratamento de corantes têxteis e é realizado de maneira relativamente simples. Além disso, é possível afirmar que a temperatura, a incidência de radiação, a oxigenação do meio e o tipo de reator possuem papel extremamente importante na velocidade de degradação do contaminante.

Como comprovado pelos resultados obtidos no reator tubular, em comparação com o reator tanque, uma geometria que permite a maior absorção de radiação UV terá uma maior eficiência de degradação. O fato de haver uma lâmpada submersa no meio aquoso permitiu que a solução em contato direto com ela recebesse uma maior incidência e, portanto, o corante degradasse mais rápido. Além disso, esse contato promove uma transferência de calor do emissor UV para a solução, aumentando a velocidade da reação. Essa eficiência não se repete no reator tanque, mesmo que o interior da caixa onde ele se localiza seja reflexivo e ele seja feito de vidro, além de contar com lâmpadas que emitem maior radiação. Ademais, o tempo de reação avaliado e a distância entre a luz e o reator não foram suficientes para que haja um aquecimento do meio reacional. Esses fatores combinados fazem com que a eficiência seja diminuída. Mais tempo seria necessário para que o reator tanque atingisse uma descoloração próxima ao reator tubular para as condições aplicadas.

A geometria dos fotorreatores também influenciou na aeração do meio. A proveta, utilizada como reator tubular, permitia que a aeração fosse feita no fundo, fazendo com que mais oxigênio ficasse disponível ao meio reacional. O reator tanque possuía uma abertura maior para o meio externo, o que disponibilizava a transferência de ar para o meio reacional, caso necessário, além da aeração extra pela bomba. Como há consumo de oxigênio na reação, quanto mais do gás estiver dissolvido no meio, melhor ela será. Contudo, um fator que pode ter ocorrido no reator tanque é que o consumo de oxigênio pela reação não havia sido o suficiente para que a aeração extra representasse grande impacto na descoloração do corante.

Ademais, uma comparação de valores de descoloração pode ser feita entre controle ou não de temperatura no reator tubular. Resultados mostraram que, embora a oxigenação tenha feito diferença, o aquecimento natural do meio reacional correspondeu à descoloração praticamente completa nos 20 minutos de reação, sendo o mesmo efeito obtido com o controle de temperatura em 25 °C por 20 minutos e 35 °C por 10 minutos. Portanto, a fim de simplificação do processo, otimização do uso de recursos e contenção de custos, a possibilidade

do aquecimento natural do meio, sem uso de banho termostático, foi mais interessante, uma vez que a eficiência de descoloração é a mesma.

Os resultados obtidos neste trabalho se encontram em concordância com outros na literatura no que tange à capacidade do TiO_2 para degradação do corante modelo, contudo obtendo resultados mais rápidos. Tendo em vista a importância do tema, devido ao tamanho desse setor industrial no país e no mundo, o volume expressivo de resíduos gerados por consequência disso, e visando o bem-estar ambiental, continuações para este trabalho podem ser sugeridas.

Uma via de estudos interessante seria comparar o processo realizado em batelada com um processo contínuo de circulação do material, para avaliar as vantagens e desvantagens de cada configuração na degradação do corante. Além disso, a exploração da eficiência desse tipo de reator em outros tipos de contaminantes, como fármacos e defensivos agrícolas, que também são moléculas orgânicas complexas, seria interessante para analisar o comportamento deles nas condições reacionais propostas. Melhorias no fotorreator também podem ser realizadas, elaborando uma estrutura maior e mais resistente, visando o escalonamento gradual do processo e avaliando sua eficiência.

Ademais, pode-se avaliar alternativas para a recuperação do fotocatalisador no reator de melhor desempenho. Isso porque, por ser um pó muito leve, o TiO_2 é difícil de ser recuperado e reutilizado. Assim, outra sugestão seria avaliar o comportamento da dopagem do fotocatalisador com material magnético, o que facilitaria sua recuperação utilizando um ímã. Outra possibilidade seria suportá-lo em um material mais denso, para melhorar a sedimentação sem interferir negativamente na eficiência da fotocatalise, visando o mesmo fim.

REFERÊNCIAS

- ABIT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO). **Quem Somos: muito mais força para o setor e para o Brasil**. [2022?]. Disponível em: [https://www.abit.org.br/cont/quemsomos#:~:text=\(dados%20de%202020\),terceiro%20na%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20malhas](https://www.abit.org.br/cont/quemsomos#:~:text=(dados%20de%202020),terceiro%20na%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20malhas). Acesso em: 2 maio 2023.
- ABIT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO). **Valor da produção de vestuário teve aumento de 0,5% em 2022**. [2023]. Disponível em: <https://www.abit.org.br/noticias/valor-da-producao-de-vestuario-teve-aumento-de-05-em-2022#:~:text=Estudo%20do%20IEMI%20%E2%80%93%20Intelig%C3%Aancia%20de,149%2C6%20bilh%C3%B5es%20de%202021>. Acesso em: 18 junho 2023.
- AFFAT, S. S. Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: a review. **University of Thi-Qar Journal of Science**, v. 8, n. 1, p. 130-135, 2021.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil**: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Boletim das águas, Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), p. 1-18, 2016.
- AMETA, S. C. et al. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment**. Londres, Reino Unido: Elsevier, 2018. 412 p. v. Único. ISBN 978-0-12-810499-6.
- ANDRADE, R. R.; BEZERRA, F. M.; LANDIM, P. C. Cadeia produtiva da moda: panorama e descrição. **Projética**, v. 6, n. 3, p. 87-104, 2015.
- BERKTAŞ, A.; KARTAL, Ö. E. Decolorization of Reactive Black 5 Using N-Doped TiO₂. **Gazi University Journal of Science**, v. 35, n. 2, p. 360-370, 2022.
- CAIRO, N. **Gestão de resíduo sólido na indústria têxtil**: upcycling e reciclagem. FEBRATEx (Feira Brasileira para a Indústria Têxtil), 2023. Disponível em: <https://febratex.com.br/gestao-de-residuo-solido-na-industria-textil-upcycling-e-reciclagem/>. Acesso em: 19 junho 2023.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005**. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasil.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasil.
- COPAM – CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL; CERH/MG – CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DE MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa conjunta COPAM-CERH/MG Nº 8, de 21 de novembro de 2022**. Diário do Executivo – Minas Gerais.
- COPETE-PERTUZ, L. S. et al. Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂/UV. **Revista Colombiana de Química**, v. 47, n. 2, p. 36-44, 2018.

DIONYSIOU, D. D. et al. (Ed.). **Photocatalysis: applications**. Royal Society of Chemistry, 2016.

FOSSO-KANKEU, E.; PANDEY, S.; RAY, S. S. **Photoreactors in advanced oxidation processes: the future of wastewater treatment**. 1^a. ed. Estados Unidos da América: Wiley Global, 2023. 342 p. v. Único. ISBN 978-1-394-16629-9.

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

GARG, A.; SANGAL, V. K.; BAJPAI, P. K. Decolorization and degradation of Reactive Black 5 dye by photocatalysis: modeling, optimization and kinetic study. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 38, p. 18003-18015, 2016.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide ion: generation and chemical implications. **Chemical reviews**, v. 116, n. 5, p. 3029-3085, 2016.

KÖNIG, B. et al. **Chemical Photocatalysis**. Alemanha: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2013. 385 p. v. Único. ISBN 978-3-11-026916-1.

LI, Xia; LYU, Shaoshuai; LANG, Xianjun. Superoxide generated by blue light photocatalysis of g-C₃N₄/TiO₂ for selective conversion of amines. **Environmental Research**, v. 195, p. 110851, 2021.

LIAO, C.; HUNG, C.; CHAO, S. Decolorization of azo dye reactive black B by *Bacillus cereus* strain HJ-1. **Chemosphere**, v. 90, n. 7, p. 2109-2114, 2013.

LIMA, L. B. de et al. Degradation of organic contaminants in effluents—synthetic and from the textile industry—by Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6299-6306, 2017.

LUCAS, M. S. et al. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. **Catalysis today**, v. 209, p. 116-121, 2013.

LUGO-VEGA, C. S.; SERRANO-ROSALES, B.; LASA, H. Energy efficiency limits in Photo-CREC-Air photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 156, p. 77-88, 2016.

MARINHO, P. R. M. et al. **Resolução conama nº 430/2011: estudo de caso da não conformidade de lançamento de efluentes de uma indústria têxtil localizada no município de campina grande – PB**. CONIMAS (Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade), 2019.

MOURA, S. G. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by TiO₂ supported on magnetic core shell (Si@ Fe) surface. **Journal of the Iranian Chemical Society**, p. 1-15, 2021.

MUTHU, S. S.; KHADIR, A. **Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater**. Singapura: Springer Nature Singapore Pte, 2022. 340 p. v. 1 e 2. ISBN 978-981-19-0986-3; ISBN 978-981-19-0881-1.

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

REDDY, P. A. K. et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment international**, v. 91, p. 94-103, 2016.

SIGMA-ALDRICH. **Reactive Black 5**, [2023?]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/306452>. Acesso em: 16 jun. 2023.

SLAMA, H. B. et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, p. 6255, 2021.

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

TEXTBRASIL (PROGRAMA DE INTERNACIONALIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE MODA BRASILEIRA). **Dados da indústria têxtil e de confecção referentes a 2022**. [2023]. Disponível em: <https://texbrasil.com.br/pt/imprensa/dados-da-industria-textil-e-de-confeccao/>. Acesso em: 18 junho 2023.

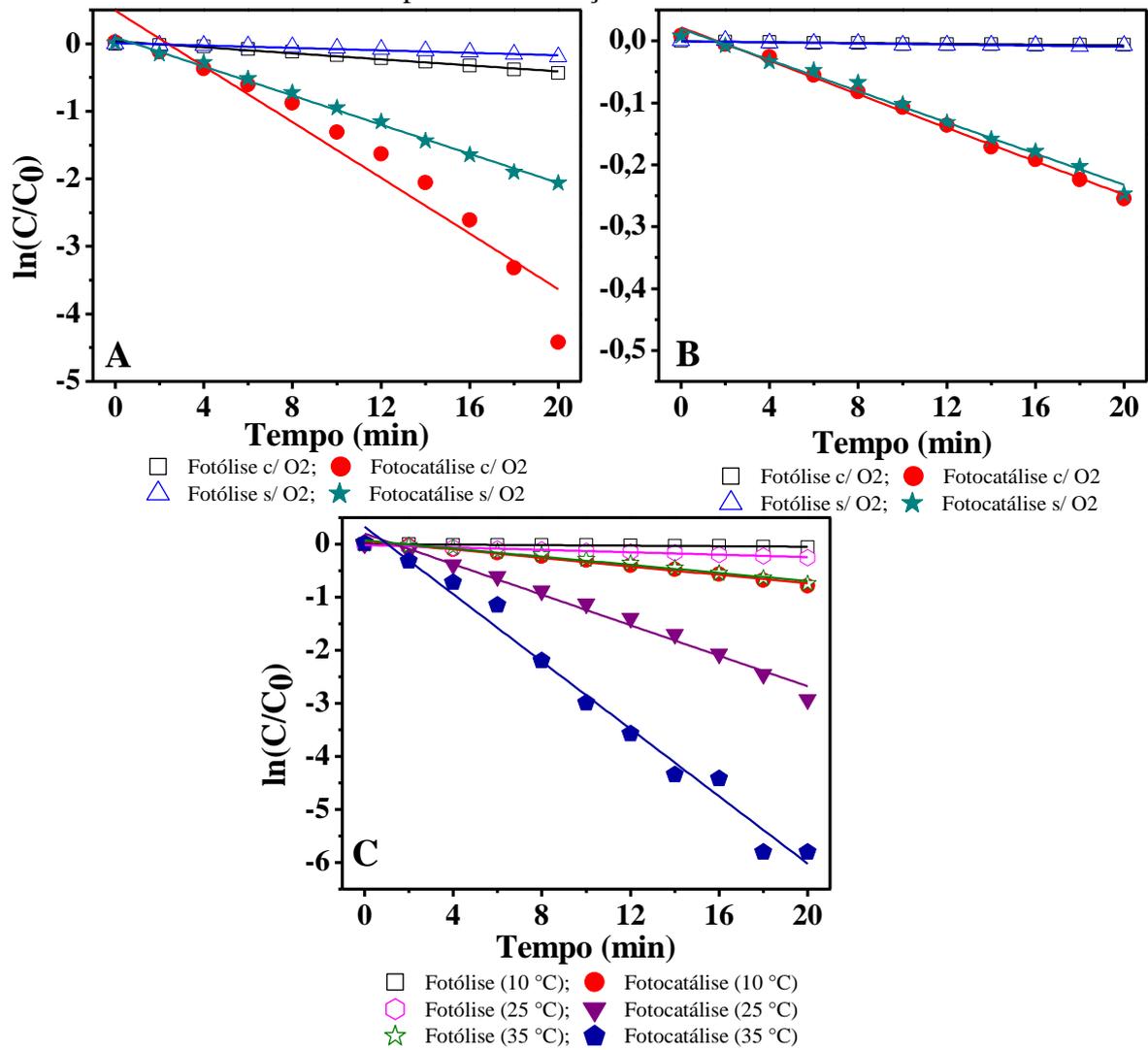
WILSON, K. **A History of Textiles**. 1. ed. Estados Unidos da América: Westview Press Inc, 1979. 357 p. v. Único. ISBN 0-89158-491-9.

ZHANG, J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, 2014.

APÊNDICE A

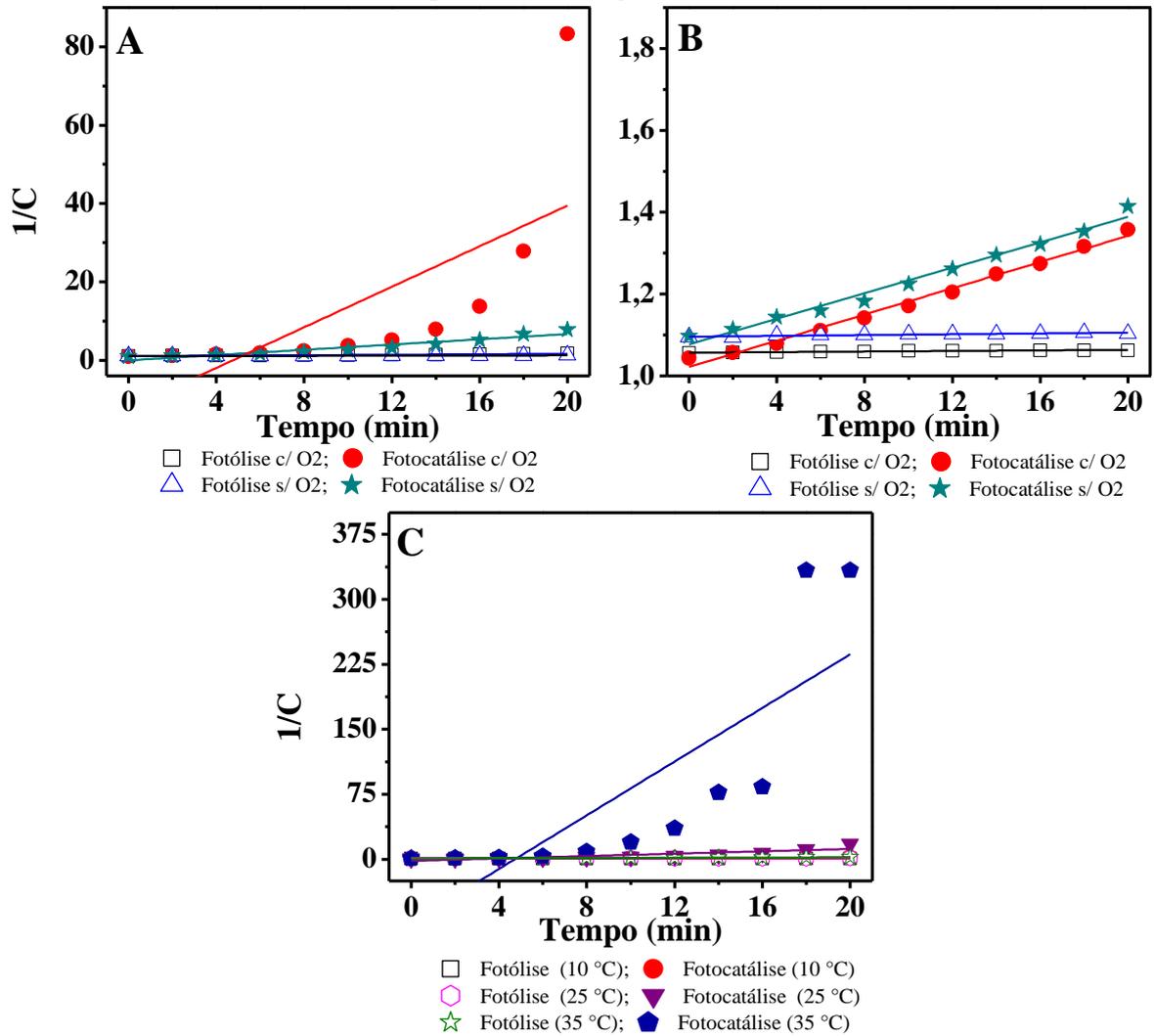
Gráficos com regressões de pseudo-primeira ordem (Figura I-A) e pseudo-segunda ordem (Figura II-A) para as reações de fotólise e fotocatalise.

Figura I-A – Regressões de pseudo-primeira ordem para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque sem controle de temperatura; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.



Fonte: Da autora (2023).

Figura II-A – Regressões de pseudo-segunda ordem para: (A) reator tubular sem controle de temperatura; (B) reator tanque sem controle de temperatura; (C) reator tubular com controle de temperatura e aeração.



Fonte: Da autora (2023).