

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Marcos Antônio Rodrigues Tenório

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
COMO TRATAMENTO TERCIÁRIO DO EFLUENTE LÍQUIDO
DE UMA INDÚSTRIA DE PESCADO**

FLORIANÓPOLIS
2016

Marcos Antônio Rodrigues Tenório

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
COMO TRATAMENTO TERCIÁRIO DO EFLUENTE LÍQUIDO
DE UMA INDÚSTRIA DE PESCADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Tenório, Marcos Antônio Rodrigues

Avaliação dos Processos Oxidativos Avançados como Tratamento Terciário do Efluente Líquido de uma Indústria de Pescado - Marcos Antônio Rodrigues Tenório / Marcos Antônio Rodrigues Tenório ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Humberto Jorge José, Florianópolis, SC, 2016

81 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Indústria de pescado. 3. Tratamento de efluente líquido. 4. Processos oxidativos avançados. 5. dióxido de titânio e método sol-gel. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Marcos Antônio Rodrigues Tenório

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA
INDÚSTRIA DE PESCADO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 15 de setembro de 2016.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenador do Curso

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Prof. Dr. Danielle de Bem Luiz

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Dedico este trabalho a todos que amam a ciência e a tecnologia e aos meus avós que em vida presenciaram o início desta etapa mas não o seu fim.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pois quanto mais aprendo sobre a vida, mais sou grato à família que tenho, amo todos vocês.

A minha mãe Maria Helena e ao meu pai Mario Jorge a toda a dedicação que tiveram por mim, os ensinamentos, por serem presentes na minha vida e principalmente por todo o amor que recebo de vocês, amo muito vocês.

A todos os meus amigos, em especial ao Seldis Fernando e ao José Luiz os quais estiveram presentes durante toda esta etapa e que dentre os tantos fazem parte do grupo de poucos em que a presença é sempre alegre.

A Bárbara, minha namorada, pelo seu amor, apoio e todos os momentos que passo feliz ao seu lado.

A minha orientadora Regina de Fátima, pelo enorme conhecimento compartilhado, pela oportunidade e confiança.

Aos meus colegas do LEMA pelo conhecimento compartilhado e por tornarem este laboratório um excelente ambiente de trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina e, em especial, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química pela oportunidade da realização deste trabalho.

A todos os técnicos e professores do LCME, da central de análises da química e da central de análises do departamento de engenharia química e de alimentos da UFSC, que foram responsáveis pelas análises de caracterização presentes neste trabalho.

A Mirian e toda a equipe da empresa Gomes da Costa, por ceder o efluente utilizado neste trabalho.

Aos membros presentes na banca, pela disponibilidade e contribuições para a melhoria deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

“Explicar toda a natureza é uma tarefa difícil demais para qualquer homem ou para qualquer época. É muito melhor fazer um pouco e com certeza e deixar o resto para os outros que vêm depois de você”.

(Isaac Newton)

RESUMO

O Brasil é visto como um dos maiores potenciais produtores de pescado do mundo devido a sua diversidade ambiental, extensão costeira, clima favorável e elevada demanda do mercado interno. Este setor gera grande quantidade de efluentes líquidos industriais com alta carga orgânica (DQO 3-9 g O₂/L). O presente trabalho tem como objetivo o tratamento de efluentes líquidos da indústria de pescados através de processos oxidativos (fotocatálise heterogênea, peroxidação, peroxidação fotocatalítica e ozonização (foto)catalítica). Os processos fotocatalíticos foram realizados em um reator anular com capacidade para 900mL, contendo uma lâmpada UV de vapor mercúrio com potência de 18W, com diferentes fotocatalisadores (TiO₂ P25, TiO₂ sintetizado neste trabalho pelo método sol-gel, goetita e nanotubos de TiO₂). Os fotocatalisadores foram caracterizados por MEV, DRX, área BET, band gap, avaliação da degradação do corante azul de metileno e iodeto de potássio. O método sol-gel se mostrou uma excelente rota de síntese para o TiO₂, com o catalisador sintetizado. Por essa rota obteve-se no processo de ozonização fotocatalítica uma remoção de COT e DQO de 62,9% e 72,8%, respectivamente. Devido à natureza complexa dos efluentes líquidos da indústria de pescado, para se atingir altas taxas de mineralização, o tratamento fotocatalítico exige o uso de oxidantes adicionais como o ozônio ou peróxido de hidrogênio.

Palavras-chave: indústria de pescado, tratamento de efluente líquido, processos oxidativos avançados, dióxido de titânio, método sol-gel.

ABSTRACT

Brazil is seen as one of the greatest potential fish producers in the world due to its environmental diversity, coastal extension, favorable climate and high demand in the domestic market. However, this sector generates large amount of liquid effluent has high organic content. This paper proposes the use of advanced oxidation processes as a process for the treatment of these effluents. The treatment of the effluent was conducted by heterogeneous photocatalysis, peroxidation, photocatalytic peroxidation and ozonation (photo) catalytic where technologies peroxidation and photocatalytic ozonation were those that achieved a higher mineralization of organic compounds. Heterogeneous photocatalytic process was evaluated in a reactor annular ability to 900ml, illuminated by a steam mercury UV lamp with a power of 18W using different photocatalysts (TiO_2 P25, TiO_2 synthesized by the sol-gel method, goethite and TiO_2 nanotubes). The photocatalysts were characterized by SEM, XRD, BET area, band gap, evaluation of the degradation of methylene blue and chemical radical species generated during photolytic catalysis. The sol-gel method showed an excellent synthetic route to TiO_2 in the catalyst synthesized by this route was obtained in the ozonization process photocatalytic a removal of TOC and COD of 62.9% and 72.8%, respectively. Due to the complexity of the fishery wastewater, it was required to add ozone or hydrogen peroxide as electron acceptor to improve the mineralization of the heterogeneous photocatalytic degradation.

Keywords: fishery industry, effluent treatment, Advanced Oxidative Processes, titanium dioxide, sol-gel method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema geral dos processos fotocatalíticos.....	34
Figura 2 -	Fluxograma do planejamento experimental do tratamento do efluente de pescado.....	39
Figura 3 -	MEV dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho, em diferentes ampliações: (a) TiO ₂ nanotubo; (b) TiO ₂ P25; (c) TiO ₂ sol-gel; (d) goetita.....	45
Figura 4 -	DRX dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO ₂ nanotubo; (b) TiO ₂ P25; (c) TiO ₂ sol-gel; (d) goetita.....	47
Figura 5 -	TGA dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho...	49
Figura 6 -	Band gap dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO ₂ nanotubo; (b) TiO ₂ P25; (c) TiO ₂ sol-gel; (d) goetita.....	52
Figura 7 -	Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno a partir dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO ₂ NT x TiO ₂ P25; (b) goetita x TiO ₂ P25; (c) TiO ₂ sol-gel x TiO ₂ P25.....	54
Figura 8 -	Figura 8 - Análise de cor no estudo da formação de lacunas sob radiação UV. (a) TiO ₂ NT; (b) goetita; (c) TiO ₂ sol-gel e (d) TiO ₂ P25.....	56
Figura 9 -	Concentração de lacunas (h ⁺) geradas sob radiação de luz UV, para os diferentes fotocatalisadores: TiO ₂ NT; goetita; TiO ₂ sol-gel e TiO ₂ P25.....	58
Figura 10 -	Concentração de lacunas (h ⁺) geradas sob radiação de luz visível, para os diferentes fotocatalisadores: (a) TiO ₂ NT; (b) goetita; (c) TiO ₂ sol-gel e (d) TiO ₂ P25.....	59
Figura 11 -	Resultado da absorbância das amostras no comprimento de onda de 585nm para os diferentes fotocatalisadores analisados sob radiação luz visível..	59
Figura 12 -	Eficiência de remoção de DQO por fotocatalise heterogênea, utilizando diferentes fotocatalisadores (pH 2, T=20°C).....	60
Figura 13 -	Evolução da concentração de COT normalizada (COT/COT ₀) em função do tempo utilizando os diferentes fotocatalisadores em suspensão.....	61
Figura 14 -	Aparência do fotocatalisador em suspensão, onde se observa a baixa interação superficial.....	62
Figura 15 -	Evolução da concentração de COT normalizada	

	(COT/COT ₀) em função do tempo utilizando H ₂ O ₂ (2000 mg/L) combinado com diferentes fotocatalisadores em suspensão.....	6	3
Figura 16 -	Avaliação do ponto ótimo da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.....	6	4
Figura 17 -	Avaliação do ponto ótimo do pH da solução na utilização do peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente de pescado.....	6	4
Figura 18 -	Avaliação do processo de peroxidação fotocatalítica no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores.....	6	6
Figura 19 -	Resultado da análise de nitrogênio total do processo de peroxidação fotocatalítica no tratamento do efluente, utilizando diferentes fotocatalisadores.....	6	6
Figura 20 -	Resultado da remoção de COT do processo de ozonização no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores.....	68	
Figura 21 -	Resultado da remoção de DQO do processo de ozonização no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores.....	68	
Figura 22 -	Resultado da análise de nitrogênio total do processo de ozonização (foto)catalítica no tratamento do efluente, utilizando diferentes fotocatalisadores.....	69	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Área superficial BET dos sólidos utilizados neste trabalho.....	50
Tabela 2 -	Energia do band gap dos catalisadores usados neste trabalho.....	51
Tabela 3 -	Constante cinética inicial da degradação do corante azul de metileno para os diferentes fotocatalisadores utilizados.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AM	Azul de Metileno
BET	<i>Brunanauer-Emmett-Teller</i>
COT	Carbono Orgânico Total
COT ₀	Carbono Orgânico Total inicial
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
E _g	Energia de <i>band gap</i>
eV	elétron-Volt
E ⁰	Potencial redox
e ⁻ _{BC}	Elétron fotoexcitado para banda de condução
h ⁺	Lacuna
k	Constante Cinética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanometro
NT	Nanotubo
POA	Processo Oxidativo Avançado
ppm	Partes por milhão
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
SST	Sólidos Suspensos Totais
TGA	Análise Termogravimétrica
TN	Nitrogênio Total
UV	Ultravioleta
ε	Absortividade molar
h	Constante de Planck
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	OBJETIVOS.....	27
2.1	OBJETIVO GERAL.....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	29
3.2	PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	30
3.3	OZÔNIO.....	31
3.4	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	33
3.5	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	33
3.6	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	34
3.7	ESPÉCIES QUÍMICAS RADICALARES PRODUZIDAS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	35
3.8	SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES PELO MÉTODO SOL-GEL.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.1.1	Síntese do TiO₂.....	39
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	40
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varreduda (MEV).....	40
4.2.2	Difração de Raio X (DRX).....	40
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	40
4.2.4	Área BET.....	41
4.2.5	Espectrofotometria de Absorção Ótica e Voltametria Cíclica.....	41
4.3	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAR O CORANTE AZUL DE METILENO.....	42
4.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS LACUNAS (h ⁺) FOTOGERADAS SOB LUZ UV E SOB LUZ VISÍVEL.....	42
4.5	DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE PESCADO.....	43
4.5.1	Coleta, armazenamento e acondicionamento do efluente líquido da indústria de pescado.....	43
4.5.2	Cinética das reações fotocatalíticas.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	45
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
5.1.2	Difração de Raios X (DRX).....	46

5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
5.1.4	Área BET.....	50
5.1.5	Espectrofotometria de Absorção Ótica e Voltametria Cíclica.....	51
5.2	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAR AZUL DE METILENO.....	52
5.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LACUNAS FOTOGERADAS SOB LUZ UV.....	55
5.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LACUNAS FOTOGERADAS SOB LUZ VISÍVEL.....	58
5.5	DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE PESCADO.....	60
5.5.1	Fotocatálise heterogênea.....	60
5.5.2	Peroxidação e peroxidação fotocatalítica.....	62
5.5.3	Ozonização e ozonização (foto)catalítica.....	67
6	CONCLUSÃO.....	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8	REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior mercado da América Latina e um dos maiores do mundo no setor da aquicultura. E a tendência é de um crescimento contínuo estimulado pelo aumento de consumo de pescado no Brasil. Em 2014, o país alcançou uma produção de 600 mil toneladas, com a oferta de pescado estimada em torno de 7,4 kg/hab/ano, sendo que em 2011 o consumo de pescado já atingia 11 kg por habitante (FERNANDO KUBITZA, 2015). Segundo Victor Carlson (2014) a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura coloca o Brasil como um dos maiores produtores de pescado do mundo, com uma estimativa de 20 milhões de toneladas em 2030.

As atividades pesqueiras produziram 160 milhões de pescado no mundo e o consumo per capita atingiu mais de 19 kg, em 2013. Com isso, o peixe já representa em torno de 17% do consumo de proteína do mundo. Diante de todos esses dados e do que ainda pode ser explorado, é necessário garantir o desenvolvimento sustentável deste setor.

O maior impacto ambiental deste setor está nos efluentes líquidos gerados pela indústria de pescado, pois possuem grandes quantidades de nutrientes (especialmente nitrogênio e o fósforo), o que justifica estudos para o tratamento e controle no lançamento ao meio ambiente. Estima-se que uma planta industrial com capacidade de processamento de 100 t/h de pescado produza mais de 2000 m³/h de efluentes líquidos contendo alta concentração de matéria orgânica, elevada turbidez, cor esverdeada e odor desagradável. Diferentemente dos efluentes de outros tipos de indústrias, os efluentes líquidos gerados não são tóxicos nem contém material cancerígeno (AFONSO; BORQUEZ, 2003).

Há dois tipos de efluentes líquidos da indústria de pesca que devem ser destacados (AFONSO; BORQUEZ, 2002). O primeiro deles é a água do mar poluída, que é descarregada pelos barcos das indústrias, com vazão elevada (200 m³/h para uma planta com capacidade de 100 toneladas de peixe/h) e elevada concentração de matéria orgânica (demanda química de oxigênio, DQO = 7-49 g O₂/L). O segundo efluente líquido é aquele produzido na indústria durante o processamento do alimento, com vazão de descarte de 20-40 m³/h para uma planta com capacidade de 100 toneladas de peixe por hora. Esse

efluente líquido também possui elevada concentração de matéria orgânica, mas geralmente é diluído com água de refrigeração, tornando a sua vazão de descarga e DQO 1000-1200 m³/h e 3-9 g O₂/L, respectivamente.

Ainda não existem pesquisas sobre a aplicação da oxidação fotocatalítica no tratamento do efluente da indústria de pesca, provavelmente pelo fato desses efluentes não produzirem grandes impactos ambientais em relação aos efluentes de outros setores. No cenário atual do setor pesqueiro, as indústrias desconhecem ou são céticas em relação à aplicação dos processos oxidativos avançados, limitando o uso dos POA's apenas à etapa de desinfecção (por exemplo, a cloração), no entanto, apesar do cloro possuir um elevado potencial oxidativo, ele é tóxico para os peixes e outros animais aquáticos, além de não degradar completamente os contaminantes.

Vários fotocatalisadores têm sido utilizados, entretanto, até a atualidade, o TiO₂ tem demonstrado os melhores resultados devido sua estabilidade química, não toxicidade, baixo custo e suas propriedades fotocatalíticas. O TiO₂ pode ser sintetizado por diferentes técnicas: (método hidrotérmico, sol-gel, deposição química de vapor, entre outros). Contudo, através do método sol-gel é possível operar em baixas temperaturas e possibilitar um maior controle da reação de síntese e da morfologia do catalisador. Portanto, o presente trabalho propõe o uso da fotocatalise, com e sem adição de agentes oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio), utilizando TiO₂ sintetizados nesse trabalho (rota sol-gel) e em outros trabalhos (BONFANTI, 2016) e fotocatalisadores comerciais (TiO₂ P25 e goetita), como tratamento terciário do efluente da indústria de pescado.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o uso de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de pescado.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar o dióxido de titânio (TiO_2) pela rota sol-gel;
- Determinar a atividade fotocatalítica de diferentes amostras de TiO_2 , sintetizadas por rota sol-gel e hidrotérmica e compará-las com catalisadores comerciais (TiO_2 P25 e goetita).
- Avaliar a eficiência fotocatalítica dos TiO_2 sintetizados, no tratamento do efluente de pescado;
- Determinar a eficiência de diferentes processos oxidativos avançados (catalisador/UV; O_3 ; UV/ O_3 ; catalisador/ O_3 ; catalisador/ O_3 /UV; H_2O_2 /UV; catalisador/ H_2O_2 /UV) no tratamento de efluentes da indústria de pescado, onde o catalisador utilizado é o TiO_2 ou a goetita, dependendo do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

O volume diário produzido e o potencial de poluição do efluente são as principais variáveis que determinam o custo do tratamento do efluente. Dentre os parâmetros que caracterizam o potencial poluidor do efluente, destacam-se: temperatura, pH, demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), teor de sólidos suspensos e os nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo). Esses parâmetros determinam a aplicabilidade do efluente para outros usos (WHEATON; LAWSON, 1985).

Os métodos atuais de tratamento são divididos em primários ou tratamento físico, secundários ou tratamento biológicos e terciários. As principais operações utilizadas no tratamento primário da indústria de pescado são a triagem ou peneiramento (com aproximadamente 1mm de distância entre as grades) para a remoção dos sólidos suspensos, o efluente segue para uma etapa de sedimentação, onde agentes coagulantes (geralmente sulfato férrico ou sulfato de alumínio) podem ser utilizados para auxiliar nesta operação. Com isso, o tratamento primário destina-se a remover 85% dos sólidos suspensos e 65% de DBO e DQO (WHEATON; LAWSON, 1985; SHREVE; BRINK, 1997)

O tratamento secundário consiste nas operações de flotação por ar dissolvido, lodo ativado, lagoas e filtros biológicos. A flotação por ar dissolvido destina-se a remoção de 50 a 90% de óleos e graxas do líquido e 30 a 80% de DQO, o tratamento biológico consiste num processo de duas etapas conhecido como nitrificação que converte nitrogênio amoniacal em nitrato.

Os processos da indústria de pescado produzem efluentes líquidos que contém contaminantes solúveis, em forma coloidal e particulada. Dependendo da etapa do processo a contaminação pode ser baixa (água de lavagem), média (pedaços do peixe), ou alta (mistura de água com sangue drenado dos tanques de reservatório dos peixes), em geral, a DQO do efluente varia muito dependendo do tipo de peixe, dos aditivos utilizados, da qualidade da água utilizada nos processos, das operações unitárias utilizadas e do tipo de peixe que é processado na indústria, no entanto, a principal composição dos efluentes são lipídios e proteínas (CHOWDHURY et al., 2010).

Atualmente, as indústrias da pesca utilizam o tratamento primário dos seus efluentes líquidos, que consiste na remoção de sólidos suspensos por processos físicos ou físico-químicos. Sedimentação

natural, por exemplo, utilizada com a adição de agentes coagulantes e/ou floculantes e removidos por centrifugação, além da flotação que também é uma operação utilizada para a remoção de óleo e graxas desse efluente (CRISTÓVÃO et al., 2014).

O tratamento do efluente possui dois principais interesses além do ambiental: a recuperação da salmoura e principalmente das proteínas. Os processos físicos, como a coagulação/floculação e a flotação por ar dissolvido, não são os métodos mais adequados, pois geram uma grande quantidade de lodo. Outros processos físicos, como as tecnologias com membranas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração utilizando membranas orgânicas e inorgânicas) têm sido apresentados como mais adequados para a recuperação das proteínas (KUCA; SZANIAWSKA, 2009).

Métodos químicos, como os processos oxidativos avançados, por outro lado, têm sido apresentados como alternativas econômica e ambiental no tratamento de efluentes industriais. Dentre esses processos, a fotocatalise heterogênea destaca-se por ser uma tecnologia limpa, por não produzir lodos químicos ou biológicos ao final do processo de tratamento. A fotodegradação ocorre em temperatura e pressão ambiente, além do que, os produtos que são gerados dessa degradação são o CO_2 e H_2O . Essa tecnologia tem demonstrado uma elevada taxa de decomposição de vários poluentes, tais como, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, compostos orgânicos voláteis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e outros (NATH et al., 2016).

Por isso, o presente trabalho propõe a fotocatalise, um processo oxidativo avançado (POA) que consiste na destruição dos compostos orgânicos e não somente a sua separação de fase, como nos demais processos utilizados. Esta é a principal vantagem da fotocatalise, que produz radicais com elevados potenciais oxidativos capazes de mineralizar a matéria orgânica presente no efluente.

3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são conhecidos por sua alta versatilidade e compatibilidade ambiental, que utilizam métodos químicos, fotoquímicos e eletroquímicos para gerar radicais livres oxidantes (como os radicais $\cdot\text{OH}$) *in situ*, como principal oxidante. Através de reações muito rápidas, esses radicais degradam, de forma não seletiva, os compostos orgânicos presentes nos efluentes

líquidos até sua completa mineralização, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (GANIYU et al., 2015; SUZUKI et al., 2015).

Alguns dos mais típicos POAs são os processos Fenton, ozonização, oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica ou ainda, alguma combinação desses processos (por exemplo, processo foto-Fenton e processo eletro-Fenton). Convencionalmente esses processos são classificados como heterogêneo ou homogêneo, dependendo se ocorre em uma única fase ou se utiliza algum catalisador heterogêneo (RIBEIRO et al., 2015).

Segundo Tisa et al. (2014), a maioria dos processos convencionais disponíveis não são eficientes, gerando contaminantes intermediários e lodo, além disso, esses processos não são adequados para atingirem elevados percentuais de remoção de DQO.

Nas plantas de tratamento de efluentes industriais, os POAs podem ser combinados a outros processos, como por exemplo, processos biológicos e físico-químicos. Dessa forma, se obtém elevadas eficiências de remoção dos efluentes e reduz os custos associados aos POAs caso esses fossem aplicados isoladamente (LEYVA-DÍAZ et al., 2015).

Os principais parâmetros que influenciam os POAs são: pH, propriedades físico-químicas do efluente (DQO, DBO, SST, etc.), tipo e quantidade de catalisador (dióxido de titânio, ferro, etc.), tipo e quantidade de oxidantes (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, etc.), fase do catalisador (homogêneo ou heterogêneo), irradiação (UV ou luz solar), temperatura, presença de gases (O_2 , O_3 , etc.) e o tempo de tratamento. (IOANNOU et al., 2014)

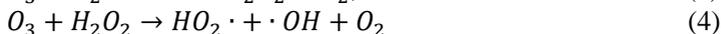
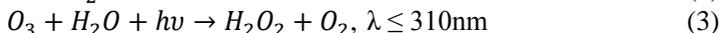
O potencial de oxi-redução do radical hidroxila é de 2,85 eV, que é mais alto do que o potencial redox do ozônio (2,07 eV) ou do peróxido de hidrogênio (1,77 eV). Outra vantagem dos radicais hidroxilas gerados é que eles não existem por um longo período de tempo, portanto, não necessitam de um tratamento para a sua remoção (SUZUKI et al., 2015).

3.3. OZÔNIO

A ozonização de efluentes líquidos pode atingir reduções significativas de vários micropoluentes orgânicos e assim aumentar a qualidade de águas residuárias municipais e industriais. O ozônio pode atacar os compostos orgânicos através da oxidação direta, através de reações de adição do ozônio molecular (E^0 2,07V), ou por meio da

oxidação indireta através dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (E^0 2,80V). Neste último caso, os radicais hidroxila são produzidos durante a decomposição do ozônio em meio alcalino; de reações entre o ozônio e algumas espécies orgânicas e inorgânicas presentes na água (GUZMÁN et al., 2016; YUAN et al., 2015); ou em sistemas sob irradiação UV (BUSTOS-TERRONES et al., 2016).

O ozônio é uma molécula instável e na presença de radiação UV se decompõe em uma molécula de oxigênio e no oxigênio monoatômico que por sua vez, em meio aquoso, pode oxidar a molécula de água formando peróxido de hidrogênio e radicais hidroxilas.



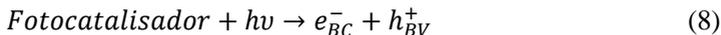
O ozônio também pode reagir com o íon hidroxila presente no meio para formar radicais peridroxilas, que podem então degradar as moléculas de ozônio para formar radicais hidroxilas. Essa reação é predominante em meio alcalino, com pH em torno de 10.



O radical hidroxila formando também reage com ozônio para formar o radical hidroperoxíla.



Na presença de um fotocatalisador heterogêneo, a molécula de ozônio pode ser reduzida pelo elétron da banda de condução do fotocatalisador e gerar o íon radical ozônio, que pode então gerar radicais hidroxilas pela redução do íon H^+ presente no meio.



Uma vez formado, esses radicais são muito reativos e irão promover reações de oxidação secundárias até que se atinja a completa mineralização dos compostos orgânicos.

3.4. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A degradação de poluentes orgânicos através do processo UV/H₂O₂ é baseada na geração de radicais hidroxilas *in-situ* que é um oxidante não-seletivo e com isso oxida eficientemente uma grande quantidade de poluentes orgânicos (YUAN et al., 2015).

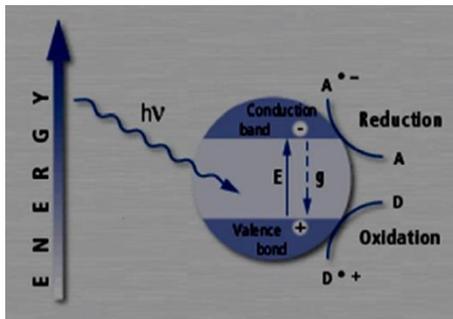
Chong et al. (2012) avaliaram a viabilidade técnica e a adequação de se utilizar diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de efluente após o biorreator de membrana e concluíram que o processo H₂O₂/UV foi o melhor dentre os processos oxidativos analisados, com um custo de tratamento de 0,14 US\$/L.

O tratamento de efluente da indústria de pescado utilizando peróxido de hidrogênio e Fe(II), com e sem radiação UV (Processos Fenton e Foto-Fenton) (CRISTÓVÃO et al., 2014) após o tratamento biológico podem resultar em até 63% de redução de carbono orgânico dissolvido, atingindo um valor final de 220 mg/L de DQO, porém, acima do valor limite para descarte (150 mg/L). Além do que o consumo de peróxido de hidrogênio é ainda elevado do ponto de vista econômico, pois requer que a concentração de H₂O₂ seja ajustada para mais de 1500 mg/L.

3.5. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O método de tratamento fotocatalítico é baseado na transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, quando esse é submetido à radiação, gerando assim uma região deficiente em elétrons (h^+) na banda de valência. A região “positiva” na banda de valência pode oxidar diretamente o poluente ou a água para produzir $\cdot\text{OH}$, enquanto que os elétrons na banda de condução podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do fotocatalisador (Figura 1) (VALLEJO et al., 2015).

Figura 1 - Esquema geral dos processos fotocatalíticos. Fonte: (NATH et al., 2016)



A energia do fóton necessária para excitar o TiO_2 deve ser igual ou maior que o seu *bandgap* (3,2eV para a fase anatase e 3,0eV para a fase rutilo) (CAVALCANTE et al., 2016). Entretanto, a maior parte dos pares elétrons-lacuna que são fotogerados podem ser consumidos por recombinação e gerar energia térmica (YU et al., 2016), por isso que os processos fotocatalíticos ocorrem na presença de um bom receptor e doador de elétrons, para capturar esses elétrons da banda de condução e ser oxidado pela lacuna gerada na banda de valência do fotocatalisador, respectivamente.

O oxigênio dissolvido na água tem sido largamente usado como receptor de elétrons por conta de suas propriedades desejáveis para ser utilizada como um “capturador” de elétrons eficaz: o oxigênio possui potencial de redução um pouco inferior que a energia da banda de condução da maioria dos óxidos metálicos, ele também não absorve luz de forma competitiva, com o comprimento de onda coincidente da maioria dos semicondutores e também não reage termicamente com a maioria dos substratos (MUZYKA; FOX, 1991).

O mecanismo principal da maior parte dos processos fotocatalíticos se dar por meio dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), e segundo (KALAN et al., 2016) a eficiência fotocatalítica do $\cdot\text{OH}$ depende de vários parâmetros como pH da solução, concentração do catalisador, intensidade e comprimento de onda da luz e concentração do poluente.

3.6. DIÓXIDO DE TITÂNIO

Nanopartículas de dióxido de titânio são atualmente usadas numa variedade de aplicações desde indústrias de papel, onde o TiO_2

confere brancura e opacidade aos papeis de celulose, produção de plástico e produção de vidros anti-embaçantes e auto limpantes. O TiO_2 também é utilizado como aditivo de cor e sabor em alimentos e em vários produtos cosméticos devido a sua habilidade de absorver e dispersar a luz UV. O dióxido de titânio utilizado pode ocorrer naturalmente em três diferentes formas cristalinas conhecidas como anatase, rutilo e brookita (UBOLDI et al., 2016).

Semicondutores estão sendo amplamente estudados como fotocatalisadores devido a sua extensa faixa de absorção energética. Dentre os semicondutores comuns, como o óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de zinco, o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido amplamente estudado e utilizado em várias aplicações fotocatalíticas (MIAO et al., 2016).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 aumenta com a redução do tamanho da partícula, devido ao aumento da área superficial específica. Entretanto, abaixo do diâmetro crítico, que para o TiO_2 é 10 nm, há uma alta probabilidade de recombinação elétron/lacuna resultando em uma perda da fotoatividade (FAURE et al., 2013).

A fotocatalise tem atraído bastante atenção como “catalisadores ambientais”, porque os fotocatalisadores possuem um potencial de oxidar compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , decompor NO_x e reduzir o CO_2 sob irradiação UV. Por isso, que os sistemas fotocatalíticos são geralmente apresentados como “fotossíntese artificial”. É bem conhecido que dentre os vários fotocatalisadores existentes, o dióxido de titânio ocupa um lugar especial, devido a sua elevada atividade fotocatalítica, excelente funcionalidade, alta estabilidade química, estabilidade térmica, forte habilidade oxidativa, não-toxicidade e baixo preço (CRIŞAN et al., 2016).

3.7. ESPÉCIES QUÍMICAS RADICALARES PRODUZIDAS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os radicais livres, tais como, ânion radical superóxido (O_2^-), oxigênio *singlet* (O_2) e o peróxido (HO_2), são essenciais para a oxidação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes líquidos. Dentre os radicais livres, o radical hidroxila ($\cdot OH$) e as lacunas (h^+) fotogeradas exercem um papel fundamental para a degradação dos compostos orgânicos (TUROLLA et al., 2015).

As lacunas podem converter as moléculas de água e o íon hidróxido em radical hidroxila (CZILI; HORVA, 2008). O $\cdot OH$ é um dos primeiros radicais gerados pelo TiO_2 na fotocatalise e H_2O_2/UV ,

possui um elevado potencial de redução (2,8eV). E não é seletivo, podendo dessa forma oxidar a maior parte dos compostos orgânicos (BRAME et al., 2014).

Já o O_2 é muito mais seletivo que o $\cdot OH$ e tem a capacidade de capturar o elétron fotogerado na banda de condução do semicondutor para gerar o ânion radical superóxido ($O_2\cdot^-$) (CZILI; HORVA, 2008).

O radical hidroxila é considerado uma espécie oxidante primária que reage com a maioria dos compostos orgânicos, possui uma constante cinética da ordem de 10^7 - $10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (WU et al., 2007) e um tempo de existência da ordem de 10^{-9} s. No entanto, as espécies oxidantes primárias podem gerar outros radicais, que também irão auxiliar na degradação da matéria orgânica, tais como, $CO_3^{\cdot-}$, Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , essas espécies são conhecidas como espécies de radicais secundários (LIAO et al., 2009).

Na fotocatalise heterogênea, os radicais hidroxilas são formados pela reação das moléculas de água, ou íons hidroxila, nas lacunas fotogeradas na banda de valência do semicondutor (KONDRÁKOV et al., 2016) Por isso, a quantidade de lacunas geradas pode ser utilizada como um excelente parâmetro de avaliação dos radicais hidroxilas gerados durante o processo fotocatalítico. Esta é uma das principais diferenças entre a fotocatalise real e a fotocatalise sensibilizada por corantes, em que as moléculas de corante absorvem luz e transferem um de seus elétrons para a banda de valência do semicondutor.

Atualmente os pesquisadores estão interessados em identificar e distinguir o papel principal de cada um desses radicais gerados na degradação dos compostos orgânicos dos processos fotocatalíticos (CAVALCANTE et al., 2016). Entretanto, em virtude da instabilidade desses radicais, é muito difícil quantificá-los no meio reacional. Uma das alternativas para a determinação da importância de determinada espécie radical na degradação fotocatalítica é utilizando o método de inibição competitiva, ou seja, adicionando-se uma espécie química que sequestra seletivamente uma determinada espécie radicalar, tais como o ter-butanol (sequestrante de radicais hidroxila), L-histidina (sequestrante de oxigênio singlete), etc.

Recentemente, Turolla et al., (2015) propôs o estudo de reações conhecidas para a determinação da concentração de lacunas e radicais hidroxila fotogerados sob determinados fotocatalisadores, Através do conhecimento do mecanismo de uma determinada reação seria possível avaliar e comparar a atividade de fotocatalisadores diferentes.

A oxidação do ânion I^- por lacunas fotogeradas é estequiometricamente descrita pela reação 11. (TUROLLA et al., 2015)



A partir daí, o I_2 formado da reação com a lacuna pode oxidar o I^- presente no meio em excesso, segundo a equação 12.



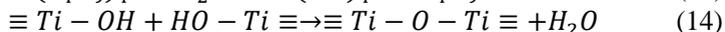
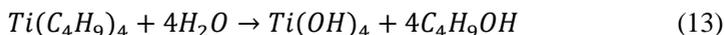
3.8. SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES PELO MÉTODO SOL-GEL

Métodos químicos, tal como o processo sol-gel, permite várias possibilidades de síntese de materiais óxidos com diferentes estruturas, composições e morfologias e fornece especialmente uma rota atrativa para o TiO_2 , nanomaterial reconhecido por suas propriedades fotocatalíticas (DRAGAN et al., 2014).

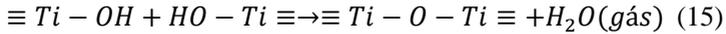
A seleção da técnica de síntese do TiO_2 constitui um importante fator para a avaliação da eficiência das nanopartículas nos processos fotocatalíticos. O desafio científico é encontrar um método que a fase cristalina tão quanto o tamanho e a morfologia dos nanocristais do TiO_2 possam ser controlados. Dentre as técnicas de síntese estudadas, o método sol-gel tem demonstrado ser o mais adequado no preparo do TiO_2 . A vantagem do método sol-gel é a possibilidade do controle estequiométrico do processo e obter, com temperatura relativamente baixa, nanocristais com elevada pureza e homogeneidade (CRIŞAN et al., 2016).

Segundo Umapathy et al. (2015), uma notável vantagem do método sol-gel está na simplicidade no procedimento de preparação da síntese, além de outras vantagens como baixa temperatura do processo e elevado controle sobre a pureza dos produtos.

O método sol-gel consiste em reações de hidrólise (equação 13) e condensação (equação 14), que são catalisadas na presença de um ácido.



Na etapa de aquecimento (equação 15) também ocorre a condensação dos grupos Ti-OH, havendo a consequente perda de H₂O. Estas reações de condensação são responsáveis pela formação do gel.



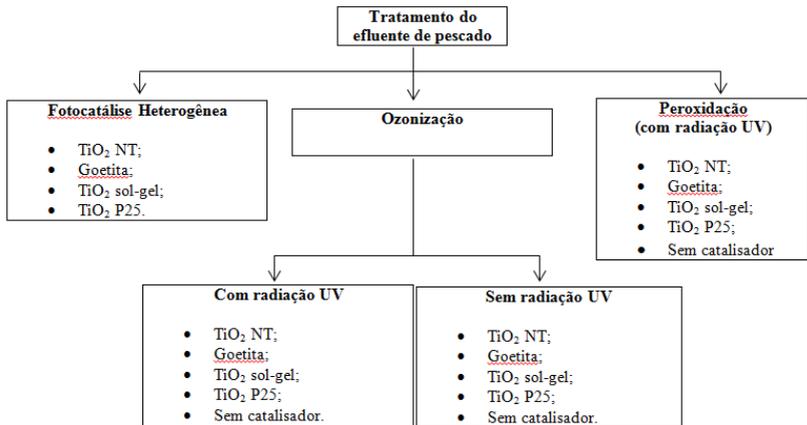
A etapa de calcinação é responsável pela transformação de fase do sólido. Se o TiO₂ for calcinado em temperaturas inferiores a 400°C será amorfo, se calcinado entre 400°C e 500°C exibirá a sua fase anatase e à medida que a temperatura de calcinação for aumentado além de 500°C a fração da fase rutilo aumentará até que essa fase se torne predominante. Esses cristais formados pelo método sol-gel, apresentam um tamanho entre 20-65nm (YOU et al., 2014).

Quanto maior for a temperatura em que o TiO₂ for calcinado maior será o tamanho dos cristais formados, o que afetará na atividade fotocatalítica, pois, a recombinação elétron-lacuna tende a aumentar com o aumento do tamanho dos cristais, a fase rutila por sua vez, possui cristais maiores que a fase anatase (YOU et al., 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar o entendimento do procedimento utilizado para o tratamento do efluente líquido, foi montado o seguinte fluxograma dos processos utilizados (Figura 2).

Figura 2- Fluxograma do planejamento experimental do tratamento do efluente de pescado.



4.1. MATERIAIS

4.1.1. Síntese do TiO₂

O TiO₂ foi preparado pelo método sol-gel, segundo a metodologia descrita por You et al. (2014). O butóxido de titânio (IV) (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, 97%) foi usado como precursor de titânio (Ti). A hidrólise do butóxido de titânio foi realizada em meio ácido, pela adição do ácido oxálico dihidratado (C₂H₂O₄.2H₂O) como catalisador, e etanol (C₂H₅OH, 99,8%) para controlar a reação de hidrólise.

Primeiramente, em temperatura ambiente, 20 mL de butóxido de titânio foi misturado com 10 mL de etanol para formar a solução “A”. Em seguida, preparou-se uma solução saturada de ácido oxálico diluindo 2,002g do ácido em 10 mL de água destilada, separadamente, uma solução “B” foi preparada misturando-se 20 mL de etanol com 1 mL de água destilada. Então, gotejou a solução saturada de ácido oxálico na solução “B” até que a mistura atingisse pH 3.

Após a acidificação da solução “B”, a solução foi gotejada totalmente na solução “A” sob agitação magnética. Finalizada a adição, deixou-se a mistura sob agitação por mais 4 horas para a completa formação do solvente. Após o período de agitação, deixou o solvente evaporar em temperatura ambiente por 24h para que fosse formado o gel, e então submetido a um aquecimento de 120°C na estufa durante 1h para obtenção finas partículas.

Depois de completado o aquecimento na estufa, a amostra foi moída em um cadinho e então coletada 10 mg para realizar uma análise termogravimétrica (TGA). E finalmente, com base nos resultados obtidos do TGA realizou-se a calcinação da amostra na mufla em uma temperatura de 450°C durante 2h sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min para que se obtivesse um cristal com uma boa razão entre as fases cristalinas, tendo em vista que essa relação entre as fases é fundamental para que se obtenha um catalisador com boas propriedades fotocatalíticas (You et al., 2014).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram pré-preparadas em suportes adequados e posteriormente recobertos com ouro.

4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações por difração de raios x (DRX) foram realizadas a temperatura ambiente utilizando o difratômetro de raios X Philips X'Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, na central de análises do departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A determinação das curvas termogravimétricas e de suas derivadas (TGA/DTA) foram obtidas no equipamento TDTG60/60H, *Shimadzu*,

com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Nas análises foram utilizados cadinhos de platina, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, massa da amostra de $10,00 \pm 0,50 \text{ mg}$, na temperatura ambiente até 850°C .

4.2.4. Área BET

As análises das áreas de superfícies específica foram determinadas utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir das isotermas de fisissorção de N_2 à 77 K , a região de pressão relativa foi limitada na região 0,1 a 03, medida num adsorvômetro automático (Modelo A1, Autosorb Quantachrome), da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC (Quantachrome, 2000).

4.2.5. Espectrofotometria de Absorção Ótica e Voltametria Cíclica

As análises de espectrofotometria de absorção ótica foram realizadas para a determinação do band gap dos fotocatalisadores TiO_2 NT e TiO_2 P25. As medições foram feitas por UV-vis espectroscopia de refletância difusa no equipamento Perkin-Elmer Lambda Series UVCSS. Para as análises, foram feitas pastilhas de KBr e adicionado pequenas quantidades de cada amostra e descontado a absorvância do branco (KBr) (SOUZA, 2015).

As análises de voltametria cíclica foram efetuadas para a determinação do band gap dos fotocatalisadores TiO_2 sol-gel e goetita. Utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento convencional, usando $0,1\text{M}$ de fluoreto de tetra-n-butil hexafluorofosfato de amônio (TBAPF6) em CH_2Cl_2 seco como eletrólito de suporte e Fc/Fc^+ par redox foi utilizado como referência interna com fio de platina (Pt) como, contra-eléctrodo, e Ag/Ag^+ (AgNO_3 $0,01\text{M}$ em acetonitrilo) como o eletrodo de referência (FRIZON et al., 2016).

As medidas foram realizadas em uma solução de eletrólito previamente purgada com gás nitrogênio. As medições espectroeletroquímicas foram realizadas em espectrofluorofotômetro da Shimadzu UV-1800. Malhas de ouro opticamente transparentes foram empregadas como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar, Ag/Ag^+ foi empregado como o eletrodo de referência e hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ($0,1\text{M}$ em CH_2Cl_2)

como eletrólito (FRIZON et al., 2016).

4.3. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAR O CORANTE AZUL DE METILENO

Primeiramente, foi preparada uma solução de azul de metileno (10 mg/L). As condições experimentais foram selecionadas com base na ISO 10678 (2010). A determinação da atividade fotocatalítica dos catalisadores foi realizada em um reator anular de 1L de capacidade, no centro do qual uma lâmpada UV-18W (Atman, 60Hz) era posicionada. A lâmpada era inicialmente pré-aquecida fora do reator, em câmara de isolamento. O reator era encamisado e as reações foram acompanhadas à temperatura constante (20°C).

A solução de azul de metileno (900 mL) foi adicionada ao reator juntamente com 0,45g de catalisador. Ar atmosférico foi borbulhado no meio reacional, que foi mantido sob agitação vigorosa utilizando um agitador magnético. Após 30 minutos sem iluminação, a lâmpada pré-aquecida era posicionada no poço dentro do reator, e as reações de degradação eram iniciadas.

Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da suspensão (10 mL) foi retirada do reator, filtrada em membrana PVDF (0,2 μm) e submetida à análise de absorvância. A concentração de azul de metileno (AM) remanescente em cada tempo foi determinada num espectrofotômetro-UV-vis (HACH, DR5000), no comprimento de onda de máxima absorção do AM (664 nm).

4.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS LACUNAS (h^+) FOTOGERADAS SOB LUZ UV E SOB LUZ VISÍVEL

A avaliação da quantidade de lacunas geradas durante a etapa da fotocatalise foi realizada por dois métodos: relógio de amido e espectrofotometria direta (faixa de comprimento de onda de 190 à 600 nm).

Para o método relógio de amido, primeiramente preparou-se uma solução de amido onde foi adicionado 5g de amido em 1L de água deionizada sob agitação e em ebulição, após 1h aproximadamente, foi adicionado 2,5g de ácido salicílico, que tem a função somente de preservar a solução de amido. A mistura foi mantida sob agitação e em ebulição até a completa dissolução (aproximadamente 6h). Após este

período, a mistura foi deixada por 12h decantando em temperatura ambiente. E finalmente foi filtrada (membrana de 12,5 μm) e armazenada em temperatura média de 5°C (TUROLLA et al., 2015).

Para a etapa de reação, foi preparada uma solução de 1L de KI (50 mM) e adicionada 900 mL dessa solução ao reator juntamente com o catalisador (100 mg/L) a ser analisado sob irradiação de luz UV ou visível, dependendo do experimento. Durante a reação, foram coletadas alíquotas em intervalos de tempo regulares e realizadas as análises de espectrofotometria direta. Com valores da absorbância no comprimento de onda de 288nm, juntamente com o valor da absorvidade ($\epsilon = 3,52 \times 10^4 \text{ L/mol.cm}$) (WEI et al., 2005) calculou-se o valor da concentração de I_3^- através da Lei de Lambert-Beer e por meio da relação estequiométrica da reação foi calculada a concentração das lacunas (h^+) fotogeradas. A análise a partir da reação do relógio de amido foi feita misturando uma alíquota de 2 mL da solução com KI coletada durante a reação, com 2 mL da solução de amido e realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda de 585 nm (TUROLLA et al., 2015).

4.5. DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE PESCADO

4.5.1. Coleta, armazenamento e acondicionamento do efluente líquido da indústria do pescado

O efluente líquido utilizado nos testes foi coletado após o tratamento primário de uma indústria de pescado no município de Itajaí, SC. Esta empresa processa sardinha e atum enlatados.

Foram cedidos pela empresa 50 L do efluente, onde eles próprios realizaram a coleta e o transporte até o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Após o recebimento, o líquido (E) foi armazenado no freezer à -15°C em recipientes de polipropileno de 2 L, e mantido em seu pH original (pH=2,0). Antes de cada experimento, o frasco contendo o líquido E era mantido à temperatura ambiente por 24h, filtrado à vácuo em membrana de 12,5 μm e realizada as análises iniciais de Carbono Orgânico Total (COT) no equipamento TOC-VCP (Shimadzu, Japão) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo método de refluxo fechado (APHA, 2012), onde foi constatado que as concentrações de COT e DQO iniciais desse efluente ficavam contidas no intervalo de 430-480

mg/L e 1000-1100 mg O₂/L, respectivamente .

4.5.2. Cinética das reações fotocatalíticas

A determinação da atividade fotocatalítica dos catalisadores foi realizada em um reator anular de 1L de capacidade, no centro do qual uma lâmpada UV-18W (Atman, 60Hz) foi posicionada. A lâmpada era inicialmente pré-aquecida fora do reator, em câmara de isolamento. O reator foi encamisado e as reações ocorreram à temperatura constante de 20°C.

O efluente líquido da indústria de pescado foi adicionado ao reator juntamente com 0,9g de catalisador. Ar atmosférico era borbulhado no meio reacional e mantido sob agitação vigorosa utilizando um agitador magnético. Após 30 minutos sem iluminação, a lâmpada pré-aquecida era posicionada na parte interna do reator, e as reações de degradação eram iniciadas.

Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da suspensão de 15 mL foi retirada do reator, filtrada em membrana PVDF (0,2 µm) e submetida às determinações da concentração de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total, varredura e demanda química de oxigênio (DQO).

As concentrações de COT e nitrogênio total foram determinadas num equipamento TOC-VCP (Shimadzu, Japão), a varredura foi realizada no espectrofotômetro e a DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado (APHA, 2012).

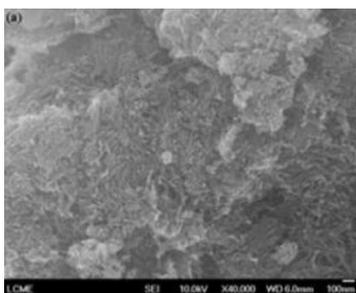
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

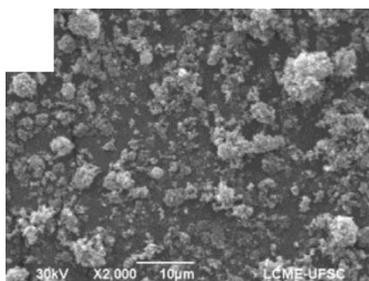
5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 3 mostra as imagens de (MEV) dos catalisadores utilizados neste trabalho, com diferentes ampliações.

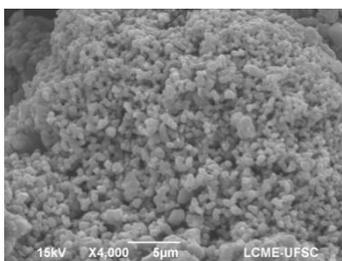
Figura 3 - MEV dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho, em diferentes ampliações: (a) TiO₂ nanotubo; (b) TiO₂ P25; (c) TiO₂ sol-gel; (d) goetita.



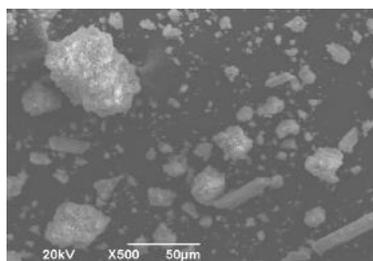
(a) (VIEIRA, 2016)



(b) (BALDISSARELLI et al., 2015)



(c) Este trabalho



(d) (FLORES, 2012)

Pode-se observar das imagens que as partículas do TiO₂ sintetizado são esféricas, nanométricas e que apresentaram uma dispersão homogênea, além de se verificar também a existência de alguns aglomerados. Segundo Oshani et al. (2014) a formação desses aglomerados pode ser atribuída às etapas de hidrólise e condensação

para a formação do solvente.

A dispersão homogênea é uma boa característica do fotocatalisador, pois, sabe-se que isso lhe confere excelentes propriedades fotocatalíticas (FALAH; MACKENZIE, 2015). A porosidade e o tamanho nanométrico das partículas também facilitam a captura dos elétrons foto-gerados na superfície do catalisador por moléculas receptoras de elétrons, o que diminui a recombinação elétron/lacuna e aumenta a eficiência do fotocatalisador (LI et al., 2016).

5.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4 nota-se que os fotocatalisadores de TiO_2 exibem alguns picos padrões nos ângulos $(2\theta)=24,8^\circ$, $37,7^\circ$, $48,0^\circ$, $53,8^\circ$, $54,8^\circ$, $62,5^\circ$, $68,2^\circ$, $70,0^\circ$ e $74,8^\circ$ correspondente à fase anatase do TiO_2 .

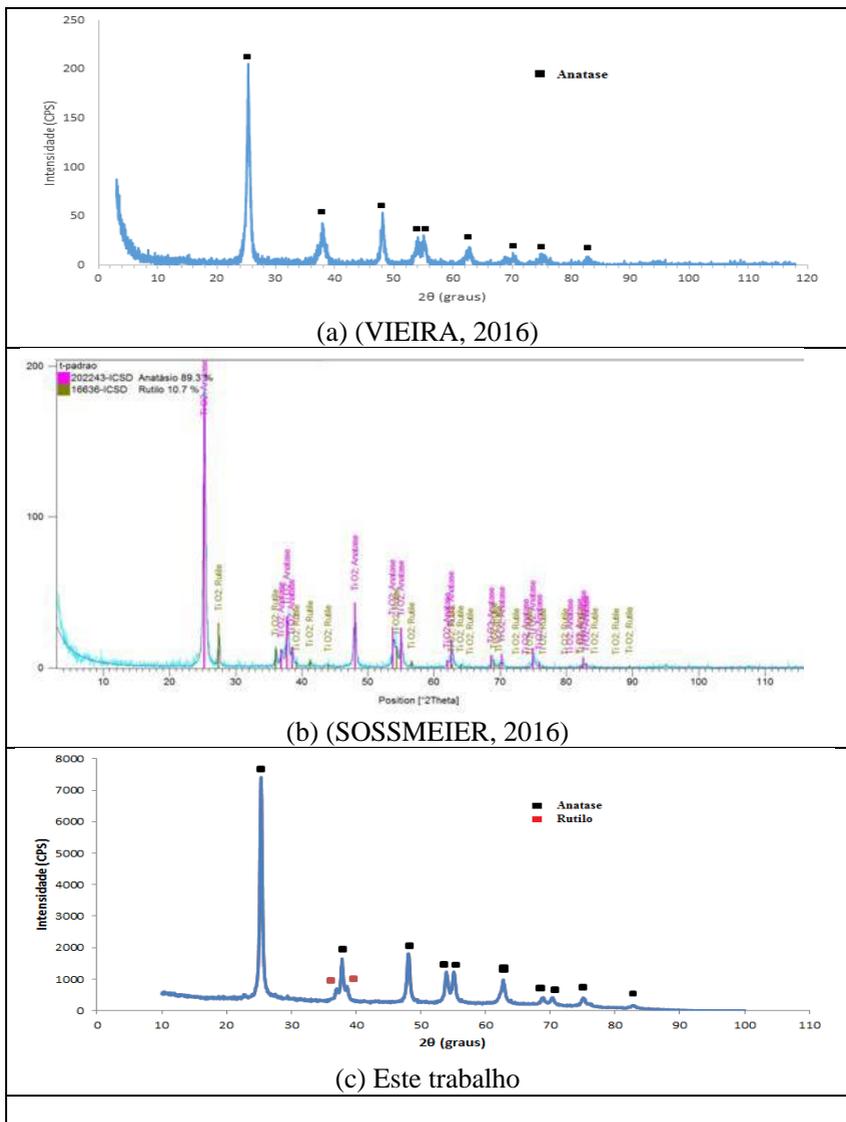
O TiO_2 NT foi calcinado na temperatura de 450°C , no entanto, apresenta somente picos referente à fase anatase (■) (Figura 4.a), A região abaixo do ângulo $2\theta=20^\circ$ e acima do ângulo $2\theta=80^\circ$ corresponde a região amorfa do sólido.

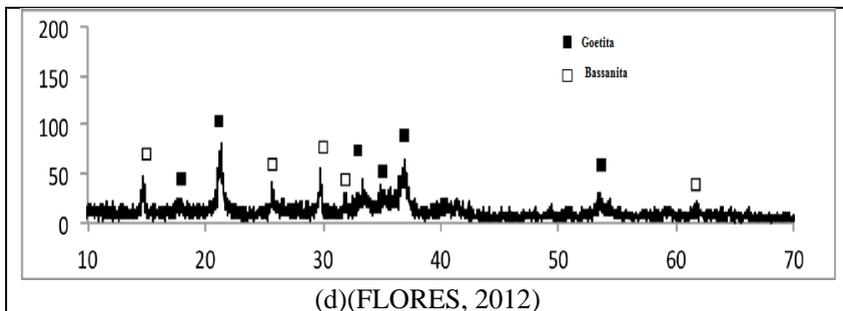
O TiO_2 P25 apresenta além dos picos da fase anatase, alguns picos da fase rutilo (Figura 4.c), fornecendo uma composição de 89,3% da fase anatase e 10,7% da fase rutilo. A região abaixo do ângulo $2\theta=20^\circ$ e acima do ângulo $2\theta=90^\circ$ corresponde a região amorfa do sólido.

Da análise do TiO_2 sol-gel (figura 4.c) observa-se que este sólido exibe uma distribuição das fases cristalinas semelhante aos nanotubos de TiO_2 . No entanto, TiO_2 preparado pelo método sol gel exibe menos impurezas que o NT e nota-se também que, além dos picos padrões referentes a fase anatase (■), o sol-gel exibe dois picos mais acentuados nos ângulos $36,1^\circ$ e $39,2^\circ$ referentes a fase rutilo (■), como pode ser observado também da análise no TiO_2 P25. Isso indica que a transição de fase de anatase para rutilo inicia-se no intervalo $400-500^\circ\text{C}$.

Na Figura 4.d observam-se alguns picos referentes à goetita (■) e outros referentes a bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (◊), que segundo (Flores, 2012) é uma impureza presente no sólido devido a constituição da matéria prima utilizada em sua síntese.

Figura 4 - DRX dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO_2 nanotubo; (b) TiO_2 P25; (c) TiO_2 sol-gel; (d) goetita.





5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 5 mostra o comportamento termogravimétrico dos sólidos utilizados neste trabalho. Na Figura 5a, observa-se que o NT apresentou um pico endotérmico em 140°C acompanhado de uma perda de massa atribuído à perda de água, em seguida ocorre um pico exotérmico em 590°C sem haver perda de massa, atribuída à mudança de fase do sólido, já que a fase anatase do NT é transformada em rutilo em temperaturas acima de 500°C.

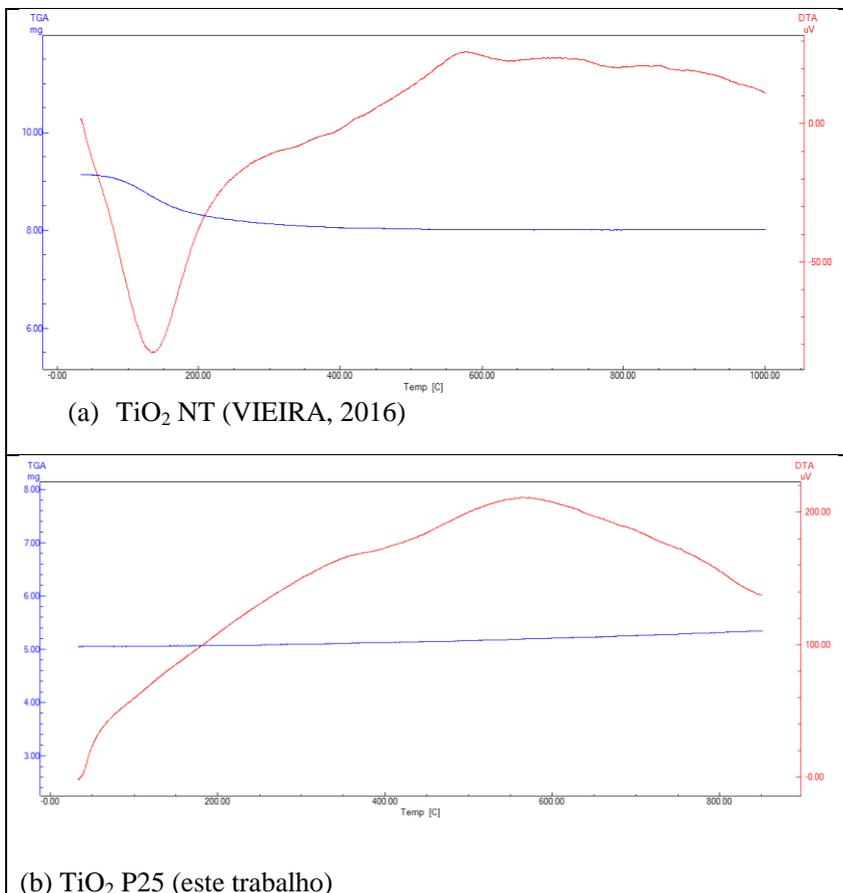
O TiO₂ P25 não apresentou nenhuma perda de massa significativa (figura 5.b), nem picos de absorção/liberação de energia, isso já era de se esperar uma vez que já foram realizados os tratamentos térmicos desse sólido e este já possui uma estrutura cristalina definida (figura 4.b), No entanto, a análise termogravimétrica até 800°C provoca a transformação da fase anatase presente no sólido em rutilo, pois sabe-se que acima de 700°C a fase rutilo é predominante, porém, essa transformação ocorre de forma gradual, não ocorrendo a formação de picos na curva DTA.

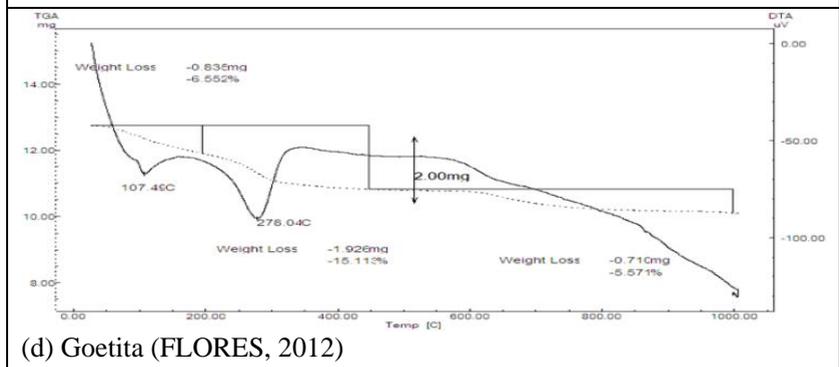
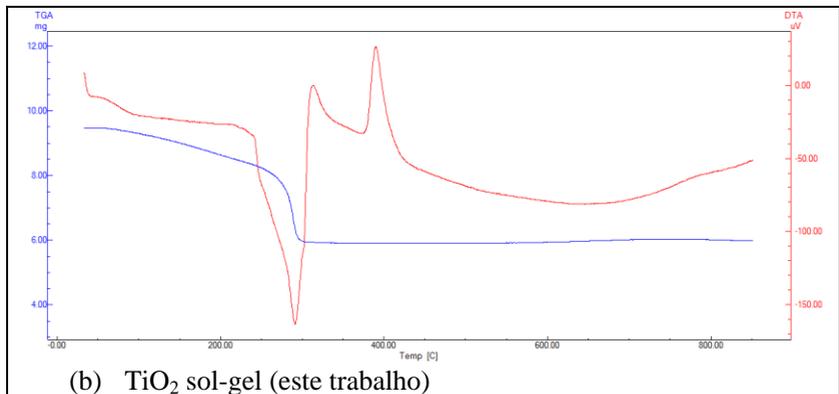
Na Figura 5.c o TiO₂ sol-gel apresentou uma perda de massa de aproximadamente 10% até 250°C. Essa perda é referente a água e etanol remanescente nos poros do sólido. No intervalo de 250-290°C houve uma grande perda de massa, aproximadamente 37%, acompanhado de um pico endotérmico em 290°C, seguido por um pico exotérmico em 315°C, provavelmente referente à decomposição do grupo oxalato, que foi utilizado na síntese. Em seguida, houve outro registro de um pico exotérmico em 390°C acompanhado de nenhum registro de perda de massa, o que indica que essa liberação de energia é decorrente à mudança na estrutura do sólido de amorfo para cristalina (YOU et al., 2014).

O resultado da análise da goetita (Figura 5.d) mostra um pico endotérmico em 107° acompanhado de uma perda de massa atribuída à

perda de água, posteriormente, um segundo pico endotérmico é observado em 278°C acompanhado de outra perda de massa, segundo Cornell e Shwertmann (2003) este pico refere-se à decomposição dos grupos hidroxila (OH) e a transformação de goetita para hematita que geralmente ocorre entre 200-300°C.

Figura 5 - TGA dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho





5.1.4. Área BET

O tipo de tratamento térmico utilizado na síntese dos catalisadores modifica a área superficial dos sólidos, o aumento da temperatura de calcinação, por exemplo, é um fator que diminui a área superficial do sólido pois provoca uma aglomeração das partículas. A Tabela 1 mostra os resultados da análise da área BET dos sólidos utilizados.

Tabela 1 – Área superficial BET dos sólidos utilizados neste trabalho

Sólido	Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
TiO_2 NT ^(a)	132
TiO_2 sol-gel	36,3
TiO_2 P25 ^(b)	49,3
Goetita ^(c)	51,0

(a) Vieira, (2016); (b) YU et al., (2006); (c) Flores, (2012)

Observa que os catalisadores apresentam área superficial semelhantes, com exceção do TiO₂ NT, pois este sólido possui uma estrutura de formato alongado, característica dos materiais de nanotubos, diferente dos outros sólidos analisados, que possuem uma estrutura formada por agregados de partículas (VIEIRA, 2016).

5.1.5. Espectrofotometria de Absorção Ótica e Voltametria cíclica

A energia de band gap (E_g) é a energia mínima que o fóton precisa ter para ser capaz de promover a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução do semiconductor. Os resultados deste trabalho aparecem na Tabela 2.

Tabela 2 – Energia do band gap dos catalisadores usados neste trabalho

Sólido	Band Gap, eV
TiO ₂ NT ^(a)	3,26
TiO ₂ sol-gel	3,20
TiO ₂ P25	3,02
Goetita ^(b)	2,00

(b) Vieira, (2016); (b) Flores, (2012)

As análises de voltametria cíclica são caracterizadas pela exibição de picos de oxidação (A) e redução (B), que estão diretamente relacionados a transferência de elétrons do orbital HOMO e LUMO, respectivamente. E a diferença de potencial desses dois orbitais é a energia de band gap (E_g) (FRIZON et al., 2016). Essas análises foram realizadas para os catalisadores TiO₂ sol-gel e goetita. Para os catalisadores TiO₂ P25 e TiO₂ NT, o band gap foi avaliado por refletância difusa, como detalhado no capítulo da Metodologia Experimental.

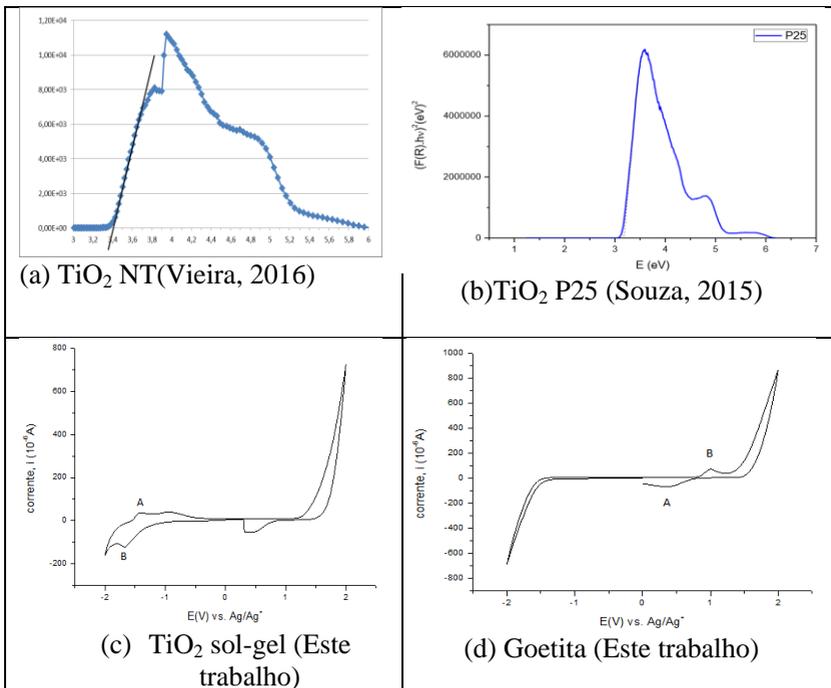
O TiO₂ NT apresentou uma energia de band gap de 3,26 eV (Figura 6.a) enquanto que para o TiO₂ sol-gel este valor foi de 3,20 eV (Figura 6.c). Estes resultados estão coerentes com as análises de DRX, uma vez que o TiO₂ NT e o TiO₂ sol-gel contém de forma exclusiva e majoritária, respectivamente, a fase anatase, que possui $E_g = 3,20$ eV (NATH et al., 2016).

Verifica-se que os óxidos de titânio apresentaram energias de band gap semelhantes, pois nenhum desses catalisadores possuem impurezas que pudessem causar uma diminuição de seus bad gaps. Estes valores de band gap indicam que todos os catalisadores de óxidos

de titânio utilizados absorvem raios ultravioletas com comprimento de onda de 388 nm ou menor.

A goetita, no entanto, possui um band gap bem inferior aos óxidos de titânio, $E_g = 2,00$ eV, que é característico para a fase cristalina alfa-FeOOH.

Figura 6 - Band gap dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO₂ nanotubo; (b) TiO₂ P25; (c) TiO₂ sol-gel; (d) goetita



5.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAR AZUL DE METILENO

Foram calculadas as constantes cinéticas (k) da velocidade inicial de degradação do corante azul de metileno para cada fotocatalisador utilizado, pelo método integral, ajustado ao modelo de reação de pseudo primeira ordem. Os valores das constantes estão representados na tabela 3.

Tabela 3 - constante cinética (k) da velocidade inicial de degradação do corante azul de metileno, para os diferentes fotocatalisadores utilizados.

Fotocatalisador	Constante Cinética (k), min ⁻¹	Coefficientes de Determinação (R ²)
TiO ₂ NT	0,0255	0,970
TiO ₂ sol-gel	0,0778	0,990
TiO ₂ P25	0,0977	0,990
Goetita	0,0031	0,977

Os coeficientes de determinação (R²), na tabela 3, acima de 0,97 demonstram que o ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem foi adequado. E a partir dos valores calculados para k observa-se que a maior velocidade de degradação inicial do corante foi obtida quando utilizou-se o fotocatalisador TiO₂ P25.

O fotocatalisador TiO₂ sol-gel apresentou uma velocidade inicial de reação próxima a do TiO₂ P25, já o TiO₂ NT apresentou uma velocidade inicial de degradação inferior a do TiO₂ P25 e TiO₂ sol-gel, porém, com a mesma ordem de grandeza. No entanto, a goetita foi o fotocatalisador que apresentou a menor velocidade inicial de degradação em comparação aos fotocatalisadores de dióxido de titânio.

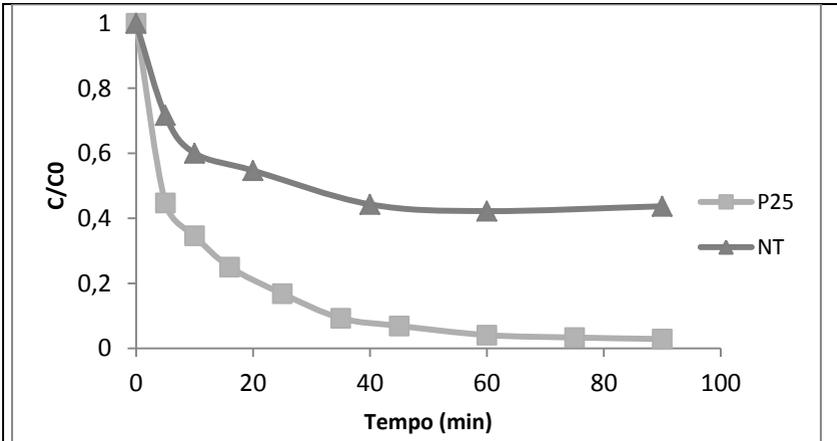
A Figura 7 exhibe o resultado da cinética de degradação do corante azul de metileno em suspensão aquosa, em que se observa que a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores em comparação com o TiO₂ P25.

Verifica-se que a atividade fotocatalítica do catalisador sintetizado neste trabalho é semelhante àquela medida com o uso do TiO₂ P25. O TiO₂ sol-gel, entretanto, apresentou uma eficiência um pouco menor que a do TiO₂ P25, enquanto que o TiO₂ NT apresentou uma atividade fotocatalítica bem inferior que a do TiO₂ P25. Estes resultados mostram que apesar do TiO₂ NT ser constituído exclusivamente da fase mais ativa (anatase), a combinação entre as fases anatase e rutilo fornece uma melhor eficiência fotocatalítica. Isto provavelmente se deve ao fato da fase rutilo possuir um menor band gap, o que contribui para o aumento da fotosensibilidade do catalisador.

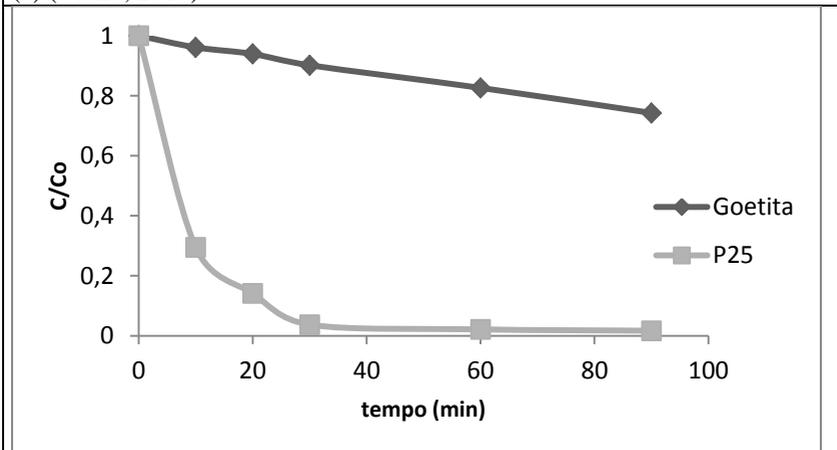
A goetita foi o catalisador que apresentou desempenho inferior aos fotocatalisadores de dióxido de titânio na degradação do corante

azul de metileno, como esperado, uma vez que o potencial redox da banda de condução do óxido de ferro é inferior ao potencial redox do oxigênio molecular, o que exigiria um acceptor de elétrons mais eficiente (como o peróxido de hidrogênio ou ozônio, por exemplo).

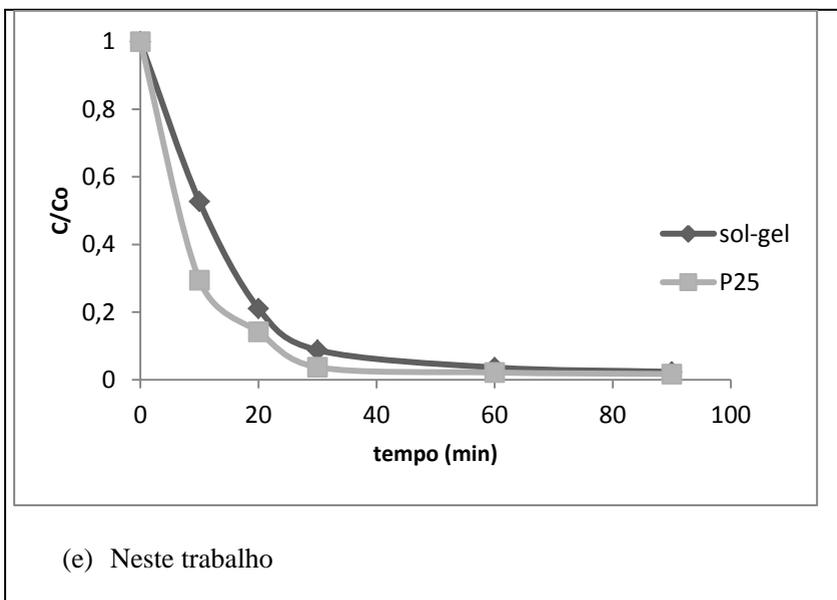
Figura 7 - Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno a partir dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho: (a) TiO_2 NT x TiO_2 P25; (b) goetita x TiO_2 P25; (c) TiO_2 sol-gel x TiO_2 P25



(a) (Vieira, 2016)



(d) este trabalho

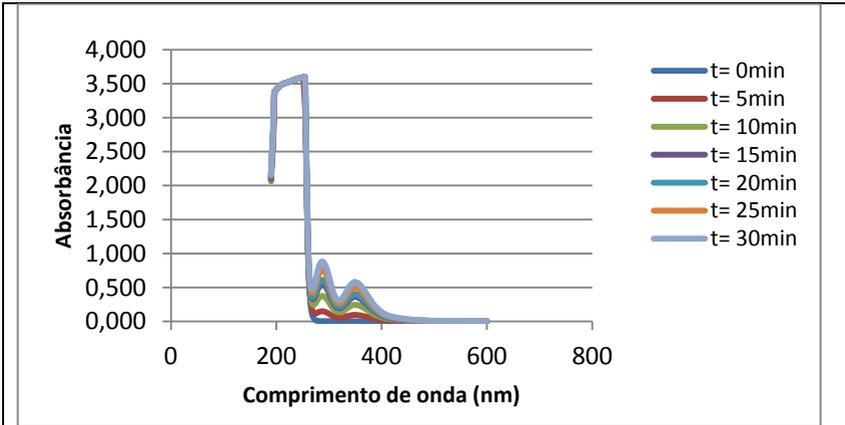


5.3. DETERMINAÇÃO DA GERAÇÃO DE LACUNAS SOB LUZ UV

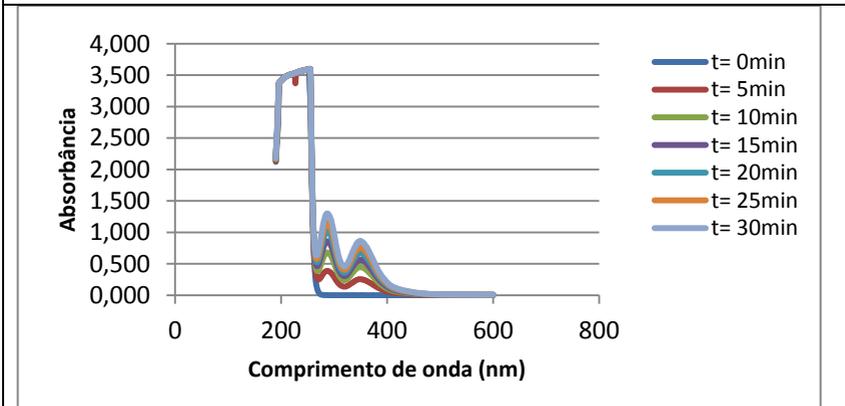
Sabendo que as lacunas (h^+) geradas durante o processo de fotocatalise está relacionada com a geração das demais espécies radiculares, foi realizado, portanto, o estudo da geração de lacunas (h^+) utilizando os diferentes fotocatalisadores. A Figura 8 mostra os resultados da reação de redução do iodeto de potássio sob irradiação UV usando os diferentes fotocatalisadores (Eq. 11). O espectro de varredura em diferentes tempos reacionais mostra o aparecimento das bandas em 288 nm e 350 nm, que correspondem ao pico de absorção do triiodeto (Eq. 12)



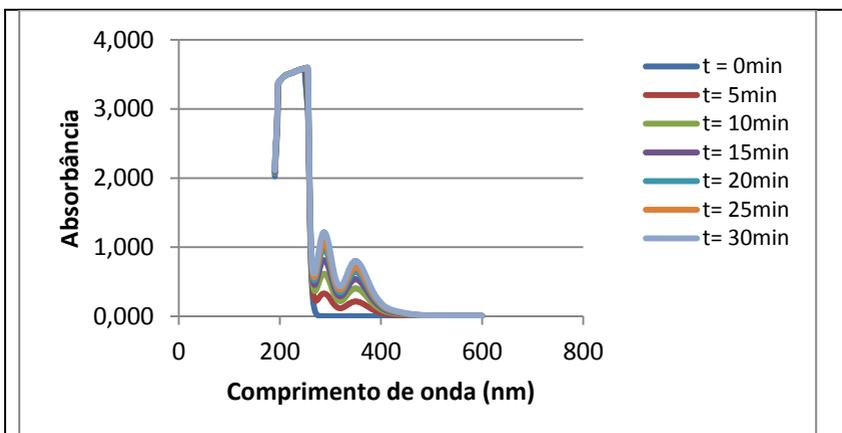
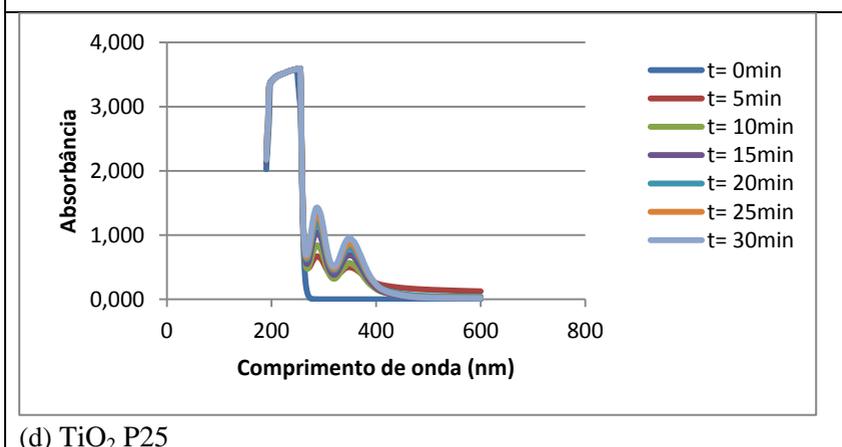
Figura 8 - Análise de cor no estudo da formação de lacunas sob radiação UV ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $[\text{KI}] = 50\text{mM}$, $[\text{fotocatalisador}] = 100\text{mg.L}^{-1}$). (a) TiO_2 NT; (b) goetita; (c) TiO_2 sol-gel e (d) TiO_2 P25



(a) TiO_2 NT

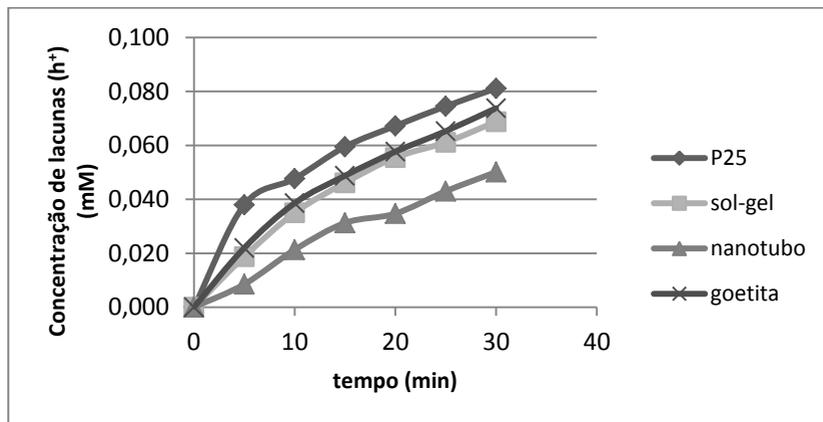


(b) Goetita

(c) TiO₂ sol gel(d) TiO₂ P25

Observa-se que todos os fotocatalisadores analisados aceleram a oxidação do ânion iodeto pelas lacunas quando irradiados por luz UV, caracterizado pela formação de dois picos de absorção referente à formação de I_3^- . Então, utilizando os valores da absorbância e da absorvidade molar do I_3^- no comprimento de onda de 288nm e a partir da relação estequiométrica da reação foi construída a Figura 9, que mostra os valores da concentração das lacunas geradas para os diferentes fotocatalisadores. A medida da velocidade de formação das lacunas foi tomada neste trabalho como comparação de atividade fotocatalítica dos diferentes sólidos.

Figura 9 - Concentração de lacunas (h^+) geradas sob radiação de luz UV, para os diferentes fotocatalisadores: TiO_2 NT; goetita; TiO_2 sol-gel e TiO_2 P25



Observa-se que o TiO_2 sol-gel e a goetita geram aproximadamente as mesmas concentrações de lacunas. O TiO_2 P25 gera uma quantidade um pouco maior que a desses catalisadores, enquanto que o TiO_2 NT foi o que apresentou uma menor geração de lacunas durante o processo.

Assim, espera-se que o TiO_2 NT formará uma menor quantidade de $HO\cdot$ por meio da oxidação da molécula de água em relação aos demais catalisadores estudados, assim como também outras espécies radicalares: o O_2^- a partir da redução da molécula de oxigênio e o O_3^- a partir da redução da molécula de ozônio. Este resultado concorda com os resultados da atividade fotocatalítica para a decomposição do azul de metileno (Figura 7a), que mostrou que o TiO_2 NT foi o que apresentou a menor atividade fotocatalítica dentre os óxidos de titânio avaliados neste trabalho, e que os fotocatalisadores TiO_2 P25 e TiO_2 sol gel, degradam com aproximadamente a mesma velocidade, o azul de metileno.

5.4. DETERMINAÇÃO DA GERAÇÃO DE LACUNAS SOB LUZ VISÍVEL

A atividade dos diferentes fotocatalisadores também foi avaliada sob luz visível (Figura 10). Entretanto, não houve reação, ou seja, não houve a formação de lacunas para nenhum dos fotocatalisadores, como pode ser visto.

Figura 10 - Concentração de lacunas (h^+) geradas sob radiação de luz visível, para os diferentes fotocatalisadores: (a) TiO_2 nt; (b) goetita; (c) TiO_2 sol-gel e (d) TiO_2 P25

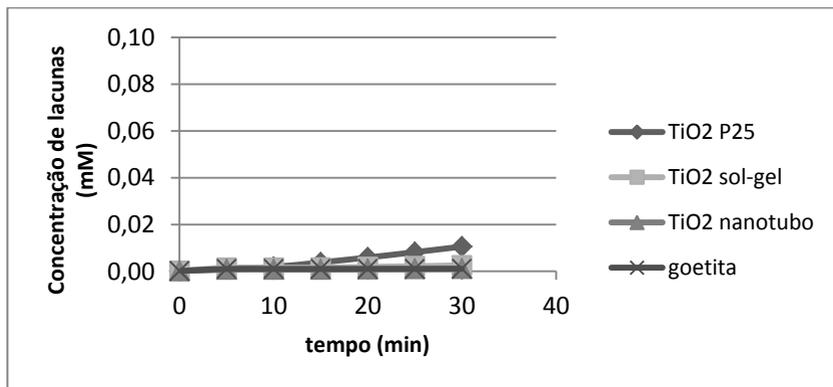
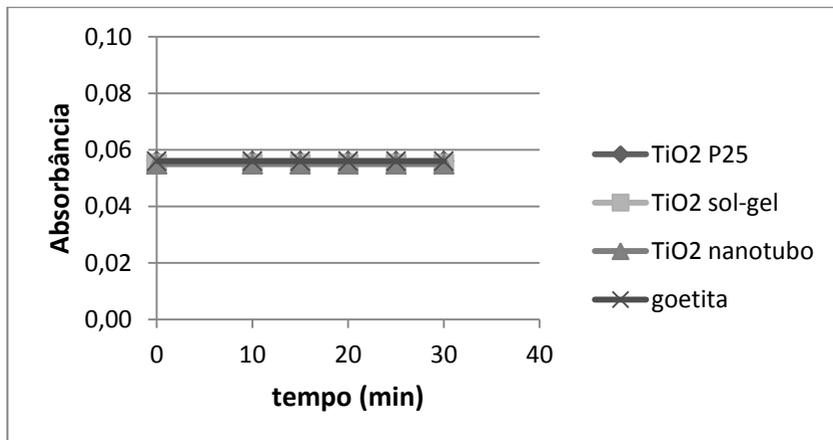


Figura 11 - Resultado da absorbância das amostras no comprimento de onda de 585nm para os diferentes fotocatalisadores analisados sob radiação luz visível



Somente o TiO_2 P25 demonstrou a formação de uma pequena quantidade de lacunas (figura 10) sob luz visível, isso se deve a quantidade da fase rutilo presente na estrutura deste sólido, essa fase, por possuir um band gap de 3,02 eV estende a fotosensibilidade deste catalisador para a região visível do espectro. No entanto, essa quantidade de lacunas geradas é tão pequena que foi imperceptível no teste realizado com a solução de amido (Figura 11). Essa concentração

de lacunas geradas pelo TiO_2 P25 é tão pequena que assim como os demais fotocatalisadores analisados, pode-se concluir que os quatro catalisadores não possuem atividade fotocatalítica na região visível do espectro de radiação eletromagnética.

5.5. DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE PESCADO

5.5.1. Fotocatálise heterogênea

Primeiramente foi realizado o tratamento do efluente da indústria de pescado utilizando a fotocatalise heterogênea, entretanto, por esta tecnologia não se atingiu um percentual de remoção de DQO superior a 8% e nenhuma mineralização foi constatada, como mostrado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 - Eficiência de remoção de DQO por fotocatalise heterogênea, utilizando diferentes fotocatalisadores (pH 2, T=20°C)

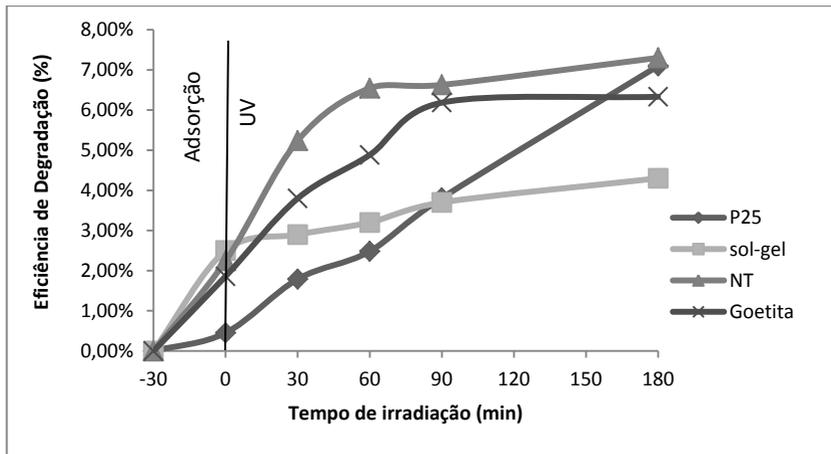
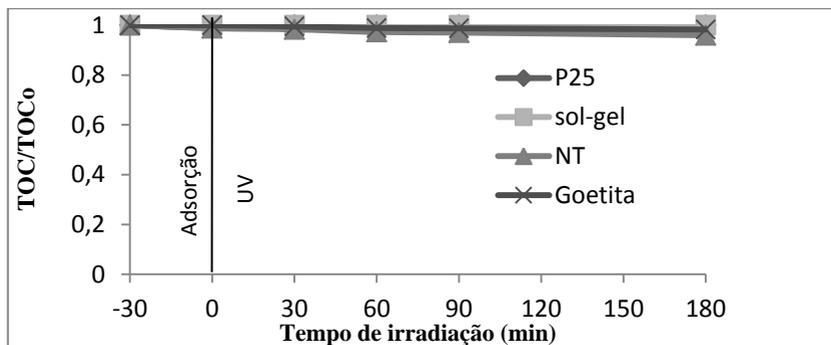


Figura 13 - Evolução da concentração de COT normalizada (COT/COT_0) em função do tempo utilizando os diferentes fotocatalisadores em suspensão



A baixa mineralização pode ser justificada devido a baixa interação superficial dos poluentes na superfície dos catalisadores. Segundo Omri (2014), a adsorção é parâmetro fundamental para que ocorra uma efetiva degradação do COT. Este resultado mostra que, embora a ISO 10678 (2010) proponha o uso do azul de metileno como o composto modelo para avaliação da atividade fotocatalítica, os testes de tratabilidade do efluente são fundamentais para identificar a real eficiência deste processo.

A Figura 14 mostra que o fotocatalisador não fica suspenso homogeneamente no efluente, devido às características hidrofóbicas do sólido, o que contribui para a baixa eficiência deste processo no tratamento deste tipo de efluente líquido.

Figura 14 - Aparência do fotocatalisador em suspensão, onde se observa a baixa interação superficial



(a) Catalisador impregnado no tubo de quartzo utilizado para separar a lâmpada do meio reacional.

(b) Catalisador impregnado na parede do reator.

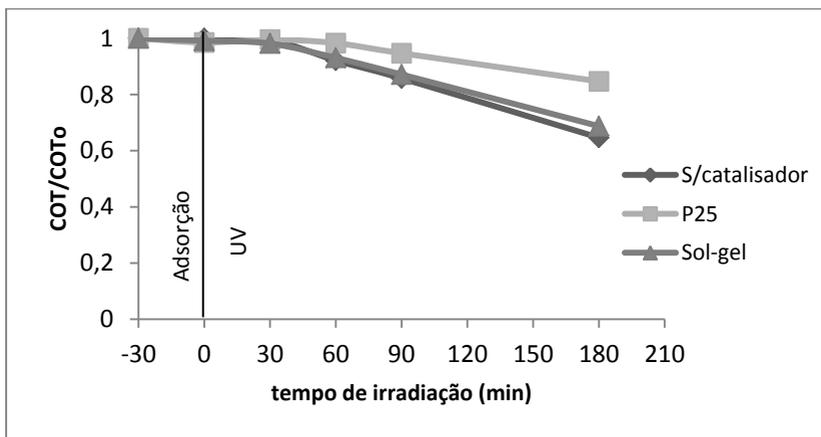
Outro fator que explica a baixa mineralização desse processo é a baixa quantidade de lacunas geradas pelos fotocatalisadores, esta quantidade mostrou-se insuficiente para promover uma elevada taxa de degradação de compostos mais complexos como no efluente de pescado.

5.5.2. Peroxidação e Peroxidação fotocatalítica

Foi decidido combinar a fotocatalise com outros processos oxidativos com o intuito de produzir uma maior quantidade de radicais livres que pudessem contribuir na degradação dos compostos orgânicos.

Então, primeiramente foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) numa concentração de 2000 mg/L (figura 15), que resulta em maior taxa de reação, pois o peróxido de hidrogênio é um acceptor de elétrons mais eficiente do que o oxigênio molecular.

Figura 15 - Evolução da concentração de COT normalizada (COT/COT₀) em função do tempo utilizando peróxido de hidrogênio (2000 mg/L) combinado com diferentes fotocatalisadores em suspensão



Com a adição de H_2O_2 , o processo H_2O_2/UV alcançou uma remoção de COT de até 35,3%, no entanto quando foram adicionados os fotocatalisadores, notou uma pequena redução da eficiência de remoção, 15,3% e 31,2% para o TiO_2 P25 e TiO_2 sol-gel, respectivamente. Como verificado por (SAHEL et al., 2016), os fotocatalisadores geram espécies radiculares que degradam o H_2O_2 e a taxa de degradação inicial aumenta rapidamente em função da concentração de peróxido. Portanto a combinação da fotocatalise com H_2O_2 não é uma boa alternativa, pois apesar dos fotocatalisadores em combinação com H_2O_2 degradarem os compostos orgânicos, o fotocatalisador também degrada o H_2O_2 e do ponto de vista da eficiência do processo, esta combinação não é viável.

Tendo obtido, entretanto, uma taxa de degradação melhor no processo de fotoperoxidação em relação à fotocatalise heterogênea, foi realizado então um estudo do ponto ótimo de operação do H_2O_2 , onde foi avaliada a eficiência de degradação em função da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e o pH do meio. As figuras 16 e 17 mostram os resultados obtidos.

Figura 16 - Avaliação do ponto ótimo da concentração inicial de peróxido de hidrogênio (T=20°C).

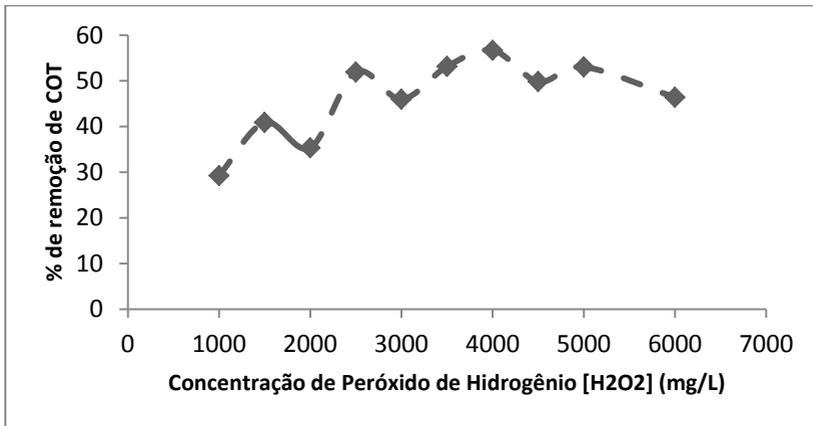
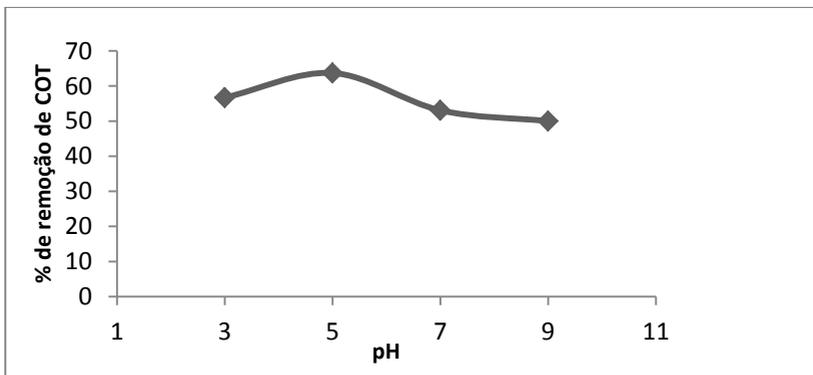


Figura 17 - Avaliação do ponto ótimo do pH da solução na utilização do peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente de pescado



A avaliação da concentração inicial de H_2O_2 foi realizada utilizando o efluente em seu pH natural (pH 2), a partir da figura 16 verifica-se que a maior remoção de COT (56,7%) foi obtida com a concentração inicial de H_2O_2 de 4000 ppm, no entanto estudos já foram feitos em relação a isto, onde constatou-se que a melhor relação entre a concentração de H_2O_2 e a DQO do efluente deve ser de $H_2O_2/DQO=2$, pois com um excesso de H_2O_2 no meio a reação descrita na equação 16 passa a predominar:



Segundo Lucas et al. (2010) essa reação é indesejada, pois elimina as espécies radicalares responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos o que diminui a eficiência do processo. Portanto, optou-se em utilizar uma concentração de H_2O_2 de 2500 ppm uma vez que a DQO do efluente é em torno de 1200 mgO_2/L e essa concentração de H_2O_2 também promoveu uma boa remoção de COT (51,9%).

Na análise do pH (figura 17), verifica-se que uma maior remoção de COT do efluente (63,7%) foi alcançada quando o pH do meio é 5.

Após determinar os valores ótimos dos parâmetros para utilização do H_2O_2 , os quatro fotocatalisadores foram utilizados na peroxidação fotocatalítica no tratamento do efluente de pescado e os resultados podem ser verificados na figura 18.

Figura 18 - Avaliação do processo de peroxidação fotocatalítica no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores

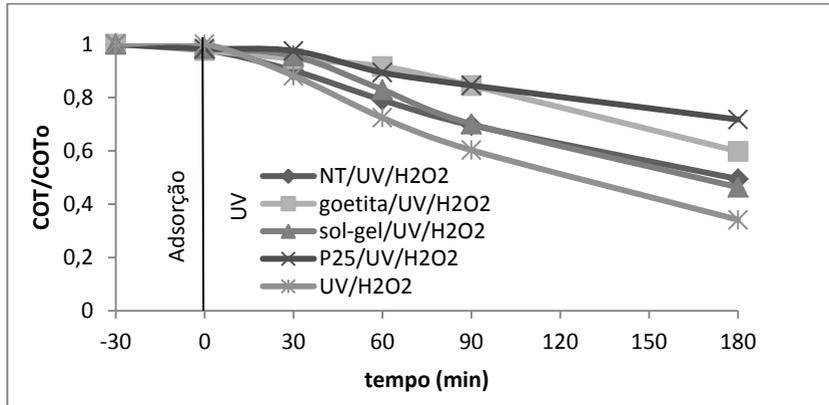
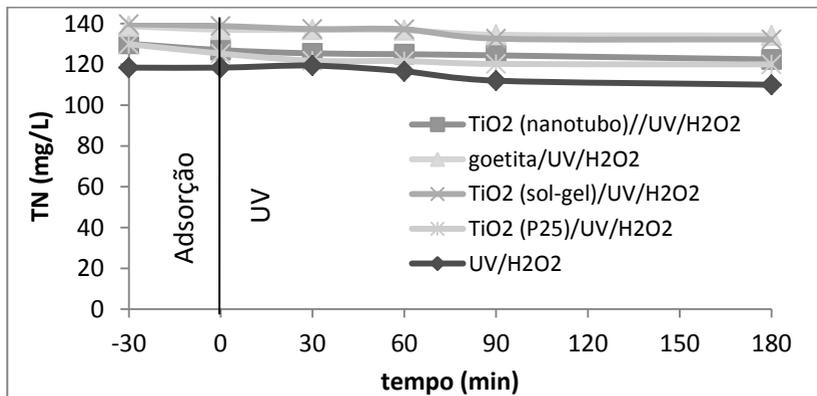


Figura 19 - Resultado da análise de nitrogênio total do processo de peroxidação fotocatalítica no tratamento do efluente, utilizando diferentes fotocatalisadores



Na Figura 19, observa-se que a concentração de nitrogênio total não diminui durante o processo de tratamento do efluente. Isso já era esperado, pois os processos oxidativos avançados convertem o nitrogênio orgânico em amônia, nitrato ou nitrito, que permanecem solúveis na água

Na Figura 18 observa-se que o TiO₂ P25 foi o catalisador que apresentou uma menor eficiência na remoção de COT, enquanto que o TiO₂ sol-gel e NT apresentaram os melhores resultados.

Nota-se novamente uma redução na eficiência de degradação dos compostos orgânicos no processo de peroxidação fotocatalítica em relação ao processo de peroxidação.

O TiO_2 NT gera uma menor quantidade de lacunas (Figura 9) e, com isso, gera uma menor quantidade de radicais hidroxilas. Essa menor quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ é um fator negativo do ponto de vista da degradação dos poluentes presentes no efluente, mas é um ponto positivo, pois também a taxa de degradação de H_2O_2 por esses radicais $\cdot\text{OH}$ será menor, uma vez que a decomposição do H_2O_2 pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gera o radical peridroxila ($\text{HO}_2\cdot$) que possui um potencial de oxidação menor.

Outro fator é que a decomposição do peróxido de hidrogênio pela radiação UV gera radicais $\cdot\text{OH}$, enquanto que na presença dos semicondutores, uma parcela do H_2O_2 presente será oxidado pelas lacunas, formando o radical $\text{HO}_2\cdot$.

A formação desses radicais peridroxilas, com menor potencial oxidativo, podem ser a causa da redução da eficiência do processo de peroxidação fotocatalítica em relação a peroxidação.

A goetita e o TiO_2 sintetizado nesse trabalho geram quantidades de radicais $\cdot\text{OH}$ semelhantes, o que produz taxas de degradação semelhantes tanto dos poluentes quanto do H_2O_2 . A adição do peróxido de hidrogênio forneceu bons resultados na degradação dos compostos orgânicos, no entanto, a combinação desse processo com a fotocatalise não forneceu resultados satisfatórios, uma vez que a degradação dos compostos orgânicos pode ser atribuída em grande parte à atuação do H_2O_2 .

5.5.3. Ozonização e ozonização (foto)catalítica

As Figuras 20 e 21 mostram a remoção de COT sob diferentes condições de tratamento fotocatalítico ao qual foi adicionado o ozônio, como oxidante adicional e como acceptor de elétrons.

Figura 20 - Resultado da remoção de COT do processo de ozonização no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores

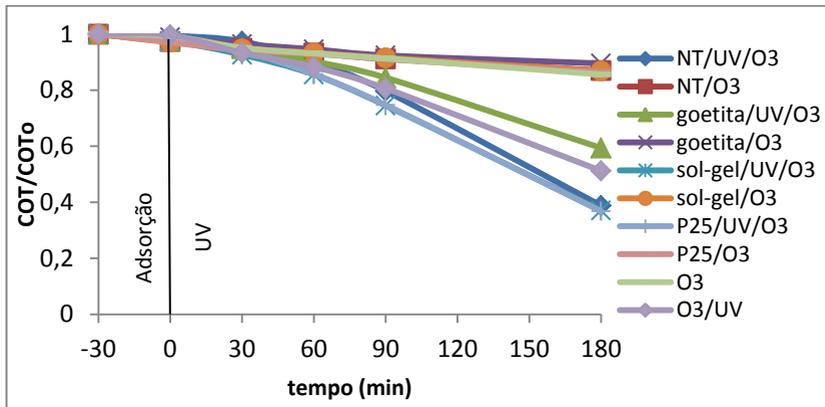
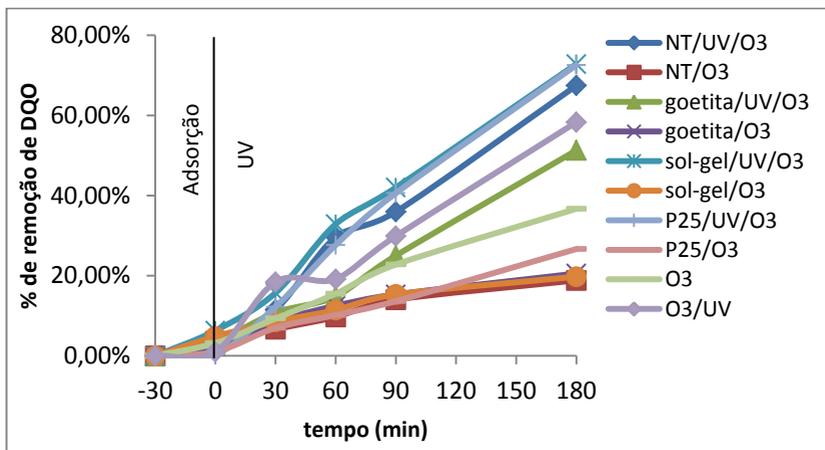


Figura 21 - Resultado da remoção de DQO do processo de ozonização no tratamento do efluente utilizando diferentes fotocatalisadores



Primeiramente, observa-se para o processo de ozonização que a presença de radiação UV gera um grande aumento na eficiência do processo devido à formação de diferentes espécies radicalares causada pela decomposição da molécula de ozônio na presença de radiação UV, favorecendo a oxidação indireta. Verifica-se também que a ozonização catalítica não contribui na eficiência de degradação em relação ao processo de ozonização. E na presença de radiação UV, a utilização dos

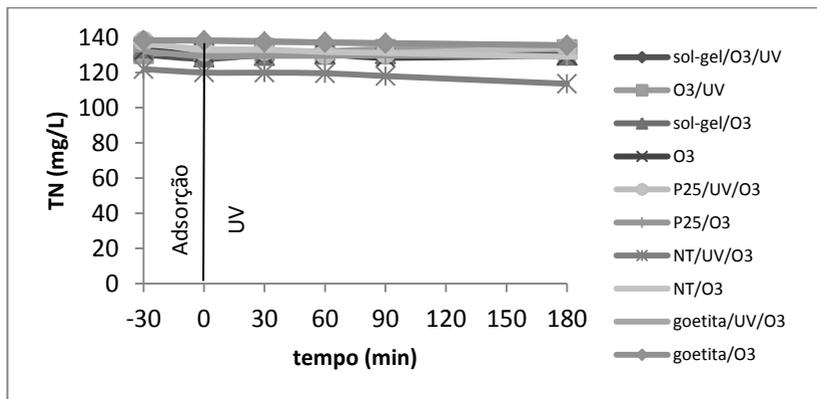
fotocatalisadores promove um ganho na eficiência do processo exceto quando se utiliza a goetita, onde foi observado uma diminuição na taxa de degradação em relação ao processo O_3/UV .

A goetita produz grande concentração de lacunas (Figura 9) porém, é possível que não se formem outras espécies radiculares que promovam a degradação dos contaminantes presentes no efluente de pescado. A situação do TiO_2 NT é a inversa, este fotocatalisador gera uma menor quantidade de radicais hidroxilas, no entanto, pode também está gerando outras espécies radiculares, assim como TiO_2 P25 e o TiO_2 sol-gel.

Com isso percebe-se que o radical hidroxila ($\cdot OH$), apesar de ser considerado o principal radical na degradação de compostos orgânicos devido a seu elevado potencial de oxidação, provavelmente está gerando outras espécies radiculares.

A análise da concentração do nitrogênio total após os tratamentos também foi realizada e o resultado de todos os processos realizados estão expressos na Figura 22.

Figura 22 - Resultado da análise de nitrogênio total do processo de ozonização (foto)catalítica no tratamento do efluente, utilizando diferentes fotocatalisadores



Semelhante aos processos de peroxidação fotocatalítica, nos processos de ozonização e ozonização (foto)catalítica, também não foram observadas reduções da quantidade de nitrogênio presente no efluente, como esperado, pois nesses processos, nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, nitrito ou nitrato, sem a eliminação do nitrogênio na forma de gás.

6. CONCLUSÕES

A síntese sol-gel é uma rota eficiente para obtenção de fotocatalisador de TiO_2 tão eficiente quanto o TiO_2 P25. A atividade fotocatalítica do sólido, medida pela descolorização do azul de metileno, é elevada, mas o tratamento de efluente de indústria de pescado por esta tecnologia não é eficiente, devido à baixa interação superficial do sólido com os compostos presentes no efluente líquido.

A fotoperoxidação se mostrou eficiente na degradação do efluente pré-tratado. Por outro lado, a peroxidação fotocatalítica não se mostrou uma tecnologia viável para o tratamento desse efluente, pois a adição do fotocatalisador diminui a eficiência do processo.

A ozonização catalítica não se mostrou uma tecnologia viável, pois diminui a eficiência do processo em comparação à ozonização. Entretanto, a ozonização fotocatalítica mostrou-se uma tecnologia atraente no tratamento do efluente de pescado, e dentre os fotocatalisadores estudados, o TiO_2 P25 e o TiO_2 sol-gel foram o catalisadores que apresentaram a melhor eficiência.

O método utilizando o ânion I_3^- para o estudo das lacunas (h^+) fotogeradas tanto a partir da equação de Lambert-Beer quanto através da identificação do complexo Amido- I_3 demonstraram ser uma excelente alternativa para a identificação e quantificação da geração de h^+ .

Por esse método de análise concluímos que o TiO_2 P25 possui uma sensibilidade fotocatalítica na região visível do espectro de radiação eletromagnética enquanto que os demais fotocatalisadores estudados neste trabalho não possuem atividade fotocatalítica nessa região.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo em conjunto de todas as espécies radicalares, caracterização dos sólidos e dos subprodutos gerados durante os processos fotocatalíticos, para compreender esta relação existente entre espécies radicalares, propriedade estrutural dos sólidos e mecanismos de degradação.
- Realizar um estudo dos custos das tecnologias que apresentaram melhores resultados: fotoperoxidação e ozonização fotocatalítica, com os fotocatalisadores TiO_2 P25 e TiO_2 sol-gel, para avaliar a sua aplicação numa estação de tratamento de efluente da indústria de pescado.

8. REFERÊNCIAS

AFONSO, M. D.; BÓRQUEZ, R. Nanofiltration of wastewaters from the fish meal industry. **Desalination**, v. 151, n. 2, p.131-138, jan. 2003.

AFONSO, M. D.; FERRER, J.; BÓRQUEZ, R. An economic assessment of proteins recovery from fish meal effluents by ultrafiltration. **Trends In Food Science & Technology**, v. 15, n. 10, p.506-512, out. 2004.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal Of Hazardous Materials**, p.304-329, abr. 2016.

BALDISSARELLI, V. Z.; SOUZA, T.; ANDRADE, L.; OLIVEIRA, L. F. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method. **Applied Surface Science**, v. 359, p.868-874, dez. 2015.

BRAME, J.; LONG, M.; LI, Q.; ALVAREZ, P. Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen. **Water Research**, v. 60, p.259-266, set. 2014.

BUSTOS-TERRONES, Y.; PERAZA, J. G. R.; SANHOUSE, A.; BANDALA, E. R.; TORRES, L. G. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O₃ and O₃/UV in a pilot plant. **Physics And Chemistry Of The Earth, Parts A/b/c**, v. 91, p.61-67, fev. 2016.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S.; JUNIOR, A. M. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p.111-122, out. 2016.

CHONG, M. N.; SHARMA, A. K.; BURN, S.; SAINT, C. P. Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment. **Journal Of Cleaner Production**, v. 35, p.230-238, nov. 2012.

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p.439-449, jan. 2010.

CRISAN, M.; DRAGAN, N.; CRISAN, D.; INACULESCU, A.; NITOI, I.; OANCEA, P.; TODAN, L.; STAN, C.; STANICA, N. The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p.3088-3095, fev. 2016.

CRISTÓVÃO, R. O.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J. E.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. **Water Resources And Industry**, v. 6, p.51-63, ago. 2014.

CRISTÓVÃO, R. O.; GONÇALVES, C.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J. E.; BOAVENTURA, R. A. R. Chemical oxidation of fish canning wastewater by Fenton's reagent. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p.2372-2376, dez. 2014.

CZILI, H.; HORVÁTH, A. Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3-4, p.295-302, jun. 2008.

DRAGAN, N.; CRISAN, M.; RAILEANU, M.; CRISAN, D.; IANCULESCU, A.; OANCEA, P.; SOMACESCU, S.; TODAN, L.; STANICA, N.; VASILE, B. The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p.12273-12284, set. 2014.

FALAH, M.; MACKENZIE, K. J. D. Synthesis and properties of novel photoactive composites of P25 titanium dioxide and copper (I) oxide with inorganic polymers. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p.13702-13708, dez. 2015.

FAURE, B.; ALVAREZ, G. S.; AHNIYAZ, A.; VILLALUENGA, I.; BERRIOZABAL, G.; MIGUEL, Y. R.; BERGSTROM, L. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. **Science And Technology Of Advanced Materials**, v. 14, n. 2, p.001-024, mar. 2013.

FERNANDO KUBTIZA (Jundiaí). *Acqua Imagem Serviços em Aquicultura. Panorama da Aquicultura*. 150. ed. Jundiaí: Acqua Imagem Serviços em Aquicultura, 2015. 23 p. Disponível em: <<http://www.ferrazmaquinas.com.br/en/imagens/uploads/conteudos/42/arquivo/20151009160433oLNAngD3p.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

FLORES, R. G. **Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos**. 2012. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100635>>. Acesso em: 25 jul. 2016.

FRIZON, T. E. A.; MARTÍNEZ, J. C. V.; WESTRUP, J. L.; DUARTE, R. C.; ZAPP, E.; DOMICIANO, K. G.; RODEMBUSCH, F. S.; DALBÓ, A. G. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. **Dyes And Pigments**, v. 135, p.26-35, dez. 2016.

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation And Purification Technology**, v. 156, p.891-914, dez. 2015.

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J. A.; OVELLEIRO, J. A. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. **Separation And Purification Technology**, v. 164, p.155-162, maio 2016.

IOANNOU, L. A.; PUMA, G. Li; FATTA-KASSINOS, D. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced

processes: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 286, p.343-368, abr. 2015.

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

KONDRAKOV, A. O.; IGNATEV, A. N.; LUNIN, V. V.; FRIMMEL, F. H.; BRASE, S.; HORN, H. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO suspensions: An isotope labeling study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p.424-430, mar. 2016.

KUCA, M.; SZANIAWSKA, D. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. **Desalination**, v. 241, n. 1-3, p.227-235, maio 2009.

LEYVA-DÍAZ, J.C.; LÓPEZ-LÓPEZ, C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MUÑO, M. M. Kinetic study of the combined processes of a membrane bioreactor and a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor with advanced oxidation processes as a post-treatment stage for wastewater treatment. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, v. 91, p.57-66, maio 2015.

LI, L.; FENG, Y.; LIU, Y.; WEI, B.; GUO, J.; JIAO, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, Q. Titanium dioxide nanoparticles modified by salicylic acid and arginine: Structure, surface properties and photocatalytic decomposition of p-nitrophenol. **Applied Surface Science**, v. 363, p.627-635, fev. 2016.

LIAO, H.; STENMAN, D.; JONSSON, M. Study of Indigo carmine as radical probe in photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 202, n. 2-3, p.86-91, 2009.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; PUMA, G. Li. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation And Purification Technology**, v. 72, n. 3, p.235-241, 11 maio 2010.

MIAO, R.; LUO, Z.; ZHONG, W.; CHEN, S-Y; JIANG, T.; DUTTA, B.; NASR, Y.; ZHANG, Y.; SUIB, S. L. Mesoporous TiO₂ modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p.26-38, jul. 2016.

NATH, R. K.; ZAIN, M. F. M.; JAMIL, M. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p.1184-1194, set. 2016.

OSHANI, F.; MARANDI, R.; RASOULI, S.; FARHOUD, M. K. Photocatalytic investigations of TiO₂-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 311, p.308-313, ago. 2014.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p.33-51, fev. 2015.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p.4311-4340, out. 2011.

SAHEL, K.; ELSELLAMI, L.; MIRALI, I.; DAPPOZZE, F.; BOUHENT, M.; GUILLARD, C. Hydrogen peroxide and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p.106-112, jul. 2016.

SOSSMEIER, T. R.. **Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores de dióxido de titânio dopado com óxido de cério**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SOUZA, T. **Obtenção e avaliação de atividade fotocatalítica de compósitos de dióxido de titânio e óxido de grafite**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em:

<<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/135273>>. Acesso em: 05 jun. 2016.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. **Journal Of Water Process Engineering**, Osaka, v. 7, p.54-60, set. 2015. Elsevier BV.

TISA, F.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 146, p.260-275, dez. 2014.

TUROLLA, A.; PIAZZOLI, A.; BUDARZ, J. F.; WIESNER, M. R.; ANTONELLI, M. Experimental measurement and modelling of reactive species generation in TiO₂ nanoparticle photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p.260-268, jul. 2015.

UBOLDI, C.; URBÁN, P.; GILLILAND, D.; BAJAK, E.; VALSAMI-JONES, E.; PONTI, J.; ROSSI, F. Role of the crystalline form of titanium dioxide nanoparticles: Rutile, and not anatase, induces toxic effects in Balb/3T3 mouse fibroblasts. **Toxicology In Vitro**, v. 31, p.137-145, mar. 2016.

UMAPATHY, V.; MANIKANDAN, A.; ANTONY, S. A.; RAMU, P.; NEERAJA, P. Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi₂MoO₆ nano-photocatalyst synthesized by sol-gel method. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, Tamil Nadu, v. 25, n. 10, p.3271-3278, out. 2015. Elsevier BV.

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

VICTOR CARLSON (Florianópolis). Associação Cultural e Educacional Brasil (aceb) (Org.). **Primeiro anuário brasileiro de pesca e aquicultura**. Florianópolis: Associação Cultural e Educacional Brasil (aceb), 2014. 133 p. Disponível em: <http://formsus.datasus.gov.br/novoimgarq/16061/2489520_218117.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

WEI, Y.; LIU, C. G.; MO, L. P. Ultraviolet absorption spectra of iodine, iodide ion and triiodide ion. **National Institutes of Health**, v. 25, p. 86-88, jan. 2005. PubMed.

WU, J. J.; MURUGANANDHAM, M.; CHEN, S. H. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p.218-225, out. 2007.

YOU, Y. F.; XU, S. S.; CAO, S.; WANG, J. P.; HUANG, Y. B.; SHI, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p.8659-8666, jul. 2014.

YU, C.; ZHOU, W.; LIU, H.; LIU, Y.; DIONYSIOU, D. D. Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p.117-129, mar. 2016.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHOU, M.; ZAO, X. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, n. 1-2, p.112-118, jul. 2006.

YUAN, X.; LACORTE, S.; CRISTALE, J.; DANTAS, R. F.; SANS, C.; ESPULGAS, S.; QIANG, Z. Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments. **Separation And Purification Technology**, v. 156, p.1028-1034, dez. 2015.