

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTES POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PRESENTE EM
EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL**

DORIANE SACHETO

Porto Alegre, abril de 2005.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTES POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA PRESENTE EM EFLUENTE DE
LAVANDERIA INDUSTRIAL**

DORIANE SACHETO

Orientador: Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato
Co-Orientador: Prof. Dr. Ivo A. Schneider

Banca Examinadora:

Maria do Carmo Ruaro Peralba, Dra.
Profa. do Depto. de Química Inorgânica / UFRGS

Maria Teresa Raya Rodrigues, Dra.
Profa. do Centro de Ecologia / UFRGS

Ênio Leandro Machado, Dr.
Prof. do Depto. Química / UNISC

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química Analítica como
requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química Analítica

Área de Concentração: Química Analítica e Ambiental

Porto Alegre, abril de 2005.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica e Ambiental e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato
PPGQ / UFRGS
Orientadora

Prof. Dr. Ivo A. Schneider
PPGEM / UFRGS
Co-Orientador

Banca Examinadora:

Maria do Carmo Ruaro Peralba, Dra.
Profa. do Depto. de Química Inorgânica / UFRGS

Maria Teresa Raya Rodrigues, Dra.
Profa. do do Centro de Ecologia / UFRGS

Ênio Leandro Machado, Dr.
Prof. do Depto. Química / UNISC

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios.

*Por isso, cante, chore, dance, ria
e viva intensamente antes que a cortina
se feche e a peça termine sem aplausos”.*

(Autor desconhecido)

Aos meus pais Dorival e Aglaé

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dorival e Aglaé, e minha irmã Daniele; pelo carinho, paciência e amor.

À minha orientadora Tânia M. Pizzolato pelos ensinamentos, amizade e palavras de incentivo e consolo.

Ao professor Ivo A. Schneider pela contribuição científica e pela amizade.

Aos colegas do E-206, D-110 e K-106 pelo companheirismo e apoio em todos os momentos. Um carinho especial a Andréa e a Guísela.

Ao prof. João Henrique pelos ensinamentos sobre catálise e empréstimo do laboratório K-106.

À Profa. Morgana Pizzolato pela sua contribuição nos ensinamentos sobre estatística.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos que de contribuíram para a conclusão deste trabalho, meu sincero muito obrigada.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE GERAL..... | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | X |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | XIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | XV |
| RESUMO..... | XVI |
| ABSTRACT..... | XVII |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.1.1. Objetivo Geral..... | 3 |
| 1.1.2. Objetivos Específicos..... | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 Geração e Tratamento de Efluentes em Lavanderias Industriais..... | 4 |
| 2.2 Tratamento de Efluentes por Coagulação-Floculação..... | 7 |
| 2.3 Adsorção em Carvão Ativado..... | 10 |
| 2.4 Processos Biológicos..... | 11 |
| 2.5 A Reação de Fenton..... | 13 |
| 2.6 Fotocatálise Heterogênea..... | 15 |
| 2.7 Comparação entre Catalise Heterogênea e Homogênea..... | 19 |
| 2.8 Métodos de Preparação de Catalisadores Suportados..... | 20 |
| 2.8.1. Fixação no Suporte por Impregnação..... | 21 |
| 2.8.2. Fixação no Suporte por “ <i>Grafting</i> ”..... | 22 |
| 2.9 Caracterização dos Catalisadores..... | 22 |
| 2.9.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)..... | 23 |
| 2.9.2 Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros..... | 24 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 26 |
| 3.1 Reagentes e Solventes..... | 26 |
| 3.2 Equipamentos..... | 26 |
| 3.3 Preparação dos Catalisadores..... | 27 |
| 3.3.1 Funcionalização da Sílica pelo Método “ <i>Grafting</i> ”..... | 28 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.3.2 | Funcionalização da Sílica por Impregnação..... | 28 |
| 3.4 | Caracterização dos Catalisadores Sintetizados..... | 29 |
| 3.4.1 | Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)..... | 29 |
| 3.4.2 | Estimativa de Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros..... | 29 |
| 3.5 | Determinação de Surfactantes pelo Método Colorimétrico..... | 30 |
| 3.6 | Planejamento Experimental..... | 31 |
| 3.7 | Análise Estatística..... | 32 |
| 3.8 | Procedimento Experimental de Degradação Realizado em Reator de Bancada..... | 34 |
| 3.8.1 | Teste para Avaliar a Reutilização do Catalisador..... | 36 |
| 3.9 | Avaliação da Degradação de Surfactante na Amostra Real..... | 36 |
| 3.10 | Determinação de Sulfato por Cromatografia Iônica..... | 39 |
| 4. | RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO..... | 40 |
| 4.1 | Caracterização dos Catalisadores..... | 40 |
| 4.1.1 | Resultado da análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)..... | 40 |
| 4.1.2 | Estimativa de Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros..... | 41 |
| 4.2 | Implementação do Método Colorimétrico para Determinação de Surfactante em Meio Aquoso..... | 42 |
| 4.3 | Degradação do LAS por Fotocatálise Heterogênea..... | 43 |
| 4.3.1. | Degradação de LAS com o Catalisador Obtido Por “ <i>Grafting</i> ”: Parte I..... | 43 |
| 4.3.2. | Degradação de LAS com o Catalisador Obtido por Impregnação: Parte I..... | 43 |
| 4.3.3. | Degradação de LAS com o Catalisador Obtido Por “ <i>Grafting</i> ”: Parte II..... | 49 |
| 4.3.4. | Degradação de LAS com o Catalisador Obtido por Impregnação: Parte II..... | 52 |
| 4.4 | Avaliação da Reutilização do Catalisador..... | 56 |
| 4.5 | Avaliação da Degradação de Surfactante na Amostra Real..... | 58 |
| 4.6 | Determinação do Íon Sulfato por Cromatografia Iônica na Amostra Real..... | 62 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 64 |
| 6. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 65 |
| 7. | REFERÊNCIAS | 66 |
| 8. | ANEXOS..... | 69 |
| 8.1. | Anexo I: Isotermas BET dos Catalisadores Sintetizados..... | 69 |

| | |
|---|----|
| 8.2. Anexo II: Tabelas de Resultados Experimentais da Fotocatálise Heterogênea com os Catalisadores Sintetizados..... | 71 |
| 8.3. Anexo III: Análise da Validade do Modelo..... | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Representação esquemática um processo fotoquímico, onde, BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução; e^- : Elétron; h^+ : Lacuna; $h\nu$: Radiação (UV); D: Substrato Orgânico; D^- : Espécie Reduzida, D^+ : Espécie Oxidada. 17
- Figura 2: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica. 20
- Figura 3: Desidratação da superfície da sílica, com formação de ligação de siloxano. 21
- Figura 4: Tipos de Isotermas de adsorção, que relacionam quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa. 24
- Figura 5: Esquema do sistema utilizado no preparo do catalisador à base de sílica. 28
- Figura 6: Esquema do Reator de Bancada utilizado nos ensaios de Foto-oxidação. 32
- Figura 7: Espectro de RBS do catalisador preparado pelo método de impregnação com tetracloreto de titânio e posterior calcinação a 450°C. A flecha indica o degrau de localização do silício e do titânio. 38
- Figura 8: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus concentração do catalisador ($g L^{-1}$) para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = 0,5 $g L^{-1}$ e Nível Alto = 1,0 $g L^{-1}$. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 $mg L^{-1}$. 43
- Figura 9: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus pH da solução para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = 3,0 e Nível Alto = 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 $mg L^{-1}$. 45
- Figura 10: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus tempo de exposição à radiação UV para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = 15,0 min e Nível Alto = 30,0 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 $mg L^{-1}$. 46

Figura 11: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado pelo método “*grafting*”, versus pH da solução para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 3,0 e Nível Alto = 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹. 49

Figura 12: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por “*grafting*”, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,5 g L⁻¹ e 15 min e Nível Alto = 1,0 g L⁻¹ e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹. 50

Figura 13: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,05 g L⁻¹ e 15 min e Nível Alto = 0,3 g L⁻¹ e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹. 52

Figura 14: Representação da interação entre pH da solução de LAS e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 3,0 e 15 min e Nível Alto = 8,0 e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹. 53

Figura 15: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o pH na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,05 g L⁻¹ e 3,0 e Nível Alto = 0,3 g L⁻¹ e 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹. 54

Figura 16: Avaliação do primeiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação onde se utilizou 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 8,0. 55

Figura 17: Avaliação do segundo teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação, onde se utilizou 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 8,0 56

Figura 18: Avaliação do terceiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação, onde se utilizou 0,3 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 3,0. 57

Figura 19: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T1 = pré-tratamento realizado por floculação/coagulação; T2 = após T1 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea Condição 1 da Tabela IX. 58

Figura 20: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T1 = pré-tratamento realizado por floculação/coagulação; T2 = após T1 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea Condição 2 da Tabela IX. 58

Figura 21: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T3 = pré-tratamento realizado por adsorção/floculação/coagulação; T4 = após T3 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea, condição 1 da Tabela IX. 59

Figura 22: Representação gráfica dos testes de reutilização do catalisador sintetizado por impregnação na amostra real após pré-tratamento por coagulação/floculação, utilizando a Condição 1 da Tabela IX para o tratamento com fotocatalise heterogênea. 60

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela I: Padrões de emissão de efluentes exigidos pela FEPAM (Licença de Operação no 1418/99-DL). | 4 |
| Tabela II: Alguns trabalhos de importância histórica que abordam o tema tratamento e reciclagem de efluentes de lavanderia. | 7 |
| Tabela III: Algumas classes de compostos orgânicos que são adsorvidas por carvão ativado. | 11 |
| Tabela IV: Potencial de oxidação de agentes oxidantes | 14 |
| Tabela V: Vantagens e desvantagens dos sistemas heterogêneos e homogêneos | 19 |
| Tabela VI: Valores das variáveis controláveis utilizadas nos ensaios de degradação de LAS. | 31 |
| Tabela VII: Concentrações otimizadas dos compostos químicos utilizados no tratamento do efluente da lavanderia industrial | 35 |
| Tabela VIII: Condições utilizadas para o tratamento do efluente por foto-catálise heterogênea utilizando o catalisador preparado por impregnação. | 36 |
| Tabela IX: Procedimento utilizado para verificar a reutilização do catalisador, sintetizado pelo método de impregnação, em amostras reais. | 36 |
| Tabela X: Percentual de teor de titânio sobre a sílica (Ti/SiO ₂) obtido por RBS. | 39 |
| Tabela XI: Propriedades texturiais dos catalisadores sintetizados pelos métodos de impregnação e grafting. | 40 |
| Tabela XII: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função da concentração do catalisador (g L ⁻¹) | 44 |
| Tabela XIII: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função do pH da solução de LAS. | 45 |
| Tabela XIV: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função do tempo de exposição à radiação UV (min). | 47 |
| Tabela XV: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradada em função do lote de catalisador | 47 |

| | |
|--|----|
| Tabela XVI: Resultados da análise regressão linear múltipla considerando a percentagem de LAS degradado em função da concentração do catalisador (g L^{-1}), pH da solução de LAS e do tempo de exposição à radiação UV (min). | 48 |
| Tabela XVII: Resultados da análise regressão linear múltipla considerando a percentagem de LAS degradado em função do pH da solução de LAS e da interação entre o tempo de exposição à radiação UV (min) e a concentração do catalisador (g L^{-1}) sintetizado pelo método “ <i>grafting</i> ”. | 50 |
| Tabela XVIII: Resultados da análise regressão linear múltipla da variável resposta (VR), percentagem de LAS degradado, em função das interações entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV; pH da solução de LAS e o tempo de exposição à radiação UV; concentração de catalisador e o pH. | 52 |
| Tabela XIX: Resultados da determinação de sulfato por cromatografia iônica. | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------------|--|
| FEPAM | Fundação de Proteção Ambiental |
| SiO ₂ | Sílica |
| TiO ₂ | Dióxido de Titânio |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| POA | Processo Oxidativo Avançado |
| BV | Banda de Valência |
| BC | Banda de Condução |
| h ν | Radiação Ultravioleta (UV) |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogênio |
| LAS | Acido Dodecilbenzeno Sulfônico |
| RBS | Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford |
| BET | Isoterma de Brunauer – Emmett - Teller |
| P/P _o | Pressão Relativa |
| CNTP | Condições Normais de Temperatura e Pressão |
| TEOS | Tetraetilortossilicato |
| TiCl ₄ | Tetracloroeto de Titânio |
| VR | Variável Resposta |

RESUMO

O crescimento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais, contribuem significativamente para a geração de efluentes. Dentro das diversas áreas das atividades industriais podem-se destacar as lavanderias industriais que geram volumes significativos de efluentes os quais contêm grande diversidade de compostos. Entre estes, destacam-se os surfactantes que tendem a diminuir a tensão superficial e aumentar a carga orgânica do efluente. Neste trabalho propõe-se uma forma alternativa de degradação de surfactante através da fotocatalise heterogênea, que envolve a ativação de um semicondutor inorgânico em suspensão (Ex.: TiO_2) por luz solar ou artificial. O catalisador utilizado foi sintetizado através de dois métodos, impregnação e “*grafting*”, que consiste na imobilização do óxido em um suporte (que neste caso é a sílica). Os ensaios de degradação foram realizados com base em um planejamento experimental fatorial, 2^{3-1} , onde se estudaram a influência das variáveis independentes (pH, tempo de exposição à radiação UV e concentração do catalisador) na variável resposta percentagem de degradação do ácido dodecilbenzeno sulfonato de sódio, LAS. Os resultados obtidos foram estudados utilizando a ferramenta de análise estatística denominada de análise de regressão linear múltipla, que visa determinar quais variáveis são significativas para o sistema. De acordo com os resultados as variáveis avaliadas (pH, tempo de exposição a radiação UV e concentração de catalisador) são significativas, ou seja, o percentual de degradação de LAS varia quando estas são alteradas. A faixa de pH estudado foi de 3,0 – 8,0, o tempo de exposição a radiação UV foi de 15 – 30 minutos e a concentração de catalisador foi de 0,05 – 1,0 g L^{-1} . Em pH menor faz-se necessário menor concentração de catalisador e menor tempo de exposição a radiação UV para maior percentagem de degradação. No entanto, variações em torno disso são possíveis a fim de otimizar o processo.

ABSTRACT

The population growth followed by an increase in industrial activities have significantly contributed to effluents generation. Among the different industrial activities industrial laundries can be pointed out by generating huge amounts of effluents containing a great diversity of compounds. Among those compounds surfactants must be considered by their capacity of lowering surface tension and increasing the effluent organic charge. The present work proposes an alternative form of surfactant degradation through homogeneous photocatalysis involving activation of an inorganic semiconductor in suspension (e.g. TiO_2) by solar or artificial light. The employed catalyst was synthesised by two different methods: impregnation and grafting, consisting in the immobilisation of the oxide on a support (in this case, silica). Degradation assays were carried out bases on a factorial experimental planning 2^{3-1} , where the influence of independent variables (pH, UV exposure time and catalyst concentration) on the percent degradation of sodium dodecylbenzenesulphonate response variable was studied. The obtained data was treated by multiple linear fitting aiming to determine the system significant variables. According to the results, the variables considered (pH, exposition time to UV radiation, and amount of catalyst) are significant, that means the LAS degradation percent varies when this are changed. The pH was in the range of 3,0 – 8,0, the exposition time range to UV radiation was 15 – 30 minutes and the amount of catalyst was 0,05 – 1,0 g L⁻¹. It was observed that in low pH value, less amount of catalyst and minor exposition time was necessary to high degradation. This relation is not fixed and variations are possible in order to obtain the maximum degradation percent, for LAS contend.

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornam-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Tais processos industriais utilizam, em muitos casos, grande volume de água contribuindo significativamente com a geração de efluentes. Dentro deste contexto, uma importante parcela dos processos de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, mineradoras, têxteis, papelarias e também se pode citar como exemplo, as lavanderias comerciais, que é o tema deste trabalho.

Embora exista a preocupação universal de evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes, visto que, ao longo de décadas a atividade industrial vem produzindo rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao ambiente. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos de água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para grandes volumes de efluentes líquidos produzidos.

A lavagem de roupas de forma comercial em empresas de pequeno e médio porte são comuns nos dias atuais. O processo de lavagem, bem como outros procedimentos comuns no ramo (desbotamento, amaciamento e tingimento), acarretam a contaminação das águas que devem ser tratadas antes de serem lançadas na rede pluvial das cidades. Os efluentes resultam em volumes significativos, os quais contêm uma diversidade de contaminantes e produtos empregados nos processo de lavagem, citando-se dentre eles os tensoativos, amaciantes, alvejantes, tinturas e fibras de tecidos. Desta forma, os efluentes apresentam carga orgânica, coloração, baixa tensão superficial e significativo volume de sólidos suspensos [1, 2].

Poucas empresas deste ramo preocupam-se em descartar os efluentes dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pelos órgãos competentes [2]. As poucas que o fazem, utilizam processos simplificados como coagulação/floculação, que promovem apenas uma transferência de fase dos poluentes e não a destruição

dos contaminantes. Entretanto a crescente fiscalização, pelos órgãos de controle ambiental, tem exigido destas empresas a solução dos impactos ambientais decorrentes de tais processos.

Genericamente, os detergentes sintéticos, ou surfactante; destacam-se como principais poluentes em efluentes de lavanderias. Dentre os detergentes aniônicos, destaca-se o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, LAS, que é muito utilizado principalmente para o uso doméstico, por ser biodegradável. No entanto, segundo Braile e Cavalcante (1993) [1], não existe detergente 100% biodegradável num ambiente natural e alguns fatores importantes também podem alterar a velocidade de biodegradação dos detergentes como: tamanho da cadeia molecular; pH e temperatura.

A presença de surfactantes nos efluentes e nos corpos receptores provoca alteração na biodiversidade envolvida com a biodegradação. A propagação excessiva de algas nos ambientes aquáticos também é decorrente da presença de fosfato resultante da degradação destes compostos. Portanto, busca-se minimizar os efeitos causados por estes poluentes, dando-se ênfase ao desenvolvimento de técnicas de avaliação e identificação dos mesmos, além do desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes.

Devido às considerações acima discutidas este trabalho tem por finalidade estudar uma forma de tratamento terciário e alternativo para degradação de surfactantes em efluentes de lavanderia, através da fotocatalise heterogênea. Esse processo de tratamento de efluentes tem sido amplamente estudado nas últimas décadas. Seu princípio envolve a ativação de um semicondutor inorgânico em suspensão (Ex.: TiO_2) por luz solar ou artificial, podendo ocorrer a total destruição ou mineralização da matéria orgânica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é propor um processo de tratamento de efluente de lavanderia industrial para degradação de surfactantes por fotocatalise heterogênea utilizando catalisadores a base de dióxido de titânio sintetizado em laboratório.

1.1.2 Objetivos Específicos

A. Implementar metodologia para quantificação de surfactantes, como o LAS, em amostras aquosas (solução padrão e amostra real – efluente de lavanderia tratado e não tratado);

B. Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de titânio suportado em sílica para utilização na fotocatalise heterogênea através dos métodos "*grafting*" e impregnação;

C. Estudar a degradação do LAS em sistemas sintéticos por fotocatalise heterogênea em reator de bancada levando em consideração as seguintes variáveis: pH, tempo de exposição à radiação UV e concentração do catalisador e método de preparo deste último;

D. Determinar as variáveis significativas nos ensaios de bancada utilizando solução padrão de LAS;

E. Realizar experimentos de reutilização dos catalisadores sintetizados;

F. Comparar os resultados obtidos para amostra real, em termos de concentração de LAS para os processos de tratamento clássicos e o processo proposto (fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio);

G. Realizar experimentos de reutilização dos catalisadores sintetizados tanto em solução padrão de LAS como no efluente real;

H. Determinação de sulfato por cromatografia iônica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica traz informações da literatura sobre a geração de águas residuais na lavagem de roupas e como pode ser realizado o tratamento deste tipo de efluente. Considerando o enfoque do trabalho na aplicação de processos de tratamento físico-químicos, também serão detalhados os fundamentos dos processos de coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado, reação de Fenton e fotocatalise heterogênea que é a utilização de compostos à base de sílica e dióxido de titânio ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) associado à radiação ultravioleta. A utilização destes tratamentos tem como principal objetivo atingir os parâmetros de lançamento de efluentes nos corpos hídricos determinados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) para lavanderia industriais, cujos padrões estão estabelecidos pela Portaria número 05/89 - SSMA. Alguns desses parâmetros encontram-se listados na Tabela I.

Tabela I: Padrões de emissão de efluentes exigidos pela Portaria número 05/89 - SSMA.

| Parâmetro | Valor Máximo de Emissão |
|------------------------------------|---|
| Temperatura | Inferior a 40°C |
| Sólidos Sedimentáveis | Inferior a 1 mL L ⁻¹ (no Cone de Imhoff) |
| pH | Entre 6,0 e 8,5 |
| DBO ₅ ^{20°C} * | Inferior a 200 mg L ⁻¹ |
| DQO** | Inferior a 450 mg L ⁻¹ |
| Sólidos Suspensos | Até 200 mg L ⁻¹ |
| Surfactantes | Até 2,0 mg L ⁻¹ |

*DBO₅^{20°C} - Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DQO - Demanda Química de Oxigênio

2.1. GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES EM LAVANDERIAS INDUSTRIAIS

A lavagem de roupas de forma comercial em empresas de pequeno e médio porte é comum nos dias atuais, sendo este um importante setor de serviços. Estima-se que 10% de toda a água consumida no meio urbano destina-se a operações de lavagem de roupas, o que torna importante o estudo deste tipo de efluente.

As máquinas de lavar roupas empregadas nas lavanderias comerciais são de formato cilíndrico e montadas horizontalmente. As roupas que vão ser lavadas são colocadas dentro de um cilindro com água, sabão e outras substâncias de lavagem. A rotação do equipamento produz a agitação necessária para libertar ou dissolver a sujeira dos tecidos. O método é comumente conhecido como “método de várias águas de sabão”. Esse método exige uma determinada carga de roupas na máquina, uma série de ensaboaduras e enxágües bem como outras operações, tais como alvejamento e aplicação de sal e anil. Segundo Braille e Cavalcanti [1], o consumo total de água usando-se esse método é de 32 litros por kg de roupa.

Existem vários fatores que afetam o consumo de sabões e de outros agentes para a lavagem. Os mais importantes são [1]:

- A relação entre o volume ocupado pelas cargas e o volume total nas máquinas de lavar, resultando em várias taxas de diluição e, conseqüentemente, de despejo;
- O bicarbonato contido na água de lavagem que modifica a composição dos despejos, uma vez que a utilização de águas altamente bicarbonatadas aumentam o emprego de álcalis;
- As características e as concentrações das substâncias empregadas para lavagem, além dos sabões e álcalis (sais, amidos, detergentes sintéticos, etc.).

Dependendo da natureza da empresa, a lavagem pode ser para roupas domésticas e/ou industriais. A lavagem industrial pode ser efetuada sobre roupas novas ou usadas. Sobre a roupa nova, operações de desengomagem, desbotamento e destruição parcial dos tecidos são comuns. Esses processos variam com a tendência da moda. Sobre roupas usadas, o processo se assimila muito com a lavagem doméstica. Entretanto, em uniformes industriais, cujo tecido é mais resistente e possui contaminantes mais agressivos, os reagentes empregados muitas vezes são diferenciados. Algumas lavanderias realizam também o tingimento de roupas, liberando em seus efluentes corantes orgânicos (anilinas) de difícil tratabilidade [3].

Os despejos das lavanderias contêm sujeiras removidas das roupas e substâncias adicionadas na lavagem. O sabão e outros detergentes presentes na

água produzem uma suspensão relativamente estável contendo resíduos de sujeira e fibras de tecidos. É comum, depois de prolongada estagnação do efluente, que se processe considerável decomposição por bactérias, ocasionando mau cheiro. Segundo Braille e Cavalcanti [1] a composição típica dos despejos das lavanderias é a seguinte:

- pH – 9,0 a 9,3;
- Alcalinidade – 60 a 250 mg L⁻¹ CaCO₃;
- Sólidos totais – 800 a 1200 mg L⁻¹;
- DBO₅ a 20^oC - 400 a 500 mg L⁻¹.

Quando os despejos de lavanderias são tratados, geralmente emprega-se o tratamento físico-químico (coagulação-floculação com sulfato de alumínio) seguido por sedimentação e filtração. A complementação do processo ocorre através de um estágio de polimento pela adsorção em carvão ativado ou processos biológicos. O uso de carvão ativado no tratamento de efluentes da indústria têxtil já foi bastante estudado, porém o consumo deste é muito alto [4, 5, 6]. Outra possibilidade é a adoção de lagoas de estabilização ou outros processos biológicos para remoção da matéria orgânica. Porém, essa alternativa somente é válida em empresas que possuam área disponível para a construção de lagoas de estabilização, não sendo o caso das maiorias das lavanderias.

Alternativas promissoras para o tratamento de efluentes de lavanderias estão nos processos oxidativos avançados, também chamados de POA's. Em especial nos que agregam a reação de Fenton, pois o processo permite, ao mesmo tempo, a degradação/mineralização de compostos orgânicos solúveis pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) bem como a remoção dos sólidos suspensos pela precipitação do ferro residual [7, 8, 9, 10].

Outro processo oxidativo avançado de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada "*bandgap*". Com o elétron promovido para a banda BC e com a lacuna (h⁺) gerada na banda BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações

químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais. O dióxido de titânio atua como semicondutor que auxilia na degradação da matéria orgânica podendo oxidá-la até CO₂ e H₂O [11].

A Tabela II traz exemplos de alguns trabalhos da literatura que abordam o tratamento e a reciclagem de efluentes de lavanderia.

Tabela II: Alguns trabalhos de importância histórica que abordam o tema tratamento e reciclagem de efluentes de lavanderia.

| Processo | Objetivo | Referência |
|--|---|--|
| Coagulação/Floculação | Avaliar a possibilidade de reciclar os efluentes das operações de lavagem dos uniformes militares | Wollner (1954) [12] |
| Coagulação/Floculação/Biológico | Remoção de surfactantes | Cavalcanti (1993) [1] |
| Reação de Fenton | Degradação/mineralização dos compostos orgânicos solúveis pelo radical hidroxila | Bigda (1995) [7] Bolton (1996) [8] |
| Coagulação/Floculação/Biofiltro Aerado | Caracterização e tratamento de efluentes líquidos produzidos por lavanderias industriais | Gonçalves (1996) [13] |
| Coagulação/Floculação/Adsorção | Remoção de compostos orgânicos solúveis dos efluentes | Matsuo (1999) [14] Jean (2005) [15] |
| Coagulação/Filtração em Areia | Reutilização da água em processos de estonagem | LIMA (2005) [16] |

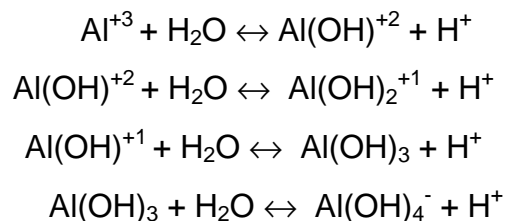
2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

A coagulação/floculação é um processo físico-químico que faz com que as partículas coloidais sejam agregadas, provocando a aglomeração das impurezas suspensas, facilitando a sua remoção [17].

A coagulação e floculação são sensíveis a diversas variáveis, por exemplo, à natureza das substâncias produtoras da turbidez e da cor, do tipo e dosagem do coagulante, do pH da água entre outros. Das diversas variáveis que podem ser controladas, o ajuste do pH é o mais importante. Geralmente, o tipo de coagulante e

auxiliar de coagulação a serem utilizados são definidos em laboratório, considerando a qualidade final da água e particularidades de cada situação. Evidentemente, as dosagens dessas substâncias podem ser reguladas para atender as mudanças na qualidade da água bruta. Também a floculação mecânica pode ser ajustada, variando-se a velocidade das pás dos floculadores. Os testes de coagulação/floculação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento.

O sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, é o reagente mais utilizado entre os coagulantes, sendo que, a hidrólise do íon de alumínio em solução é complexa. A coagulação com alumínio é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 5,5 - 8,0. De acordo com a literatura as reações de hidrólise do alumínio são [17]:



A adição de sais de alumínio diminui significativamente o pH do meio, necessitando de posterior ajuste ao meio neutro. Os agentes reguladores de pH mais empregados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.

Polímeros floculantes também são utilizados nestes processos; geralmente, são macromoléculas orgânicas de cadeias longas que contém, ou não, grupos ionizados. São classificados de acordo com a natureza química em naturais ou sintéticos. Podem ser catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa), não iônicos (sem carga) ou anfotéricos (carga positiva e negativa).

Os polímeros de alto peso molecular causam a floculação por meio de um mecanismo eletrostático e/ou de formação de pontes poliméricas. Essas pontes devem ser de tal amplitude que possam superar a distância nas quais as forças de repulsão entre as partículas atuam [18].

As partículas geralmente são carregadas negativamente. Em alguns casos, polímeros aniônicos são eficientes para flocular partículas negativas, apesar da

carga de mesmo sinal. Grande parte dos flocculantes aniônicos sintéticos são baseadas em poliacrilamidas que se hidrolisam convertendo os grupos amida em grupos de ácido acrílico que, em pH neutro, são ionizados formando grupos carboxilados durante a fabricação. A presença de cátions bivalentes em solução afeta a adsorção de polímeros aniônicos em sólidos de mesma carga. Isso se deve a compressão da dupla camada elétrica das partículas, diminuindo a força de repulsão entre as partículas e os polímeros. Outra explicação é a formação de complexos entre os cátions bivalentes e os grupos carboxila do ácido poliacrílico na interface partícula/solução [19, 20].

Quando as partículas e os polímeros apresentam cargas opostas, surge a possibilidade de desestabilização por redução da carga da partícula. A ação dos flocculantes catiônicos pode ser explicada em termos de sua forte adsorção em partículas negativas e a consequente redução da repulsão da dupla camada, permitindo que a agregação ocorra [21].

Após a coagulação/floculação é necessária a separação das partículas agregadas do meio líquido. A sedimentação, ou decantação, é o processo de separação sólido-líquido geralmente empregado nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais [22]. Pode ser utilizado na clarificação ou espessamento [20]. Na clarificação, o objetivo é remover do fluido os sólidos presentes. No espessamento, procura-se o deságüe dos sólidos. Em certas situações, ambos objetivos devem ser alcançados.

O efeito das condições hidrodinâmicas é outro fator relevante na desestabilização de sistemas coloidais através de eletrólitos hidrolisáveis e/ou polímeros. Geralmente, após a adição do agente que promoverá a desestabilização de um sistema, segue uma etapa de mistura rápida e uma etapa de agitação lenta [23].

A mistura rápida é responsável pela difusão dos reagentes e pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas. Originam-se os flocos primários que terão significativa influência sobre a cinética dos processos posteriores. Após o aparecimento dos flocos primários no estágio de mistura rápida, a etapa de agitação lenta permite a formação de flocos maiores.

O processo considerado primário de coagulação/floculação promove o aumento no tamanho da partícula e a velocidade de sedimentação proporcionando, apenas, a remoção de sólidos em suspensão.

2.3. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado, carvão ativo ou carbono ativado é uma forma amorfa de carbono especificamente tratada para aumentar significativamente as suas propriedades de adsorção, ou seja, sua área superficial. O carvão ativado pode ser fabricado a partir de um grande número de matérias-primas que incluem madeiras, casca de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, e outros. As partículas de carvão são altamente porosas, sendo constituídas por macroporos de diâmetros entre 500 a 10^5 Å; poros de tamanho intermediário ou mesoporos de diâmetros entre 20 a 500 Å e microporos com diâmetro entre 3,0 a 20 Å. O carvão ativado é fornecido em duas formas físicas, pulverizado ou granulado.

A adsorção pelo carvão ativado é decorrente de uma combinação de forças atuantes entre moléculas de adsorbato e a partícula, todas tendo sua origem nas interações eletromagnéticas do núcleo e dos elétrons. Ainda, podem ocorrer as interações eletrônicas entre sítios específicos da superfície e das moléculas absorvidas, que resultam em ligações químicas de alta energia, e as forças de reconhecimento molecular hidrofóbicas.

Outros fatores importantes para a adsorção são: o caráter hidrofóbico do soluto e a afinidade do soluto pelo sólido. Quanto maior a afinidade do soluto pelo solvente, ou seja, maior o grau de solubilidade, menor a probabilidade do soluto se mover em direção a interface para ser adsorvido, tendo este sistema uma baixa capacidade de adsorção. Por outro lado, um soluto que apresente afinidade pelo sólido sorvente e que não seja afim do solvente será facilmente adsorvido [19].

A técnica do carvão ativado é muito utilizada para a remoção de contaminantes de correntes líquidas ou gasosas, sendo geralmente empregadas na remoção de compostos orgânicos em uma etapa de remediação após o tratamento biológico. O processo é considerado não específico, sendo, por este motivo,

utilizado em tratamentos de amplo espectro. Algumas das classes de compostos orgânicos que podem ser absorvidas por carvão ativado são apresentadas na Tabela III.

Tabela III: Algumas classes de compostos orgânicos que são adsorvidas por carvão ativado [24].

| Classes de Compostos | Compostos |
|--------------------------------|---|
| Solventes Aromáticos | Benzeno, Tolueno, Xileno |
| Aromáticos Polinucleares | Naftaleno, Bifenilas |
| Aromáticos Clorados | Clorobenzeno, Aldrin, Endrin |
| Fenóis | Fenol, Cresol, Resorcinol |
| Surfactantes | Sulfonados de Alquil Benzeno |
| Corantes Orgânicos Solúveis | Azul de Metileno, Corantes Têxteis |
| Combustíveis | Gasolina, Querosene, Óleos |
| Solventes Clorados | Tetracloroeto de Carbono, Percloroetileno |
| Ácidos Alifáticos e Aromáticos | Ácidos Benzoicos |

2.4. PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente podendo transformar compostos orgânicos nocivos em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2), com custos relativamente baixos [11].

Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos nocivos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 , H_2O e nutrientes, o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre, nitrogênio e outros gases fermentativos participam como aceptores de elétrons (ex.: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) [11].

A principal aplicação deste tipo de processo está orientada para a remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento

biológico de efluentes industriais.

Os **processos aeróbios** fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda* é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica† não são eficientemente reduzidas. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), podem ser críticos [11].

O tratamento com lodo ativado é um dos sistemas biológicos de degradação de maior eficiência, sendo o mais empregado pela maioria das indústrias. Devido a sua versatilidade, este método é capaz de remediar uma ampla gama de compostos orgânicos poluentes. O processo consiste basicamente de um tanque de aeração, onde o efluente é adicionado e agitado na presença de microrganismos e ar, nesta etapa ocorre a oxidação da matéria orgânica do efluente. O sistema é dotado ainda de um tanque de sedimentação, no qual são sedimentados os flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração. Uma característica do sistema de lodos ativados é a recirculação de grande proporção de biomassa, fazendo com que boa parte dos microrganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos e reduz o tempo de retenção do efluente. Infelizmente, este tipo de processo apresenta os inconvenientes de ser susceptível à composição do efluente (cargas de choque); requer um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes; produz grande volume de lodo e ainda necessita de uma grande área territorial para instalação. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microrganismos, principalmente organoclorados sintéticos e nitroaromáticos, ficando adsorvidos nos flocos de lodo, o que gera um

* Efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, após a exposição de um organismo a única dose da substância poluente ou depois de múltiplas doses em até 24 horas.

† Efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida.

novo problema relacionado à disposição final desta biomassa contaminada (ela acaba atuando apenas como um agente transferidor de fase dos poluentes) [25].

Os **processos anaeróbios** ocorrem apenas na ausência de oxigênio dissolvido, mas dependendo do tipo de aceitador de elétrons que possui no meio, pode-se estar em presença de diferentes processos de degradação anaeróbia. Exemplos de aceitadores possíveis: nitrato, sulfato, Fe^{3+} , CO_2 . Em cada caso o potencial redox no meio é diferente. Se o aceitador final de elétrons for o CO_2 , obtêm-se metano como produto final e o processo é considerado metanogênico. Esta reação só ocorre quando o potencial redox no meio é muito baixo (< -300 mV). As vantagens do processo anaeróbio, além de não necessitar de oxigênio, são relevantes quanto se atenta ao fato de que grande parte da matéria orgânica degradada é convertida em metano, cuja propriedade calorífica é apreciável e a produção de lodo biológico (massa celular) é bem inferior ao lodo produzido na aerobiose. Porém este tipo de processo tem como principal desvantagem a geração de odor provenientes dos gases obtidos com a decomposição da matéria orgânica.

A mais moderna tendência relacionada com o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência. No entanto, é importante salientar que o sistema não permite uma eficiente degradação de compostos de alta massa molar.

2.5. A REAÇÃO DE FENTON

Dentre os processos alternativos de oxidação o Processo Fenton têm atraído grande interesse da comunidade científica devido à sua eficiência em oxidar compostos orgânicos complexos a moléculas simples, que podem ser facilmente biodegradáveis, ou até mesmo resultando na total mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono e água. Esse processo é baseado na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente oxidante e não seletiva capaz de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos [26].

A Tabela IV mostra o potencial de oxidação de alguns oxidantes onde pode ser observado que o radical hidroxila apresenta poder oxidante superior em relação aos demais compostos [27], com exceção do flúor.

Tabela IV: Potencial de oxidação de agentes oxidantes [27].

| Espécie | Potencial de Oxidação (V) |
|--------------------------|---------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxila | 2,80 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Ácido hipobromoso | 1,59 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,49 |
| Bromo | 1,09 |
| Iodo | 0,54 |

Muitos metais têm propriedades especiais de transferência de oxigênio que podem melhorar a utilização do peróxido de hidrogênio. O mais comum é o ferro, que quando usado de maneira correta, resulta na geração de radicais hidroxila altamente reativos.

Um dos mecanismos mais aceitos para a Reação que ocorre no Processo FENTON, é dado a seguir:



Neste sistema faz-se necessário:

- Ajuste do pH do efluente para valores entre 3-5;
- Adição do ferro catalisador por meio de uma solução de FeSO_4 ;
- Adição lenta de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A reação de Fenton geralmente está limitada pela geração do radical ($\bullet\text{OH}$) e também pelo efluente específico a ser tratado. A reação de Fenton também é muito efetiva como um pré-tratamento, quando a DQO é superior a 500 mg L^{-1} .

Alguns autores sugerem que a reação de Fenton integrada à radiação ultravioleta traz alguns benefícios relacionados ao menor consumo de reagente. O

peróxido de hidrogênio, utilizado no processo de Fenton, absorve radiação com comprimentos de onda menores que 250 nm, ou seja, radiação ultravioleta. Dessa forma, é possível aumentar a eficiência da oxidação convertendo uma molécula de H_2O_2 em dois radicais ($\bullet OH$) [28].

Entretanto, apesar de bastante discutida na literatura científica, a aplicação prática da Reação de Fenton na indústria, pelo menos do Rio Grande do Sul, é reduzida. Além do pouco conhecimento sobre este processo, uma das principais restrições está vinculada ao consumo e preço do peróxido de oxigênio, um reagente considerado ainda bastante caro para aplicação no tratamento de efluentes industriais.

Outro aspecto a ser considerado é o parâmetro toxicológico. Concentrações residuais dos agentes oxidantes que, segundo estudos recentes [15], apresentam um efeito tóxico para o microcrustáceo *Daphnia similis* e para o peixe *Pimephales promelas*, demonstrando que não seria aconselhável lançar o efluente tratado por este processo diretamente no corpo receptor.

2.6. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química [29]. Em 1972, Fujishima e Honda [30] descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis [31] onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

Uma grande variedade de contaminantes é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva a total mineralização dos poluentes gerando CO₂ e H₂O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos que podem sofrer a foto degradação.

- **Hidrocarbonetos**: heptano, tolueno, benzeno, compostos alifáticos e aromáticos etc.;
- **Pesticidas**: atrazina, metalachor, Isoproturon, Aldrin, etc.;
- **Surfactantes**: linear alquilbenzeno sulfonato (LAS); dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS);
- **Corantes**: azul de metileno, índigo e índigo carmim, laranja 4, etc.

Na literatura existem vários trabalhos que utilizam a fotocatalise heterogênea com TiO₂ para degradação de compostos orgânicos alguns são descritos a seguir.

Gonçalves, *et. al.*, 2005, estudaram a degradação do corante *orange 4* utilizando fotocatalise com o catalisador TiO₂ comercial. Foram realizados estudos cinéticos e a influência das variáveis pH, tempo de exposição à radiação UV e diferença entre marcas do catalisador comercial utilizando um lâmpada de média pressão de mercúrio em um reator comercial e luz solar em um frasco de Pyrex. Os autores concluíram que a fotocatalise heterogênea usando radiação UV mostrou-se adequada para a degradação do corante *orange 4* [32].

Lakshmi, *et. al.*, 1995, usaram o TiO₂ comercial para estudar a degradação fotocatalítica do azul de metileno em suspensão aquosa usando lâmpada de média pressão de mercúrio. Tal estudo foi realizado verificando a influência da concentração do corante, da quantidade do TiO₂ e do pH [33].

Parra, *et al.*, 2004, estudaram a degradação da atrazina por fotocatalise heterogênea usando TiO₂, comercial, em suspensão e suportado em anéis de vidro. A atrazina é um herbicida que pode levar dias ou até mesmo anos para se degradar dependendo das condições climáticas. Foi utilizada como fonte de radiação uma lâmpada de média pressão de mercúrio e um simulador de luz solar em potencias distintas (50 e 90 mW cm⁻²) num frasco de Pyrex. Foram avaliados neste trabalho o efeito da concentração de TiO₂, o pH e a intensidade de radiação [34].

Zhang, *et. al.*, 2003, estudaram a foto degradação do dodecilbenzeno sulfonato de sódio, (DBS), com TiO₂ comercial e radiação solar. Eles verificaram que a foto

degradação do surfactante depende da concentração de TiO_2 , do pH e de um agente oxidante [35].

O **princípio da fotocatalise heterogênea** envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas denominada de "*bandgap*" (Figura 1). A absorção de fótons com energia superior à energia de "*bandgap*" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequêntemente oxidar o contaminante orgânico. Paralelamente, os e^- foto-gerados tem o poder dereducir o oxigênio dissolvido ao radial superoxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) permitindo a redução de alguns metais dissolvidos [28].

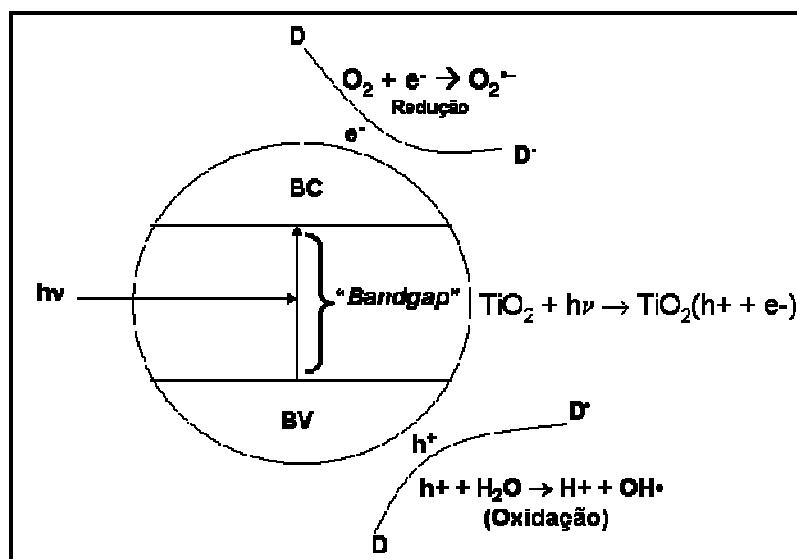


Figura 1: Representação esquemática um processo fotoquímico, onde, BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução; e^- : Elétron; h^+ : Lacuna; $h\nu$: Radiação (UV); D: Substrato Orgânico; D^- : Espécie Reduzida, D^\cdot : Espécie Oxidada.

Estas reações químicas podem levar a oxidação ou redução de matéria orgânica, que por sua vez podem estar em efluentes industriais, possibilitando, desta forma, um sistema eficiente a ser utilizado no tratamento de efluentes [11].

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido às várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados como catalisador na fotodegradação de compostos orgânicos. Entretanto, muitos outros semicondutores como CdS, ZnO, WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz [11].

Alguns estudos práticos com o TiO_2 têm sido desenvolvidos, mas seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a conseqüente formação dos pares h^+_{BV} e e^-_{BC} , o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O_2 , H_2O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, “*trapping*” em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e-/h+ impedindo a recombinação. Acredita-se também que o O_2 é a principal espécie responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e levando-o à completa mineralização [11].

Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem alguns inconvenientes de ordem prática que tem dificultado sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala [28]. Dentre as quais se podem citar:

1. Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “*bandgap*” correspondente à região ultravioleta [28];

2. Dificuldade de separação dos foto catalisadores uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões [28].

2.7. COMPARAÇÃO ENTRE CATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA

Os sistemas catalíticos inicialmente desenvolvidos encontram-se classificados em dois grupos: os sistemas homogêneos e os sistemas heterogêneos. Nos sistemas catalíticos homogêneos, excetuando aqueles que implicam catalise ácida, um complexo específico é introduzido no meio reacional, de modo que o processo se desenvolve na esfera de coordenação do complexo. A catálise heterogênea é de um processo multifásico, que utiliza, em geral, um catalisador sólido. Este grupo compreende sistemas a base de metais, em que o centro metálico possa trocar reversivelmente seu estado de oxidação [36]. Na Tabela V pode-se observar as principais vantagens e desvantagens, de acordo com as propriedades intrínsecas, dos sistemas heterogêneos e homogêneos.

Tabela V: Vantagens e desvantagens dos sistemas heterogêneos e homogêneos.

| | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------------|---|---|
| Catalisador Heterogêneo | Facilidade de Separação Estabilidade Térmica Alta Facilidade de Regeneração | Heterogeneidade dos Sítios Seletividade Baixa |
| Catalisador Homogêneo | Homogeneidade Melhor Reprodutibilidade Mais Eficaz | Dificuldade de Separação Baixa Regeneração Estabilidade Térmica Baixa |

No sistema heterogêneo, apenas a superfície do catalisador participa eficazmente na reação, enquanto no sistema homogêneo, cada ponto metálico é potencialmente ativo. Em outras palavras, um catalisador homogêneo é mais eficaz. Além disso, tais sistemas são totalmente reprodutíveis, pois os precursores possuem uma estequiometria e uma estrutura definida. Por outro lado, a estrutura dos catalisadores heterogêneos está intrinsecamente ligada a seu método de preparação antes da utilização [36].

A maior desvantagem dos catalisadores homogêneos está ligada à separação do catalisador dos produtos, assim como a sua regeneração. Em geral, é necessário recorrer a técnicas tais como a destilação ou a troca iônica, que por sua vez, implica no consumo de energia, ou até mesmo contaminação dos produtos. Por sua vez, no caso de relações com sistemas catalíticos heterogêneos, em batelada, uma filtração

simples é eficaz. Além disso, em processos contínuos, os produtos são automaticamente separados do catalisador. A utilização de catalisadores heterogêneos permite ainda eliminar problemas ligados à solubilidade do catalisador homogêneo. A ausência de limite de solubilidade permite o emprego de concentrações superiores de catalisador em reatores maiores, o que, por sua vez, traduz-se em redução dos custos de instalações industriais. Outra vantagem, do catalisador heterogêneo em relação ao homogêneo, é a estabilidade térmica, pois temperaturas muito altas podem ocasionar a degradação do catalisador homogêneo, enquanto que o catalisador heterogêneo possui, em muitos casos, etapas de calcinação em alta temperatura para sua ativação [36].

2.8. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS

A denominação catalisador suportado engloba vários métodos de preparação. O processo de imobilização permite uma variedade de estados de oxidação conduzindo à formação de partículas metálicas ou óxidos, dispersos. A imobilização de agregados metálicos conduz à transição de um estado molecular a um estado metálico mais reativo. A estrutura do agregado é mantida sob condições brandas. Tratamentos posteriores de calcinação e de redução geram óxidos e partículas metálicas suportadas.

Segundo o método de preparação, e por conseqüência, de acordo com suas propriedades existem várias classes de sílicas amorfas [37]. Na classe das sílicas, denominadas de micropartícula, destacam-se a sílica-gel e aerogel [38] devido sua importância comercial e suas aplicações como suporte para catalisadores e como agente seqüestrante de metais [39].

A superfície da sílica consiste em uma camada de grupos silanóis (Si-OH) com água fisicamente adsorvida. A maior parte da água desorve entre 120° e 225°C, sem afetar a presença de grupos silanóis, que se apresentam sob três formas distintas: (a) silanóis isolados, (b) silanóis geminais e (c) silanóis vicinais como representado na Figura 2 [40].

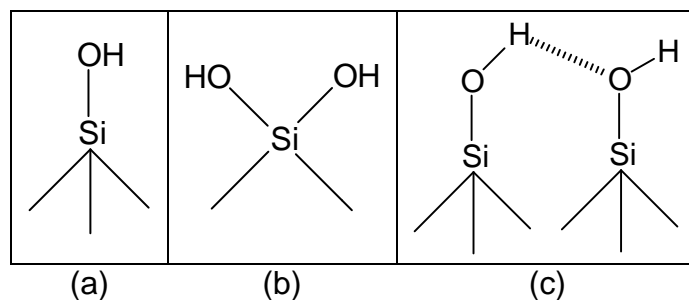


Figura 2: Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica.

Com o aumento da temperatura, os grupos silanois são progressivamente eliminados, conduzindo à formação de ligações de siloxano (Figura 3) [40].

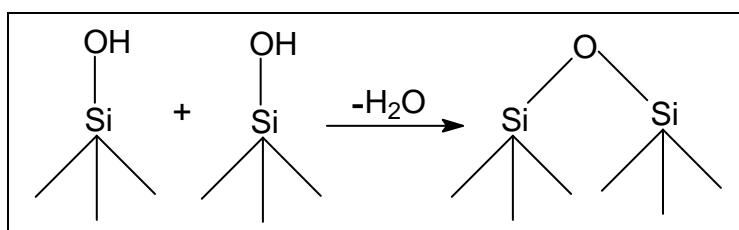


Figura 3: Desidratação da superfície da sílica, com formação de ligação de siloxano.

A sílica é um dos suportes preferidos para imobilização de compostos de coordenação, devido às suas características de grande área superficial, estabilidade térmica, além da presença de sítios de fixação bem definidos em sua superfície [41]. Assim o material funcionalizado apresenta as características físicas da sílica (suporte) enquanto que os reagentes (compostos de coordenação, organometálicos entre outros) imobilizados sobre sua superfície são responsáveis pelas propriedades químicas [42].

De acordo com as condições de preparação, vários métodos de fixação sobre o suporte foram desenvolvidos. Neste trabalho destacam-se o método da impregnação e o método “*grafting*”.

2.8.1. Fixação no Suporte por Impregnação

Na técnica de impregnação, como o próprio nome indica, um suporte pré-ativado é impregnado por uma solução contendo o complexo ou o sal metálico. O

reagente é assim transferido inicialmente do solvente à superfície externa do suporte difundido através dos poros, para finalmente depositar-se. A eliminação do solvente por evaporação concentra a solução de impregnação, levando a precipitação do complexo ou sal metálico. Em sistemas onde o precursor encontra-se fortemente adsorvido sobre o suporte, aconselha-se agitar a mistura durante a etapa de secagem, a fim de permitir uma distribuição homogênea sobre o suporte. Após a impregnação, o catalisador é seco e pode ser calcinado para produzir espécies de óxidos suportados sobre a sílica, por exemplo [36].

2.8.2. Fixação no Suporte por “*Grafting*”

O método “*grafting*”, ou enxerto, consiste na imobilização de grupos orgânicos ou de compostos de coordenação através da reação entre o hidrogênio (ácido de Brönsted) dos grupos silanóis (Si-OH) da sílica, com ligantes lábeis do reagente de interesse, tais como haletos, hidretos, ou alcóxidos. A estequiometria da reação depende da concentração de grupos funcionais na superfície do suporte, ou seja, da temperatura do pré-tratamento [40].

Cabe salientar que o processo “*grafting*” distingue-se do método de impregnação, por possuir etapas de lavagem em seu protocolo de preparação. As etapas de lavagem visam garantir que as moléculas imobilizadas sobre a superfície do suporte encontrem-se ligadas quimicamente à superfície, e não simplesmente depositadas. No processo de impregnação, geralmente a solução contendo o reagente é simplesmente colocada em contato com o suporte, e o solvente removido sob vácuo, de tal forma que todo o conteúdo do composto reagente encontra-se no produto final [40].

2.9. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As propriedades catalíticas de uma superfície são determinadas por sua composição e estrutura em escala atômica. Para isso faz-se necessária análise da superfície a fim de conhecer a exata distribuição do metal na superfície do catalisador. A escolha da técnica de caracterização do catalisador é importante e

dependerá de uma série de fatores como: natureza do catalisador, acessibilidade à instrumentação e facilidade de interpretação dos resultados. O número de técnicas de caracterização de sólidos e superfície é vasto. Como exemplo pode-se citar: espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), medida de área superficial e distribuição de poros pela isotérna de Brunauer-Emmett-Teller (BET), espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPF), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia em modo de reflexão difusa (DRIFTS) entre outras.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram caracterizados, por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros pela Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), descritas a seguir.

2.9.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Essa técnica consiste em incidir um feixe de partículas alfa com alta energia. As partículas alfa podem interagir com os átomos da superfície de diferentes formas: o feixe incidente pode chocar-se elasticamente com um átomo e retroespalhar; pode colidir com um átomo, refletir em outra direção, chocar com outro átomo e retroespalhar; ou podendo passar direto (probabilidade mínima), etc. Parte dos feixes retroespalhados é coletada por um detector de barreira de superfície (OBS), posicionados preferencialmente a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. O equipamento empregado no presente trabalho é dotado de dois detectores, posicionados 165° em relação ao feixe incidente, visando o aumento do número de contagens, melhorando a estatística do experimento [43, 44].

A energia das partículas retroespalhadas está relacionada à diferença de massa atômica (M) entre os constituintes da amostra. Cada patamar obtido no espectro corresponde a uma espécie atômica e é proporcional à quantidade das espécies na amostra. Além disso, para uma massa atômica (M_A), a profundidade do átomo na amostra traduz-se também no espectro de energia, ou seja, átomos no seio da amostra retroespalham as partículas “ α ”, que perdem energia ao atravessar a própria amostra em direção ao detector, atingindo-o com menor energia. Em outras palavras, essa técnica permite traçar o “perfil” em profundidade dos átomos constituintes da amostra.

A seção de choque de difusão elástica é função quadrática do produto das massas dos átomos $[(Z_1 \times Z_2)]^2$. Assim, essa técnica apresenta uma grande sensibilidade para elementos pesados, sendo portanto, indicada para a determinação de metais pesados dispersos em matrizes leves. Tem-se então, a possibilidade de uma análise elementar quantitativa direta sem a necessidade de digestão da amostra, nem utilização de padrões, uma vez que os resultados podem ser expressos em termos de razão atômica.

2.9.2. Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros

No estudo da textura de catalisadores faz-se o uso da adsorção física de gases. Adsorção física corresponde a um aumento da concentração na interface gás-sólido ou gás-líquido, sob influência de forças integradas de *van der Waals-London*. As curvas que relacionam a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio, em função da pressão parcial P/P_0 , a uma temperatura constante, denominam-se isotermas de adsorção, neste trabalho a determinação da área superficial e distribuição de poros foram realizadas utilizando a Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A quantidade de gás adsorvido é usualmente expressa como a massa de gás (em geral em gramas) ou o volume de gás reduzido nas CNTP. A maioria das isotermas que podem resultar da adsorção física podem ser agrupadas em cinco classes (Figura 4) [45].

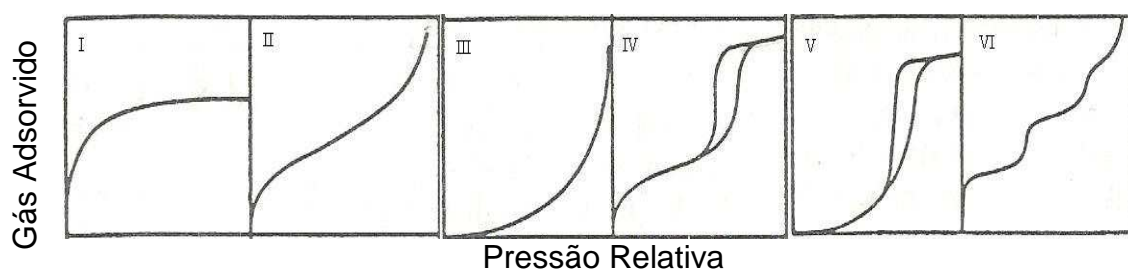


Figura 4: Tipos de Isotermas de adsorção, que relacionam quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa [45].

A isoterma I é típica da adsorção em microporos (zeólitas e carvão ativo). A isoterma II representa a fisorção de multicamadas sobre superfícies planas, válida para muitas substâncias não-porosas. Classe III e V caracterizam interações gás-

sólido fracas, como no caso de adsorção de água sobre ouro, e bromo sobre sílica. A isoterma **IV** é freqüentemente encontrada no estudo de catalisadores heterogêneos, sua forma é característica de adsorção em multicamadas, acompanhada da condensação capilar em mesoporos. Finalmente, a isoterma **VI** corresponde a adsorventes não-porosos, cuja superfície é energeticamente uniforme, como é o caso da adsorção de criptônio a -183°C sobre carvão ativo; tratado previamente a 2700°C [45].

A aplicação destas isotermas consiste na determinação das áreas superficiais e, na distribuição dos tamanhos de poros. Na prática, poucos gases adsorventes são eficientes para esta medida; o mais empregado é o nitrogênio no seu ponto de ebulição, em torno de -193°C .

A classificação dos poros individuais nos catalisadores heterogêneos e nas substâncias porosas varia enormemente, tanto em tamanho, como forma. Um parâmetro importante é o diâmetro de um poro cilíndrico e a largura entre as paredes, no caso de um poro em forma de fenda. Microporos possuem larguras entre 3,0 a 20 Å, mesoporos, entre 20 a 500 Å e macroporos, de 500 a cerca 10^5 Å.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES E SOLVENTES

Os solventes utilizados neste trabalho foram: acetona comercial (Proton Química, Indústria Brasileira); clorofórmio (Merck, Damstadt, Alemanha); acetona grau pesticida (OmniSolv®); hexano grau pesticida (Mallinckrodt, Nanograda® N.J., EUA); tolueno (Quimex, Indústria Brasileira); água obtida pelo sistema Milli-Q (purifications Parck, Quetin Yvelines Cedex- France).

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o ácido clorídrico (Merck, Damstadt, Alemanha), azul de metileno (Merck, Damstadt, Alemanha); hidróxido de sódio (Quimex, Indústria Brasileira); fosfato de sódio monobásico monohidratado (Synth, Indústria Brasileira); ácido dodecilbenzeno sulfônico, LAS – 90,0% (Proton Química, Indústria Brasileira); sulfato de sódio anidro (Merck, Damstadt, Alemanha) previamente tratado termicamente a 300°C por 12 horas; Sílica (PQ Corporation CS - 2371, EUA); tetracloroeto de titânio – $TiCl_4$ – densidade 1,73 g/mL (Merck, Damstadt, Alemanha); tetraetilortosilicato - TEOS - (Merck, Damstadt, Alemanha); sódio metálico, benzofenona (Merck, Damstadt, Alemanha); dióxido de titânio (Riedel de Haen – Seelze - Hannover); Carbonato de sódio (Merck, Damstadt, Alemanha); bicarbonato de sódio (Merck, Damstadt, Alemanha); sulfato de sódio (Merck, Damstadt, Alemanha).

3.2. EQUIPAMENTOS

Espectrofotômetro Ultra-Violeta Visível Shimadzu, modelo UV-1601PC.

Medidor de pH modelo TPH-2 Testa – Tecnologia Eletrônica, eletrodo Digimed.

Sistemas de purificação de água MilliQ ® (Millipore ®, São Paulo, Brasil), resistividade 18,2 MΩ.

Os dados da lâmpada usada nos ensaios de foto-oxidação são: potência 80 Watts; lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio, com emissão predominante

nos comprimentos de onda a partir de 360nm (Osram). A lâmpada foi utilizada sem o bulbo de proteção.

Cromatógrafo Iônico (DX-120), equipado com coluna analítica AS-14, com pré-coluna íon Pac® AG14, coluna supressora para ânions modelo CSRS® - Ultra (P/N 53946), operando no modo de regeneração química com água ultra pura com corrente de 100 mA. O Eluente utilizado foi solução aquosa de carbonato de sódio (2,5 mM) e bicarbonato de sódio (1,5 mM), com fluxo de 1 mL min⁻¹. Volume da alça de injeção de 250 µL.

3.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados de acordo com dois métodos de preparação:

- A. Funcionalização da sílica por “*grafting*”;
- B. Funcionalização da sílica por impregnação;

Tendo em vista a natureza higroscópica dos reagentes utilizados durante a preparação dos catalisadores, utilizou-se a técnica de Schlenk^a que permite a manipulação de materiais em atmosfera inerte. Esta técnica foi utilizada nas rotas sintéticas “A” e “B”. O princípio da técnica consiste na utilização de um frasco com saída lateral, chamado tubo de Schlenk, permitindo que seja eliminada a presença de umidade e ar atmosférico do frasco através de sucessivas purgas com vácuo e gás inerte. Após esta “limpeza”, a tampa pode ser removida desde que exista um fluxo suficiente do gás inerte entrando pela abertura lateral do frasco, impedindo a entrada de ar atmosférico [46, 47].

Vidraria, agulhas e seringas empregadas nas transferências de material foram submetidas à secagem em estufa, na temperatura de 120°C, e resfriadas sob vácuo dinâmico ou fluxo contínuo de argônio.

^a Foi descrito pela primeira vez por Walter Schlenk em 1913, a técnica consiste na utilização de um frasco com saída lateral para o uso de um gás inerte [47].

3.3.1. Funcionalização da Sílica pelo Método “*Grafting*”

Aproximadamente 4,0 gramas de sílica foram aquecidas em ampola de Pirex® a 450°C por aproximadamente 16 horas sob vácuo (10^{-4} mbar). Após resfriamento, sob vácuo dinâmico, a sílica foi transferida para um balão de Schlenk sob atmosfera de argônio. Ao material foi adicionada uma solução, em tolueno previamente seco com sódio metálico e benzofenona como indicador de unidade, de tetracloreto de titânio, $TiCl_4$, correspondendo a 1,0% de titânio sobre a sílica (%Ti/SiO₂). O sistema foi agitado a temperatura ambiente por 30 minutos. O solvente foi evaporado sob vácuo, e o sólido resultante foi posteriormente lavado ao ar com 6 alíquotas de 3 mL de tolueno em um filtro dotado de uma placa de vidro sinterizado. Após este procedimento o sólido foi calcinado a 450°C por 4 horas para obter-se o dióxido de titânio na superfície da sílica. A Figura 5 mostra um esquema do sistema utilizado na preparação do catalisador à base de sílica.

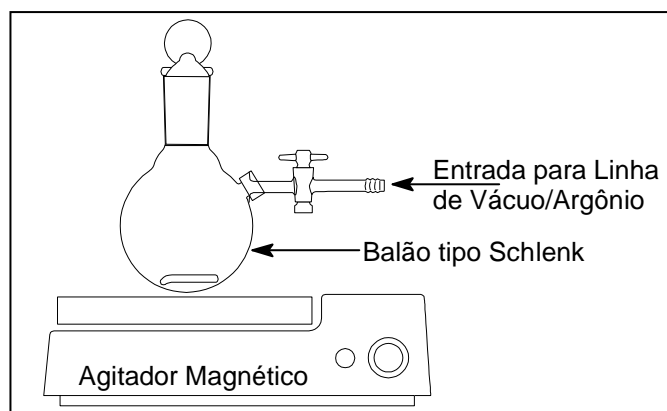


Figura 5: Esquema do sistema utilizado no preparo do catalisador à base de sílica.

3.3.2. Funcionalização da Sílica por Impregnação

Aproximadamente 4,0 gramas de sílica foram aquecidas em estufa à temperatura de 120°C por 14 horas. Após resfriamento em dessecador, a sílica foi transferida para um balão de Schlenk sob atmosfera inerte de argônio e adicionado 15,0 mL de tolueno, previamente seco com sódio metálico e benzofenona como

indicador. Ao material, foi adicionado 5,0 mL de tetracloreto de titânio, TiCl_4 . O sistema foi agitado a temperatura ambiente por 30 minutos. Após este período o composto foi secado sob vácuo e calcinado durante 4 horas em forno a 450°C ocorrendo assim a formação do dióxido de titânio, TiO_2 , que é a espécie ativa. O mesmo sistema da Figura 5 foi utilizado na preparação deste catalisador.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS

3.4.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Para determinar o teor de titânio na sílica utilizou-se a técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). O equipamento utilizado foi um acelerador Tandetron 4130 HC (*High Voltage Engineering* Europa B.V.) localizado no Instituto de Física da UFRGS.

Cerca de 100 mg da sílica organofuncionalizada foram submetidas a uma pressão de $5,0 \text{ ton cm}^{-2}$ para a obtenção dos discos ou pastilhas necessários à introdução da amostra no aparelho. Não houve preocupação com relação à exposição das amostras ao ar ou umidade ambiente, uma vez que a técnica permite a quantificação do átomo, independente de sua natureza. Preocupou-se apenas em evitar umidade excessiva que pudesse comprometer a integridade das pastilhas ou a pressão nas câmaras de análise. Além disso, teve-se o cuidado para que as pastilhas não soltassem nenhum resíduo sólido na forma de pó, pois isto poderia prejudicar a bomba turbo molecular.

3.4.2. Estimativa da Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros

Para a determinação da área específica, do volume e diâmetro de poro empregou-se a técnica de adsorção física de N_2 , na temperatura normal de ebulição (-196°C), utilizando-se o aparelho V-Moldels da Micromeritics Gemini. As isotermas de BET foram obtidas na faixa de pressão de 45 a 160 mmHg usando-se N_2 super seco. O equipamneto encontra-se situado no laboratório k-106 do Instituto de Química da UFRGS.

Cerca de 0,2 gramas do catalisador foi submetido a um pré-tratamento térmico a 110°C sob vácuo de 15×10^{-6} mm Hg por aproximadamente 4,0 horas. Após resfriamento pesou-se novamente o catalisador sob atmosfera de nitrogênio ultra-seco. Após este procedimento, submeteu-se o catalisador à determinação da isoterma de Brunauer-Emmet-Teller.

3.5. DETERMINAÇÃO DE SURFACTANTES PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO

A quantificação de surfactantes aniônicos foi realizado pelo método espectrofotométrico do azul de metileno, MBAS – 5540C, *Standard Methods*, que promove a transferência do azul de metileno, um corante catiônico, de uma fase aquosa para uma fase orgânica miscível em equilíbrio [48].

Este procedimento baseia-se na separação de uma alíquota de 100 mL da amostra em funil de separação e neutralização do meio com adição de uma solução de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, utilizando como indicador fenolftaleína.

Posteriormente adicionou-se 25 mL da solução de azul de metileno fazendo-se três extrações sucessivas com 10 mL de clorofórmio e agitação do funil de separação por 30 segundos. Transferiram-se os extratos do complexo formado (azul de metileno + clorofórmio + surfactante) para o funil de separação previamente seco e adicionou-se 50 ml da solução de lavagem onde se realizou nova extração sob agitação por 30 segundos. As fases foram separadas, transferindo-se a fase orgânica para um balão volumétrico de 50 mL. Com a fase aquosa que ficou no funil de separação realizaram-se mais duas extrações sucessivas com clorofórmio. Juntaram-se os extratos no mesmo balão volumétrico e completou-se o seu volume com clorofórmio até a marca.

A absorbância da fração complexada com surfactante no meio orgânico, foi medida no espectrofotômetro (no comprimento de onda de 652 nm).

Soluções aquosas do ácido dodecilbenzeno sulfônico foram utilizadas para construir a curva analítica na faixa de concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração do surfactante após o procedimento de degradação, é determinada a partir da equação da reta que relaciona absorbância em função da concentração.

Cada ponto da curva analítica é o resultado da media de três determinações (RSD % 0,9 - 3,6). Traçou-se a curva analítica colocando os respectivos valores de

concentração do LAS eixo das abscissas com as médias de absorvância no eixo das ordenadas.

A curva analítica foi traçada com o auxílio do programa *Microcal Origin 7.0*, que fornece o coeficiente de determinação da curva analítica obtida (r^2), a inclinação (a), portanto a equação da reta apresenta o formato igual : $y = ax$.

3.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A avaliação das variáveis foi realizada seguindo um planejamento fatorial 2^{3-1} obtido através do programa computacional "Start GrapHics Plus", ver. 2, User Manual, Manugistics Inc. Rockville, Maryland, 1995.

O planejamento experimental consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se deseja. Com o planejamento experimental deseja-se fazer uma triagem e destacar as variáveis significativas, a fim de economizar e avaliar quantitativamente a influência da variável sobre a resposta com um mínimo de experimentos. O planejamento fatorial 2^k , ou 2^{3-1} , que é empregado em estágios iniciais de uma pesquisa possibilitando avaliar os experimentos de forma mais econômica e eficaz com um número reduzido de rodadas no estudo dos fatores e suas interações.

Neste procedimento cada variável é estudada a dois níveis pressupondo que a variável resposta tenha um comportamento aproximadamente linear na região de investigação, para testar a hipótese de falta de linearidade na variável resposta introduz-se um ponto central (Ex.: 22,5 minutos de exposição à radiação UV).

Embora os catalisadores heterogêneos não sofram mudanças significativas com alterações de pH foram determinados os dois valores para esta investigação com o objetivo de avaliar a influência do pH na degradação do LAS. Também foram escolhidos dois valores de concentração de catalisador e diferentes tempos de exposição à radiação UV, Tabela VI.

Tabela VI: Valores das variáveis controláveis utilizadas nos ensaios de degradação de LAS.

| Variável | Nível Alto | Nível Baixo |
|--|------------|-------------|
| pH | 8,0 | 3,0 |
| Tempo de Exposição à Radiação UV (min) | 30,0 | 15,0 |
| Concentração do Catalisador (g L ⁻¹) | 1,0 | 0,5 |

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os experimentos para degradação de LAS, foram definidos por um planejamento experimental. Para planejar um experimento, é necessário definir a unidade experimental e a variável em análise.

A unidade experimental é característica de cada experimento ou as variáveis que estão sendo estudadas, neste caso: pH da solução de LAS, tempo de exposição à radiação UV e concentração ou quantidade de catalisador. A unidade experimental também é conhecida como variável de entrada ou variável independente. A variável em análise é o que está sendo observado ou medido no experimento neste caso: percentagem de degradação de LAS depois de submetido as variáveis de entrada. A unidade experimental também pode se chamada de variável resposta ou variável independente.

A partir da análise estatística aplicada pode-se determinar se as variáveis independentes são significativas para o experimento, ou seja, se influenciam ou não na variável dependente (percentagem de degradação de LAS). Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cálculos para determinar as variáveis significativas: a regressão multivariada e análise de variância ANOVA.

A **regressão multivariada** consiste em processar as informações em um conjunto de dados de forma a gerar um modelo que represente o relacionamento existente entre as variáveis de entrada e as variáveis dependentes de um processo através de uma equação. O modelo de regressão linear pode ser representado pela **Equação 1**:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad \text{Equação 1}$$

Onde: $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ – parâmetros da relação linear, sendo β_0 a intersecção e os demais a inclinação da reta;

ε - erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado e o valor previsto pela equação a reta;

Y – valor previsto pela equação, é denominada variável dependente ou variável resposta;

X – usualmente denominada variável independente.

Este tipo de análise pode ser usado para descrever um conjunto de dados ou relacionamentos entre as variáveis de interesse; prever os valores das variáveis de interesse; estimar parâmetros desconhecidos de equações que representam a ligação entre as variáveis de interesse; e, analisar dados que provenham de experimentos planejados ou não.

A **análise de variância ANOVA** tem a função de verificar se os efeitos de cada fator são significativos independentemente, bem como suas interações com os demais fatores. Ou seja, verificar o efeito do fator “A”, fator “B” ou interações entre o fator “A” e “B” são significativos.

Depois de realizada as análises, Regressão multivariada ou ANOVA, pode-se verificar se o resultado é significativo ou não, de duas formas: através do valor de “F” ou através do nível de significância.

Na análise de variância de um experimento o valor de “F” esta associado ao número de graus de liberdade de tratamentos e ao número de graus de liberdade do resíduo e, portanto, quando o valor de “F” calculado for superior ao valor de “F” tabelado pode-se determinar se o resultado é significativo ao nível estabelecido. Outra forma de avaliar se a variável é significativa ou não é através do valor de “P” onde comparamos o valor obtido experimentalmente com o nível de significância estabelecido antes da realização dos cálculos estatísticos. Normalmente utiliza-se o nível de significância 5% ou 0,05, portanto quando “P” calculado for menor que 0,05 diz-se que a variável é significativa [49].

3.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DEGRADAÇÃO DO LAS REALIZADO EM REATOR DE BANCADA

Realizaram-se ensaios em escala laboratorial para verificar a atividade dos catalisadores previamente sintetizados conforme o item 3.3. Na primeira seqüência de testes utilizou-se o catalisador preparado pelo método "*grafting*", descrita anteriormente, em um reator de bancada para foto-oxidação (Figura 6).

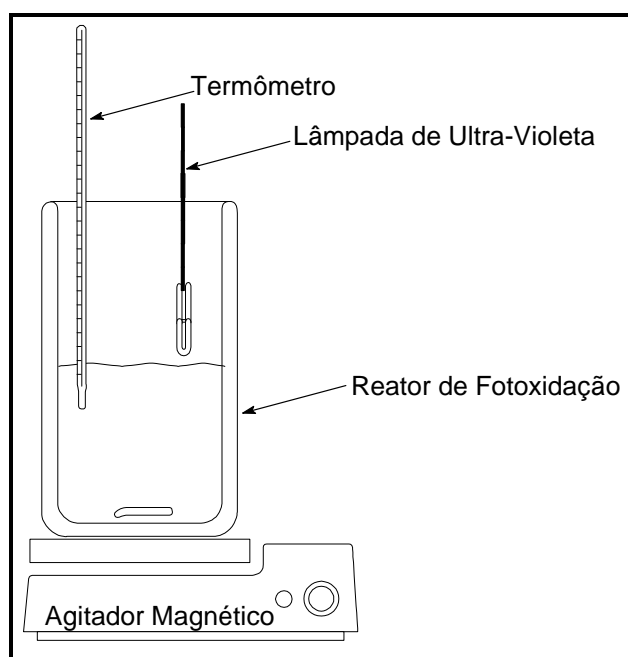


Figura 6: Esquema do Reator de Bancada utilizado nos ensaios de Foto-oxidação.

Para cada seqüência de cinco (5) experimentos prepararam-se 6,0 litros de uma solução do LAS na concentração aproximada de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e ajustou-se o pH. Conduziram-se os experimentos com 1 L desta solução que foi transferida para o reator de foto-oxidação e adicionaram-se quantidades de 0,025; 0,0375 ou 0,05 gramas do catalisador. Os tempos de exposição à radiação UV foram de 15,0; 22,5 ou 30,0 minutos. Determinaram-se as condições do experimento de acordo com o planejamento experimental fatorial 2^{3-1} , Tabela I do Anexo II. A quantidade de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV foram estipulados na faixa acima mencionada a fim de reduzir os custos de operação sendo que 0,0375 gramas de catalisador e 22,5 minutos são determinados pelo programa computacional e

representam o ponto central entre os valores escolhidos e tem como objetivo determinar a linearidade do planejamento experimental fatorial.

Para o segundo catalisador, sintetizado pelo método de impregnação, os ensaios realizaram-se no mesmo reator, porém as condições de tratamento sofreram algumas modificações que são descritas na Tabela II do Anexo II.

Para cada seqüência de cinco (5) experimentos prepararam-se 6,0 litros de uma solução do LAS na concentração aproximada de 0,5 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH das soluções em 3,0; 5,0 e 8,0 em porções de 1,0 litros. Individualmente cada litro de solução foi transferido para o reator de foto-oxidação e adicionaram-se quantidades de 0,5; 0,75 ou 1,0 gramas do catalisador a ser estudado seguido de um período de 15,0; 22,5 ou 30,0 minutos de exposição à radiação ultravioleta.

Terminado o período pré-estipulado de tempo de radiação ultravioleta de cada experimento, filtrou-se a solução resultante, com o sistema de filtração a vácuo e filtro de papel comum seguido da determinação da concentração de surfactante pelo método colorimétrico descrito no item 3.5. O planejamento experimental descrito na Tabela II do Anexo II foi utilizado para três diferentes lotes do catalisador sintetizado pelo método da impregnação.

Os catalisadores utilizados nos ensaios de degradação após filtração foram secos e guardados em dessecador, a fim de avaliar a reutilização dos mesmos.

O planejamento experimental, Tabela III do Anexo II, utilizado para testar o catalisador preparado pelo método de impregnação, também foi utilizado para testar um novo lote de catalisador preparado pelo método “*grafting*”, visto que os resultados obtidos com o primeiro lote do catalisador preparado pelo método “*grafting*” não foram considerados satisfatórios.

A análise estatística realizada nos testes de degradação com o catalisador preparado pelo método de impregnação, permitiu a observar que a quantidade de catalisador utilizado não influenciou na degradação do LAS, sendo então testada uma nova faixa de concentração de catalisador nas quantidades de 0,05; 0,175 e 0,3 gramas. Mantendo as mesmas condições de tempo de exposição à radiação UV e pH, Tabela IV do Anexo II.

3.8.1. Avaliação da Reutilização do Catalisador

A reutilização do catalisador foi realizada apenas com o catalisador sintetizado pelo método de impregnação. No procedimento de reutilização estabeleceram-se condições fixas de pH, tempo de radiação, quantidade de catalisador e de concentração da solução de surfactante.

Na primeira tentativa de reaproveitamento as condições foram: pH 8,0; 30,0 minutos de radiação; 1,0 g L⁻¹ de catalisador em uma solução de concentração aproximada de 0,5 mg L⁻¹ de LAS. Prepararam-se oito litros desta solução e dividiu-se em porções de 1,0 litro. À primeira porção adicionou-se 1,0 g L⁻¹ do catalisador novo, utilizando-se 30,0 minutos de radiação. Após este período a solução foi filtrada sob vácuo e o catalisador separado retornou ao reator com mais um litro da solução de surfactante. Este procedimento foi repetido por mais 6 (seis) vezes (Tabela V do Anexo II). Para cada experimento separou-se alíquotas de 100 mL para a determinação de LAS. Esses experimentos de reaproveitamento foram numerados de R-1 a R-8.

O segundo conjunto de testes de reaproveitamento foram feitos da mesma forma, porém a cada experimento o catalisador foi lavado com água destilada sob agitação magnética, filtrado sob vácuo e secado em estufa por aproximadamente 40,0 minutos a 150°C. Estes experimentos de reutilização receberam a numeração de R-1A ao R-8A, de acordo com a seqüência descrita na Tabela VI do Anexo II.

Após este conjunto de experimentos, trataram-se os dados estatisticamente. A partir dos resultados obtidos, um novo conjunto de experimentos ficou estabelecido. Na Tabela VII do Anexo II estão resumidas as condições para este novo conjunto de experimentos que foram nomeados da R-1B a R-12B.

3.9. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE NA AMOSTRA REAL

A amostra real do foi coletada em uma lavanderia industrial situada na cidade de Passo Fundo, RS – a “Lavanderia Expressa”. Essa Empresa realiza a lavagem de uniformes industriais, a lavagem de roupas domésticas e o tratamento de tecidos para indústrias de confecções. No tratamento dos tecidos para as indústrias de confecções, emprega as técnicas de desengomagem, desbotamento, estonagem,

destruição parcial de tecidos e amaciamento. A Lavanderia Expressa foi escolhida, pois esta faz parte do projeto “Tratamento e Reciclagem de Águas em Lavanderias Industriais”, processo 55.0135/2002-2 CT-Hidro do CNPq.

Como havia sido mencionado anteriormente o efluente desta lavanderia apresenta uma carga grande de contaminantes, portanto é necessária utilização de técnicas de tratamento convencional antes do descarte nos mananciais hídricos.

Os experimentos de degradação por fotocatalise heterogênea em amostras reais, realizaram-se a partir do efluente previamente tratado.

Os estudos de pré-tratamento do efluente realizaram-se no laboratório em aparelho “Jar-Test”, onde investigaram-se as concentrações de coagulante (sulfato de alumínio comercial), de polímero floculante (polímero não iônico), de carvão ativado em pó e o pH ideal para o processo. Através destes testes chegaram-se às dosagens otimizadas para cada composto químico a ser utilizado no processo de tratamento convencional do efluente da lavanderia, Tabela VII

Tabela VII: Concentrações otimizadas dos compostos químicos utilizados no tratamento do efluente da lavanderia industrial [15].

| Componente Químico | Concentração |
|----------------------|------------------------|
| Sulfato de Alumínio | 800 mg L ⁻¹ |
| Polímero Catiônico | 2,0 g L ⁻¹ |
| Carvão Ativado em Pó | 2,0 g L ⁻¹ |
| pH | 6,5 |

A concentração máxima de surfactante permitida para descarte do efluente é de 2,0 mg L⁻¹. Nos efluentes de lavanderia a concentração de surfactante pode variar de 5,0 a 38,5 mg L⁻¹ dependendo do processo de lavagem realizado, portanto é necessário um pré-tratamento antes do tratamento por foto-catálise heterogênea, uma vez que este tratamento visa realizar o polimento final do efluente, reduzindo a concentração de surfactante para os limites abaixo dos permitidos para seu descarte.

O efluente coletado foi dividido em duas porções e realizado dois tipos de pré-tratamento. Uma porção do efluente foi tratada por coagulação/floculação utilizado sulfato de alumínio e polímero catiônico nas condições descritas na Tabela VII e outra parte do efluente foi tratada por adsorção/coagulação/floculação nas condições

descritas na mesma tabela. Esta ordem de tratamento foi utilizada para melhorar o trabalho operacional.

Após a realização do pré-tratamento do efluente este foi submetido ao tratamento por fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador sintetizado pelo método de impregnação nas condições da Tabela VIII. Sendo que a condição 1 foi obtida a partir do tratamento estatístico dos resultados obtidos nos ensaios de degradação de LAS. Na condição 2 foi mantida a concentração do catalisador e o tempo de exposição à radiação UV, porém manteve-se o mesmo valor de pH do efluente após o pré-tratamento, ou seja pH 6,5.

Tabela VIII: Condições utilizadas para o tratamento do efluente por foto-catálise heterogênea utilizando o catalisador preparado por impregnação.

| Parâmetro | Condição 1 | Condição 2 |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Concentração de Catalisador | 0,5 g L ⁻¹ | 0,5 g L ⁻¹ |
| Tempo de Exposição a Radiação UV | 30 min | 30 min |
| pH | 3,0 | 6,5 |

A avaliação da reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação na amostra real, visa verificar o comportamento do catalisador em amostras reais, visto que nos ensaios de reutilização com solução padrão do surfactante estudado, o catalisador mostrou-se eficiente para a reutilização. O efluente utilizado nos testes de reutilização do catalisador também sofreu um pré-tratamento e posterior processo de foto-catálise heterogênea como descrito anteriormente (Tabela IX).

Tabela IX: Procedimento utilizado para verificar a reutilização do catalisador, sintetizado pelo método de impregnação, em amostras reais.

| Efluente Pré-Tratado por Coagulação/Floculação (T1) e Foto-Catálise Heterogênea (T2), Condição 1 da Tabela VIII | |
|---|-----------------------|
| Nome da Amostra | N. de Vezes Utilizado |
| T2-R1 | 1 ^a . Vez |
| T2-R2 | 2 ^a . Vez |
| T2-R3 | 3 ^a . Vez |
| T2-R4 | 4 ^a . Vez |
| T2-R5 | 5 ^a . Vez |

Os ensaios de tratamento da amostra real pro fotocatalise heterogênea foram realizados em triplicata. As amostras foram coletadas na lavanderia em frascos de 5L congeladas e mantidas sob refrigeração ate o momento da realização dos experimentos.

3.9. DETERMINAÇÃO DE SULFATO POR CROMATOGRAFIA IÔNICA

A determinação de sulfato foi realizada por cromatografia iônica (CI), segundo o Standard Methods 4110 [48]. A curva analítica foi construída na faixa 1,0 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹. O limite de detecção foi de 0,1 mg L⁻¹, e esta de acordo com o método seguido. Os pontos da curva analítica foram obtidos pela média de três análises de cada um.

Para o efluente após o tratamento floculação coagulação a diluição foi de 100 vezes e para o efluente adsorção/floculação/coagulação e aquele em que foi realizado o tratamento por fotocatalise heterogênea, a diluição foi de 100 vezes. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. Os valores obtidos representam a média das medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Medidas de Área Superficial e Distribuição de Poros pela Isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), descritas a seguir.

4.1.1. Resultado da análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A Figura 7 e a Figura 8 apresentam espectros de RBS de uma amostra de sílica impregnada com TiCl_4 e posterior calcinação a 450°C . No espectro, é possível identificar os sinais correspondentes ao silício (região 1138) e titânio (região 1439) respectivamente. A diferença significativa no número de contagens decorre da maior quantidade de Si em relação ao Ti presente na amostra.

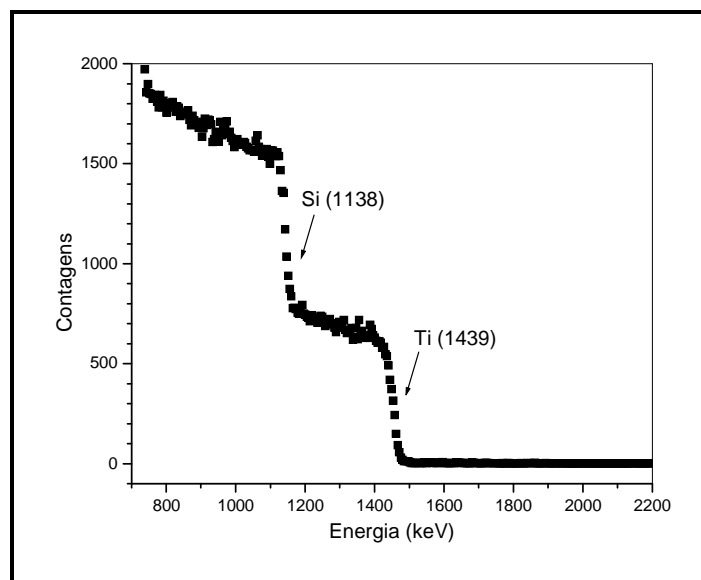


Figura 7: Espectro de RBS do catalisador preparado pelo método de impregnação com tetracloreto de titânio e posterior calcinação a 450°C . A flecha indica o degraú de localização do silício e do titânio.

A relação do percentual de teor de titânio sobre a sílica (Ti/SiO₂), dos catalisadores sintetizados, determinadas através da análise de RBS encontra-se na Tabela X.

Tabela X: Percentual de teor de titânio sobre a sílica (Ti/SiO₂) obtido por RBS*.

| Catalisador Sintetizado | Teor Ti/SiO ₂ |
|---------------------------------|--------------------------|
| Método de Impregnação – 1º Lote | 25% |
| Método de Impregnação – 2º Lote | 20% |
| Método de Impregnação – 3º Lote | 28% |
| Método de Impregnação – 4º Lote | 20% |
| Método de Grafting – 1º Lote | 4,5% |
| Método de Grafting – 2º Lote | 5,0% |

Para os catalisadores preparados pelo método de impregnação o teor percentual determinado por RBS ficou na faixa de 25%, sendo que a técnica apresenta um erro de 10%.

Para os catalisadores preparados pelo método de “*grafting*” o teor percentual determinado por RBS ficou na faixa de 5,0%, cabendo salientar que neste método de preparo é realizada lavagem com o solvente adequado para garantir que as 0moléculas imobilizadas a superfície do suporte encontrem-se efetivamente ligadas quimicamente à superfície, e não simplesmente depositadas.

Para o caso da impregnação, o teor fixado inicialmente é proporcional ao número de grupos Si-OH presentes na superfície, e posteriormente, ao longo da reação de fixação, pelos sítios OH acessíveis às moléculas presentes em solução, que podem ser impedidas pelo efeito estérico desempenhado por moléculas já imobilizadas sobre a superfície. Cabe salientar que estudos sobre a influência do metal só possuem significância para os sólidos preparados pela mesma rota.

4.1.2. Estimativa de Medida de Área Superficial e Distribuição de Poros

Os dados obtidos na caracterização estrutural das amostras utilizado a isoterma de BET encontram-se na Tabela XI.

* Erro da técnica de RBS é próximo a 10%.

Tabela XI: Propriedades texturiais dos catalisadores sintetizados pelos métodos de impregnação e grafting.

| Catalisador | Superfície BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Área de Microporo ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Área da Superfície Externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Volume Total de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Diâmetro de Poro (BJH) Å |
|------------------|---|--|---|--|--------------------------|
| SiO ₂ | 232,4 | 40,8 | 191,7 | 0,44 | 64,5 |
| M. I. 1º Lote | 190,8 | 6,62 | 184,2 | 0,55 | 53,4 |
| M. I. 2º Lote | 166,0 | 2,56 | 163,5 | 0,65 | 59,0 |
| M. I. 3º Lote | 153,5 | 3,05 | 168,9 | 0,52 | 50,4 |
| M. I. 4º Lote | 193,0 | 23,65 | 169,4 | 0,54 | 68,8 |
| M. G. 1º Lote | 130,7 | 13,63 | 234,7 | 0,0048 | 50,9 |
| M. G. 2º Lote | 109,7 | 23,19 | 216,3 | 0,0085 | 66,7 |

M.I.: Método da Impregnação; M.G.: Método da Grafting

Os catalisadores sintetizados apresentam isotermas de adsorção-dessorção que lembram o uma mistura tipo **III** e **IV**, Figuras 1, 2 e 3 do Anexo I, sendo essa classificação muito comum de Brunauer-Emmett-Teller para catalisadores heterogêneos [45]. As isotermas do tipo **IV** indicam que o material é normalmente desprovido de micro e macro porosidade o aumenta a confiabilidade do modelo na determinação da porosidade pelo método de adsorção-dessorção de nitrogênio [45]. Com os dados experimentais de diâmetro de poro constantes na Tabela XI pode-se confirmar que os catalisadores sintetizados pertencem à classe de isoterma do tipo **IV** sua forma é característica de adsorção em multicamadas, acompanhada da condensação capilar em mesoporos.

Com relação à Tabela XI, observa-se uma redução da área específica da sílica após a impregnação e calcinação, sugerindo que a formação das espécies catalíticas deve bloquear, em parte, os poros. Essa tendência é evidenciada pela redução da área de microporo.

4.2. IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE SURFACTANTE EM MEIO AQUOSO

Para determinação da concentração de LAS através do método colorimétrico (MBAS – 5540C, *Standard Methods*) foi construída uma curva analítica na faixa entre 0,3 e 1,0 mg L⁻¹. A equação para a curva analítica da determinação da

concentração de LAS obtida conforme descrito no item 3.5 foi $y = 0,3581x + 0,0079$, com $r^2 = 0,9987$.

O limite de detecção do método segundo o *Standard Methods* e testado experimentalmente é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A linearidade do método está na faixa de concentração entre $0,1$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (medidas experimentais).

4.3. DEGRADAÇÃO DO LAS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4.3.1. DEGRADAÇÃO DE LAS COM O CATALISADOR OBTIDO POR “GRAFTING”: PARTE I

Nos experimentos E-1 ao E-10 foi utilizado o catalisador sintetizado pelo método “*grafting*” utilizando como suporte a sílica (o método de preparação deste catalisador encontra-se descrito no item 3.3.2)

Na Tabela I do Anexo II encontram-se os resultados obtidos nos experimentos de degradação utilizando o catalisador sintetizado pelo método “*grafting*”. Observa-se que a percentagem de LAS degradado foi muito pequena, entre 2 e 20%, isto talvez tenha acontecido porque a concentração de TiO_2 no catalisador seja muito baixa visto que este composto atua como semicondutor que proporciona através de reações fotoquímicas a degradação da matéria orgânica. Este resultado pode também, em parte, ser atribuído às baixas quantidades de catalisador utilizado.

4.3.2. DEGRADAÇÃO DE LAS COM O CATALISADOR OBTIDO POR IMPREGNAÇÃO: PARTE I

Nesta etapa, a análise estatística foi realizada considerando os dados contidos na Tabela II do Anexo II. Estes ensaios foram realizados utilizando o catalisador preparado pelo método de impregnação em lotes diferentes (item 3.3.3). A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na segunda série de experimentos utilizando a ferramenta para análise de dados “*one-way ANOVA*” para verificar a influência da concentração do catalisador nos experimentos de degradação de LAS.

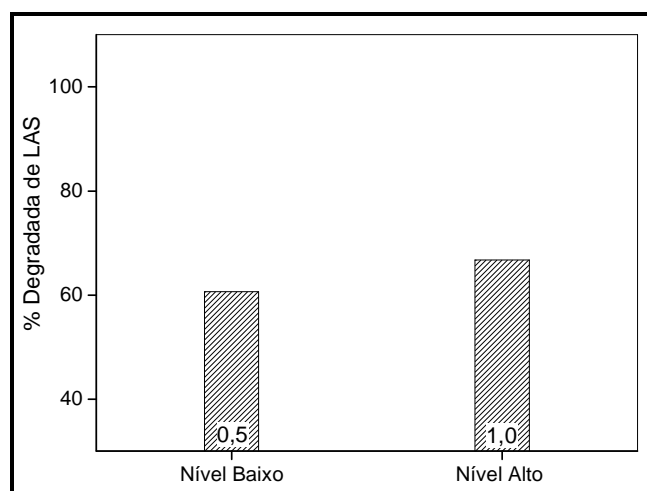


Figura 8: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus concentração do catalisador (g L^{-1}) para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e Nível Alto = $1,0 \text{ g L}^{-1}$. As barras indicam a média da percentagem degradada para o parâmetro avaliado. Concentração inicial de LAS = $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

O resultado da Figura 8 permite verificar que a quantidade de catalisador, aparentemente, não interfere na degradação do LAS na faixa de concentração de catalisador utilizada; ou seja, observa-se praticamente a mesma percentagem de LAS degradado, cerca de 63%. Pelos dados da Tabela XII pode-se confirmar que a variável quantidade de catalisador não é significativa porque o nível de significância (P), calculado, é maior que 0,05.

Tabela XII: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função da concentração do catalisador (g L^{-1}).

| Parâmetro (Concentração de Catalisador) | Tratamento | Resíduo | Total |
|---|------------|---------|--------|
| Graus Liberdade (DF) | 2 | 26 | 28 |
| Soma de Quadrados (SS) | 0,0276 | 0,4261 | 0,4537 |
| Média Quadrada (MS) | 0,0138 | 0,0164 | – |
| F | 0,8400 | – | – |
| Significância (P) | 0,4420 | – | – |

Outro parâmetro que se pode avaliar é o valor de “F” que está associado ao número de graus de liberdade ao nível de significância de 5% sendo o valor tabelado igual a 3,37. Como o valor calculado de $F = 0,84$ é inferior ao tabelado pode considerar que a variável não é significativa para a faixa de concentração estudada.

Em resumo, a percentagem de degradação de LAS não é alterada quando a quantidade de catalisador utilizada for de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ou $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos na segunda série de experimentos utilizando a ferramenta para análise de dados “one-way ANOVA” para verificar a influência do pH nos experimentos de degradação de LAS utilizando o catalisador preparado pelo método de impregnação.

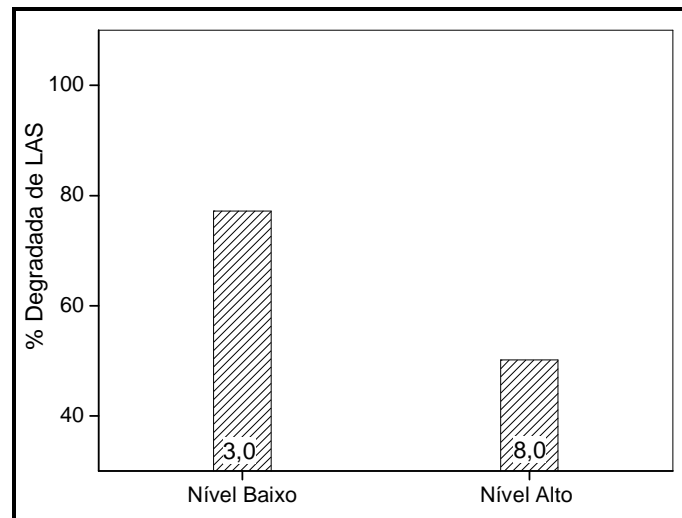


Figura 9: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus pH da solução para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = 3,0 e Nível Alto = 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para o parâmetro avaliado. Concentração inicial de LAS = $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 9 observa-se que o pH da solução de LAS interfere significativamente na degradação deste. Além disso, quando diminui o pH a percentagem de LAS degradado aumenta, indicando uma relação inversa entre o pH da solução de LAS e a percentagem degradada após realização do experimento. Ou seja, se o pH estiver no nível alto a percentagem degradada de LAS diminui; enquanto que, se o pH estiver no nível baixo ocorre aumento na percentagem degradada de LAS. Pelos dados da Tabela XIII pode-se confirmar que a variável pH da solução de LAS é significativa porque o nível de significância (P), calculado, é menor que 0,05, índice usado como base de cálculos.

Tabela XIII: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função do pH da solução de LAS.

| Parâmetro (pH) | Tratamento | Resíduo | Total |
|------------------------|------------|---------|--------|
| Graus Liberdade (DF) | 2 | 26 | 28 |
| Soma de Quadrados (SS) | 0,0814 | 0,3724 | 0,4537 |
| Média Quadrada (MS) | 0,0407 | 0,0143 | – |
| F | 3,8400 | – | – |
| Significância (P) | 0,0370 | – | – |

Analisando o parâmetro “F”, associado ao número de graus de liberdade ao nível de significância de 5%, verifica-se que este é superior ao valor tabelado que é igual a 3,37, podendo-se considerar que a variável pH é significativa na faixa estudada. Em resumo em pH mais ácidos a degradação do LAS, frente a fotocatalise heterogênea, torna-se mais eficiente.

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos na segunda série de experimentos utilizando a ferramenta para análise de dados “one-way ANOVA” para verificar a influência do tempo de exposição à radiação UV nos experimentos de degradação de LAS utilizando o catalisador preparado pelo método de impregnação.

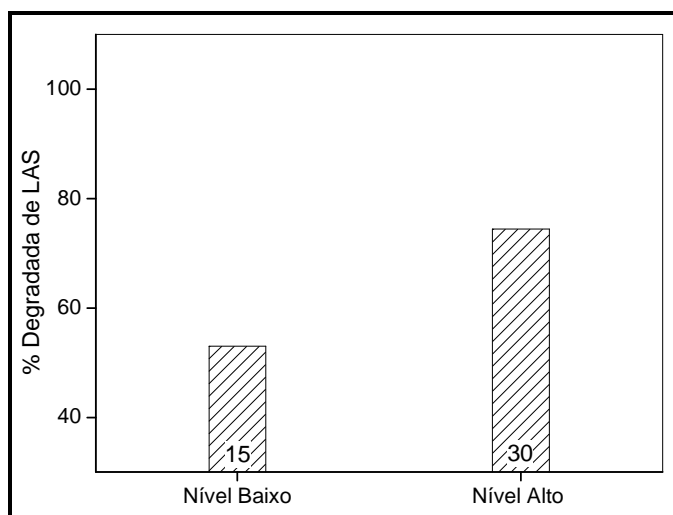


Figura 10: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado versus tempo de exposição à radiação UV para análise de variância, “one-way” ANOVA, onde Nível Baixo = 15,0 min e Nível Alto = 30,0 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para o parâmetro avaliado. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 10 pode-se observar que o tempo de exposição à radiação UV interfere significativamente na degradação de LAS. observa-se, também, que quanto

maior o tempo de exposição à radiação UV maior a percentagem degradada de LAS. Isto indica uma relação direta entre o tempo de exposição à radiação UV e degradação de LAS. Pelos dados da Tabela XIV pode-se confirmar que a variável tempo de exposição à radiação UV é significativa porque o nível de significância (P), calculado, é menor que 0,05.

Tabela XIV: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradado em função do tempo de exposição à radiação UV (min).

| Parâmetro (Tempo de Exposição) | Tratamento | Resíduo | Total |
|--------------------------------|------------|---------|--------|
| Graus Liberdade (DF) | 2 | 26 | 28 |
| Soma de Quadrados (SS) | 0,1335 | 0,3203 | 0,4537 |
| Média Quadrada (MS) | 0,0667 | 0,0123 | – |
| F | 5,4200 | – | – |
| Significância (P) | 0,0110 | – | – |

Analisando o parâmetro “F”, associado ao número de graus de liberdade no nível de significância 5%, verifica-se que este é superior ao valor tabelado que é igual a 3,37. Podendo-se considerar que a variável tempo de exposição à radiação UV é significativa para a faixa estudada. Em síntese quanto maior o tempo de exposição à radiação UV, a degradação do LAS, frente à fotocatalise heterogênea, torna-se mais eficiente.

Outro parâmetro que se pode avaliar pela análise de variância utilizando a ferramenta “one-way” ANOVA é a interferência do lote de catalisador nos experimentos de degradação (Tabela XV).

Tabela XV: Resultados da análise de variância pela ferramenta “one-way” ANOVA da percentagem de LAS degradada em função do lote de catalisador.

| Parâmetro (Lote do Catalisador) | Tratamento | Resíduo | Total |
|---------------------------------|------------|---------|--------|
| Graus Liberdade (DF) | 2 | 26 | 28 |
| Soma de Quadrados (SS) | 0,0012 | 0,4250 | 0,4537 |
| Média Quadrada (MS) | 0,0006 | 0,0174 | – |
| F | 0,0300 | – | – |
| Significância (P) | 0,9660 | – | – |

Pelos dados da Tabela XV pode-se confirmar que o lote do catalisador sintetizado em diferentes porções não é uma variável significativa, pois o nível de

significância (P), calculado, é maior que 0,05. Isto pode ser confirmado ao se comparar o valor de “F” calculado com o tabelado, $F = 3,37$, portanto o lote do catalisador não influencia nos experimentos de degradação de LAS, pois F calculado é menor que o tabelado.

Com a análise de regressão pode-se confirmar os resultados obtidos pela análise “one-way” ANOVA destacando quais variáveis são realmente significativas ao sistema. Ainda com a análise de regressão linear múltipla verifica-se a relação de cada variável em função da percentagem de LAS degradado com os coeficientes da equação de regressão (Equação 1).

Tabela XVI: Resultados da análise regressão linear múltipla considerando a percentagem de LAS degradado em função da concentração do catalisador (g L^{-1}), pH da solução de LAS e do tempo de exposição à radiação UV (min).

| Parâmetro | Coefficiente | Erro | t-Valor | Significância (P) |
|--|--------------|--------|---------|-------------------|
| Constante | 0,2840 | 0,1166 | 2,43 | 0,022 |
| Concentração do Catalisador (X_1) | 0,0710 | 0,0963 | 0,74 | 0,468 |
| pH da Solução de LAS (X_2) | -0,0287 | 0,0095 | -2,99 | 0,006 |
| Tempo de exposição à Radiação UV (X_3) | 0,0077 | 0,0321 | 2,41 | 0,024 |

$$Y = 0,284 + 0,071X_1 - 0,0287X_2 + 0,0077X_3 \quad \text{Equação 2}$$

Na Tabela XVI verifica-se que, somente, o coeficiente X_2 da Equação 2 apresenta um sinal negativo, variável de entrada pH da solução de LAS, indicando sua relação inversa com a percentagem de LAS degradada, ou seja, quanto menor o pH (mais ácido) maior a percentagem de LAS degradada. Na mesma tabela pelo valor de significância confirma-se que a variável concentração do catalisador não é significativa, pois o valor de P é maior que 0,05.

Através das análises estatísticas realizadas (ANOVA e Análise de Regressão) podem-se identificar quais variáveis são significativas. Verificou-se que a variável quantidade de catalisador no ensaio de degradação não exerce uma influência significativa no sistema para a faixa trabalhada, bem como o lote do catalisador. As variáveis que apresentaram índice considerável de significância foram pH da solução de LAS e tempo de exposição à radiação UV. No Anexo III são apresentados os gráficos que confirmam a validade do modelo estatístico utilizado.

Realizaram-se, também, através da análise de regressão linear múltipla cálculos de interação ou o cruzamento entre as variáveis de entrada, porém não se obteve valores de “F” significativos.

4.3.3. DEGRADAÇÃO DE LAS COM O CATALISADOR OBTIDO POR “GRAFTING”: PARTE II

No item 4.3.1 os resultados de percentagem de LAS degradado obtidos foram baixos com o catalisador sintetizado pelo método “*grafting*”. Este resultado pode, em parte, ser atribuído às baixas quantidades de catalisador utilizado. Devido a isso, foram realizados experimentos em que as quantidades foram de 0,5, 0,75 e 1,0 g L⁻¹ (Tabela III do Anexo II).

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos com os dados da Tabela III do Anexo II utilizando a ferramenta de análise de regressão linear múltipla para verificar a influência do pH na variável resposta (VR), percentagem de LAS degradado, utilizando o catalisador sintetizado pelo método “*grafting*”.

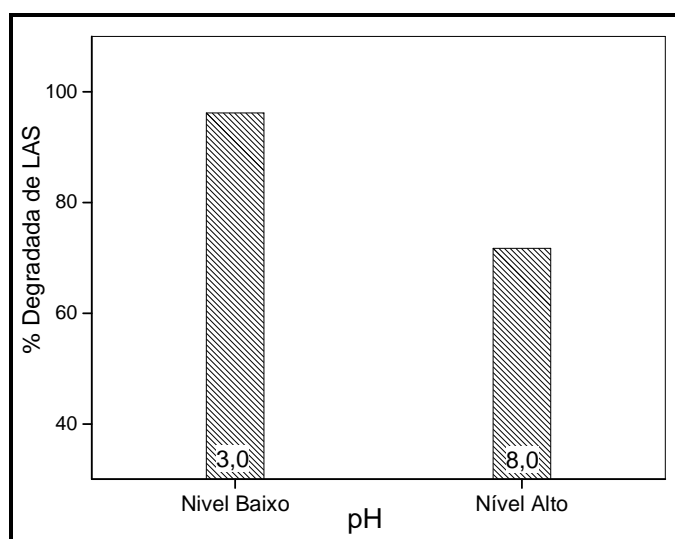


Figura 11: Representação da relação entre percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado pelo método “*grafting*”, versus pH da solução para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 3,0 e Nível Alto = 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para o parâmetro avaliado. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 11 observa-se que o pH da solução de LAS interfere significativamente na degradação deste, e ainda observar-se que quando diminui o pH a percentagem de LAS degradado aumenta, indicando uma relação inversa entre o pH da solução de LAS e a percentagem degradada. Fato confirmado pelos dados da Tabela XVII onde se verifica que, somente, o coeficiente X_1 da Equação 3 apresenta um sinal negativo para a variável pH da solução de LAS, confirmando sua relação inversa com a percentagem de LAS degradado. Também se observa que esta variável pode ser considerada significativa, pois o nível de significância (P), calculado, é menor que 0,05.

Tabela XVII: Resultados da análise regressão linear múltipla considerando a percentagem de LAS degradado em função do pH da solução de LAS e da interação entre o tempo de exposição à radiação UV (min) e a concentração do catalisador (g L^{-1}) sintetizado pelo método “*grafting*”.

| Parâmetro | Coefficiente | Erro | t-Valor | Significância (P) |
|--|--------------|-------|---------|-------------------|
| Constante | 90,009 | 5,20 | 17,30 | 0,0001 |
| pH da Solução de LAS (X_1) | -3,97 | 0,730 | -5,45 | 0,0001 |
| Interação: Tempo \times Conc. do Catalisador (X_2) | 1,27 | 0,242 | 25,25 | 0,0001 |

$$Y = 90,009 - 3,97X_1 + 1,27X_2$$

Equação 3

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos com os dados da Tabela III do Anexo II utilizando a ferramenta análise de regressão linear múltipla para verificar a interação entre as variáveis tempo de exposição à radiação e concentração do catalisador na VR, percentagem de LAS degradado, utilizando o catalisador sintetizado pelo método “*grafting*”.

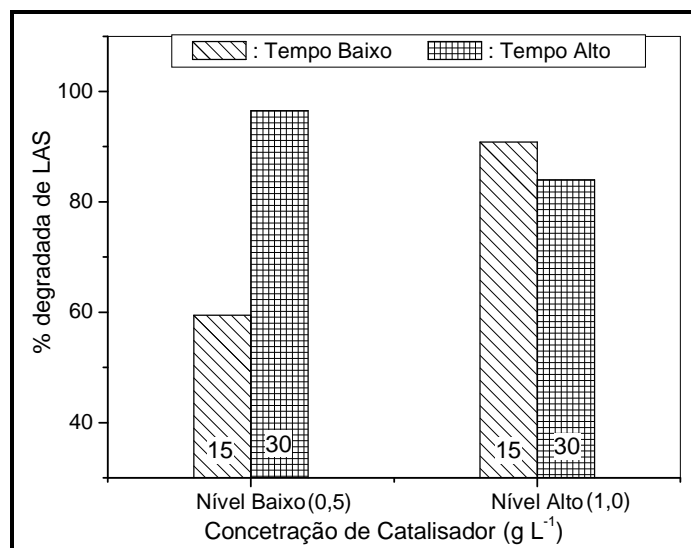


Figura 12: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por “grafting”, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,5 g L⁻¹ e 15 min e Nível Alto = 1,0 g L⁻¹ e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 12 verifica-se que aumentando o tempo de exposição à radiação UV pode-se diminuir a concentração de catalisador utilizado, além disso, quando a concentração de catalisador aumenta, obtêm-se resultados satisfatórios na percentagem de LAS degradado, mesmo com um tempo de exposição à radiação de 15 minutos.

Assim, através da análise estatística realizada (análise de regressão linear múltipla) foram identificados como efeitos significativos para a VR, percentagem de LAS degradado, o pH da solução de LAS e a interação entre o tempo de exposição à radiação UV (min) e concentração de catalisador (g L⁻¹), visto que os valores de “P” são menores que 0,05. Conclui-se também que em pH mais ácido, tempo de exposição à radiação UV maior e concentração do catalisador em 0,5 g L⁻¹ apresentam resultados satisfatórios na redução de LAS em solução aquosa, quando é utilizado o catalisador preparado pelo método “grafting”.

4.3.4. DEGRADAÇÃO DE LAS COM O CATALISADOR OBTIDO POR IMPREGNAÇÃO: PARTE II

A quantidade de catalisador está relacionada a questões meramente econômicas, pois quanto menor a quantidade de catalisador mais viável economicamente torna-se a utilização deste método de tratamento. A avaliação deste item tem importância devido ao interesse na implementação da catálise heterogênea para tratamento de efluentes em escala industrial. A isso deve-se a importância do estudo mais detalhado desta variável de entrada.

Como os resultados obtidos com o catalisador sintetizado pelo método de impregnação para a variável concentração de catalisador não exercia uma influência significativa para a faixa estudada foi analisada a influência do catalisador sintetizado pelo método de impregnação em concentrações menores. O planejamento experimental para esta nova faixa de concentração e os resultados obtidos encontra-se na Tabela IV do Anexo II.

Na Tabela XVIII é apresentada a análise de regressão da VR, percentagem de LAS degradado, em função das interações entre concentração de catalisador (g L^{-1}) e tempo de exposição à radiação UV (min); pH e tempo de exposição à radiação UV (min); concentração de catalisador (g L^{-1}) e pH.

Tabela XVIII: Resultados da análise regressão linear múltipla da variável resposta (VR), percentagem de LAS degradado, em função das interações entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV; pH da solução de LAS e o tempo de exposição à radiação UV; concentração de catalisador e o pH.

| Parâmetro | Coefficiente | Erro | t-Valor | Significância (P) |
|--|--------------|-------|---------|-------------------|
| Constante | 39,74 | 3,20 | 12,40 | 0,0001 |
| Interação: Conc. do Catalisador × Tempo (X_1) | 41,21 | 1,98 | 20,72 | 0,0001 |
| Interação: pH × Tempo (X_2) | 0,18 | 0,033 | 5,45 | 0,0001 |
| Interação: Conc. do Catalisador × pH (X_3) | -152,13 | 8,86 | -17,15 | 0,0001 |

$$Y = 39,74 - 41,21X_1 + 0,18X_2 - 152,13X_3 \quad \text{Equação 4}$$

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos a partir da Tabela IV do Anexo II utilizando a ferramenta análise de regressão linear múltipla para verificar a interação entre a quantidade de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV na variável

resposta (VR), percentagem de LAS degradado, utilizando o catalisador sintetizado pelo método de impregnação.

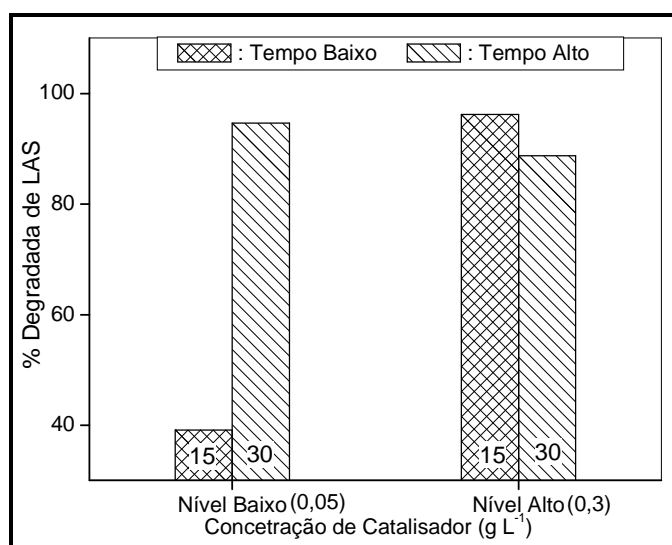


Figura 13: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,05 g L⁻¹ e 15 min e Nível Alto = 0,3 g L⁻¹ e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 13 observa-se que quando a concentração do catalisador e o tempo de exposição à radiação estão no nível baixo a percentagem de LAS degradado é pequena, porém quando a concentração de catalisador está no nível alto e o tempo de exposição permanece no nível baixo a percentagem de LAS degradado aumenta consideravelmente. Com relação ao tempo de exposição à radiação UV no nível alto não se observa uma diferença acentuada na percentagem de LAS degradado, quando se compara os diferentes níveis de concentração de catalisador (alto e baixo).

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos a partir da Tabela IV do Anexo II utilizando a ferramenta análise de regressão linear múltipla para verificar a interação entre o pH da solução de LAS e o tempo de exposição à radiação UV na variável resposta (VR), percentagem de LAS degradado, utilizando o catalisador sintetizado pelo método de impregnação.

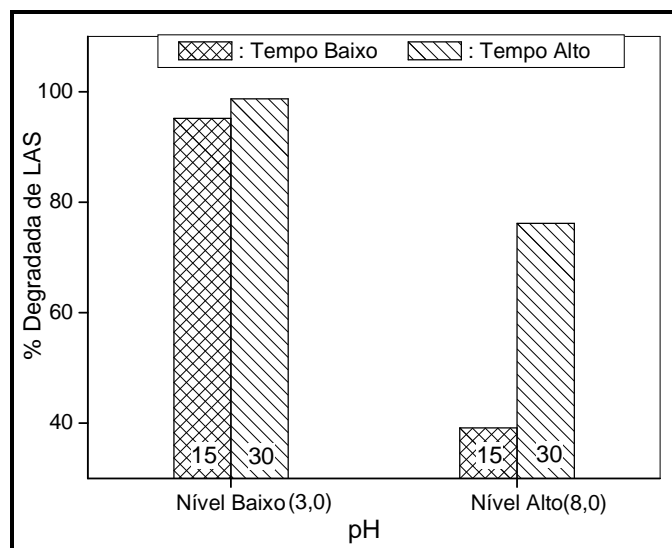


Figura 14: Representação da interação entre pH da solução de LAS e o tempo de exposição à radiação UV na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 3,0 e 15 min e Nível Alto = 8,0 e 30 min. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Observando a Figura 14 verifica-se uma interferência expressiva para o nível baixo de pH, pois mesmo no tempo de exposição à radiação UV no nível baixo a percentagem de LAS degradado é elevada. Em pH mais elevado a percentagem de LAS degradado pode aumentar consideravelmente com o aumento do tempo de exposição à radiação UV.

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos a partir da Tabela IV do Anexo II utilizando a ferramenta análise de regressão linear múltipla para verificar a interação entre concentração de catalisador e o pH na variável resposta (VR), percentagem de LAS degradado, utilizando o catalisador sintetizado pelo método de impregnação.

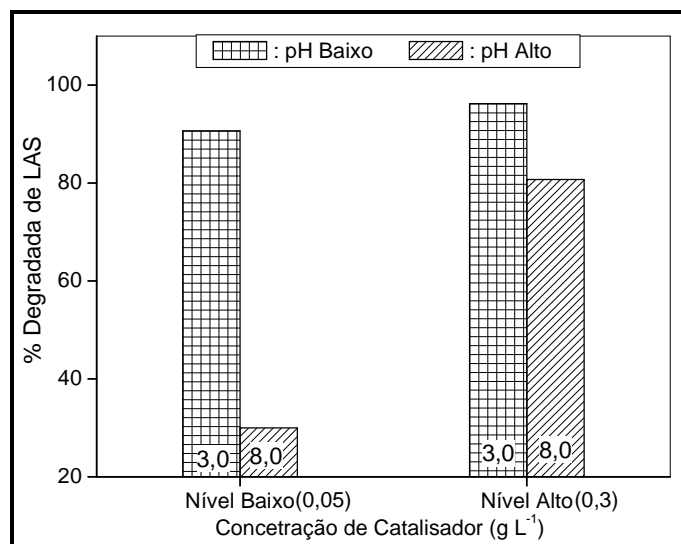


Figura 15: Representação da interação entre a concentração de catalisador e o pH na percentagem de LAS degradado, com o catalisador preparado por de impregnação, para análise de regressão linear múltipla, onde Nível Baixo = 0,05 g L⁻¹ e 3,0 e Nível Alto = 0,3 g L⁻¹ e 8,0. As barras indicam a média da percentagem degradada para interação entre os parâmetros avaliados. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 15 observa-se que em pH baixo os resultados de degradação de LAS são satisfatórios mesmo em concentração baixa de catalisador (90%). Para obter melhores resultados, na degradação de LAS, em pH mais elevado necessita-se elevar a concentração do catalisador.

Através da análise estatística realizada (análise de regressão linear múltipla) foram identificados como efeitos significativos para a VR, percentagem de LAS degradado, as interações entre concentração de catalisador (g L⁻¹) e tempo de exposição à radiação UV (min); pH e tempo de exposição à radiação UV (min); concentração de catalisador (g L⁻¹) e pH; pois, pelos dados da Tabela XVIII, P calculado é menor que 0,05, para o catalisador sintetizado pelo método de impregnação na faixa de concentração entre 0,05 e 0,3 g L⁻¹.

4.4. AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos para a reutilização do catalisador sintetizado pelo método de impregnação. As condições desta seqüência de experimentos foram fixadas em 30,0 minutos de exposição à radiação UV, 1,0 g L⁻¹ de catalisador e pH 8,0 no meio reacional (Tabela V do Anexo II). Esses experimentos foram designados de R^{*}-1 a R-8 e as condições foram definidas antes da realização dos cálculos para determinação das variáveis significativas.

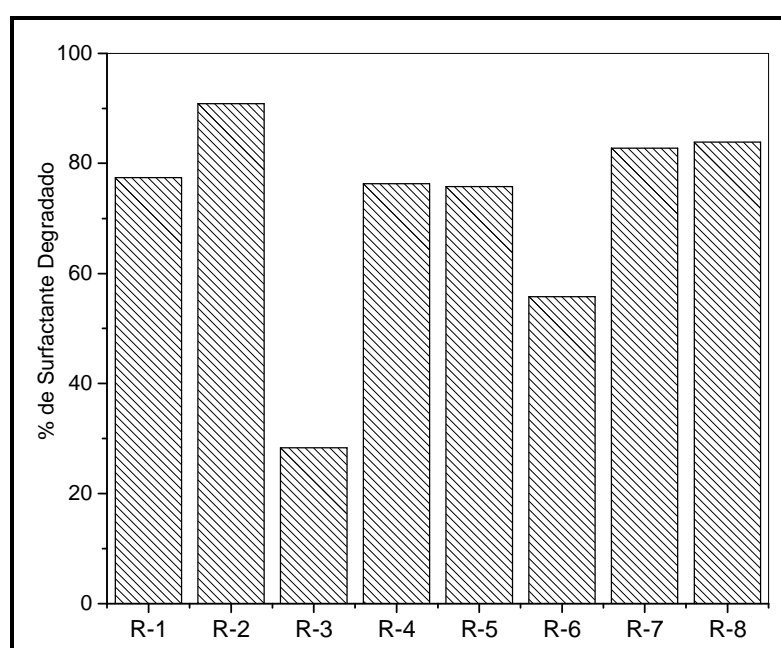


Figura 16: Avaliação do primeiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação onde se utilizou 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 8,0. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Os dados da Figura 16, mostram que no mínimo é possível reutilizar o catalisador 8 vezes (que foi o número mínimo testado), uma vez que na maioria dos experimentos a diminuição da concentração do LAS foi superior a 70%.

A Figura 17 representa um segundo conjunto de experimentos de reutilização. Onde foram utilizadas as mesmas condições experimentais do primeiro, porém a cada experimento o catalisador era lavado com água destilada sob agitação magnética, filtrado sob vácuo e secado em estufa por aproximadamente 40,0

minutos a 150°C. Estes experimentos de reutilização foram numerados de R-1A ao R-8A, segundo a seqüência descrita na Tabela VI do Anexo II.

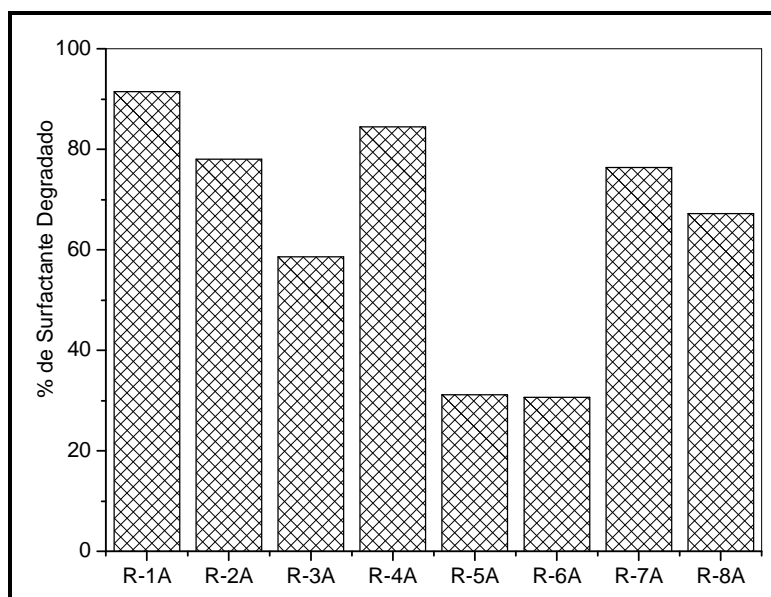


Figura 17: Avaliação do segundo teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação, onde se utilizou 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação, pH da solução de LAS igual a 8,0 e lavagem do catalisador. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Os dados da Figura 17 mostram uma variabilidade semelhante ao conjunto anterior, R-1 a R-8. Sendo assim, julga-se desnecessária a lavagem do catalisador antes de sua reutilização. Pode-se verificar que a variação obtida nesse conjunto de experimentos, foi à mesma que observado nos experimentos anteriores com estes catalisadores heterogêneos.

A Figura 18 apresentam os resultados obtidos para o reaproveitamento do catalisador sintetizado pelo método de impregnação. As condições desta seqüência de experimentos foram fixadas em 30,0 minutos de exposição à radiação UV, 0,5 g L⁻¹ de catalisador e pH 3,0 no meio reacional. Esses experimentos foram designados de R-1B a R-12B e as condições foram definidas após a realização dos cálculos para determinação das variáveis significativas. (Tabela VII do Anexo II)

* "R" = Experimento de Reutilização do Catalisador

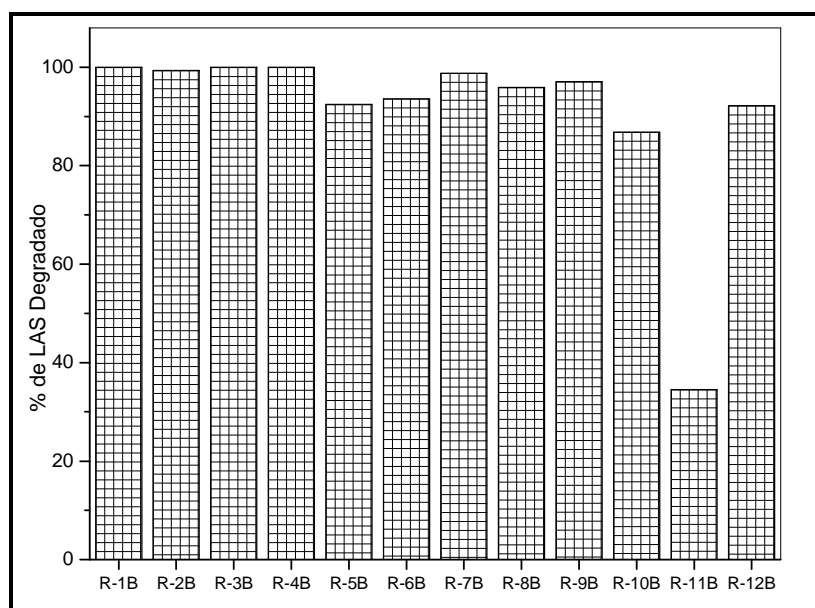


Figura 18: Avaliação do terceiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação, onde se utilizou 0,5 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 3,0. Concentração inicial de LAS = 0,5 mg L⁻¹.

Na Figura 18 observa-se um perfil homogêneo dos resultados de reutilização do catalisador preparado por impregnação, evidenciando a importância do pH da solução de LAS nestes ensaios, uma vez que o pH 3.0 apresentou degradação superior ao pH 8.0.

4.5. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE NA AMOSTRA REAL

A Figura 19, 20 e 21 representam os resultados obtidos com o tratamento por fotocatalise heterogênea em amostra real. Na Figura 19 verifica-se que a concentração de surfactante no efluente bruto (EB) é de 4,80 mg L⁻¹ concentração fora dos limites indicados para descarte do efluente. Após a realização do pré-tratamento por coagulação/floculação (T1) a concentração de surfactante baixou para 2,80 mg L⁻¹, ou seja, uma redução de 45%, mas ainda inviável para o descarte. Com a realização do tratamento por fotocatalise heterogênea (T2), Condição 1 da Tabela VIII, após pré-tratamento (T1), a concentração de surfactante ficou abaixo de 0,5 mg L⁻¹ o que representa uma redução de 83% em relação ao pré-tratamento.

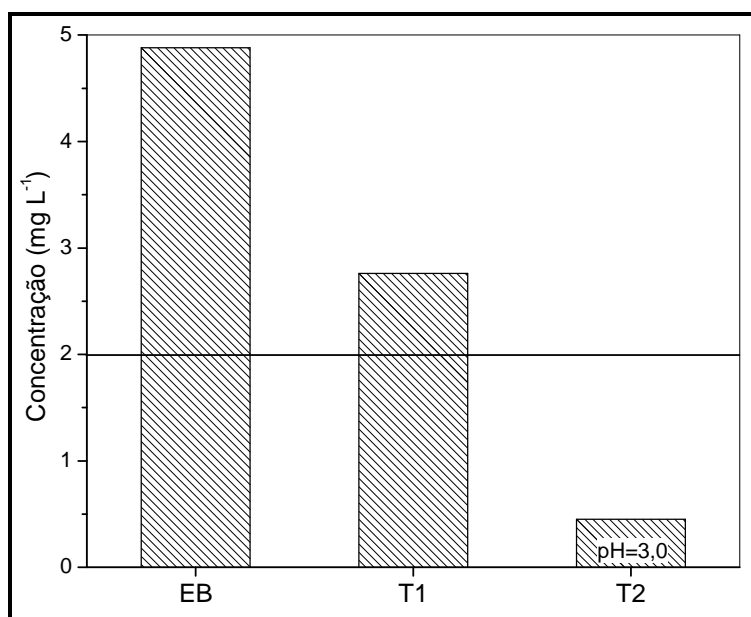


Figura 19: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T1 = pré-tratamento realizado por floculação/coagulação; T2 = após T1 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea Condição 1 da Tabela VIII. Sendo o padrão de emissão de 2 mg L⁻¹.

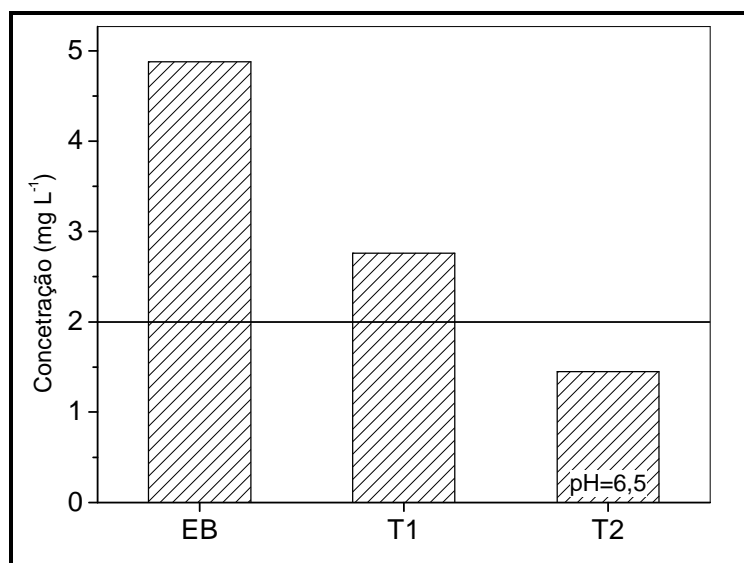


Figura 20: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T1 = pré-tratamento realizado por floculação/coagulação; T2 = após T1 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea Condição 2 da Tabela VIII. Sendo o padrão de emissão de 2 mg L⁻¹.

Na Figura 20 tem-se os resultados do efluente bruto ($EB = 4,8 \text{ mg L}^{-1}$), pré-tratamento por floculação/coagulação ($T1 = 2,80 \text{ mg L}^{-1}$) e a realização do tratamento por fotocatalise heterogênea ($T2$), Condição 2 da Tabela VIII. Observa-se que a concentração de surfactante ficou em $1,45 \text{ mg L}^{-1}$, o que representa uma redução de 52% em relação ao pré-tratamento.

Na Figura 21 tem-se os resultados do efluente bruto ($EB = 4,8 \text{ mg L}^{-1}$), após a realização do pré-tratamento por adsorção/coagulação/floculação ($T3$) a concentração de surfactante baixou para $68 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, neste caso tem-se uma redução de 98% da concentração inicial do surfactante. Com a realização do tratamento por fotocatalise heterogênea ($T4$), após pré-tratamento ($T3$), a concentração de surfactante ficou abaixo de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ o que representa uma redução de 66% em relação ao pré-tratamento.

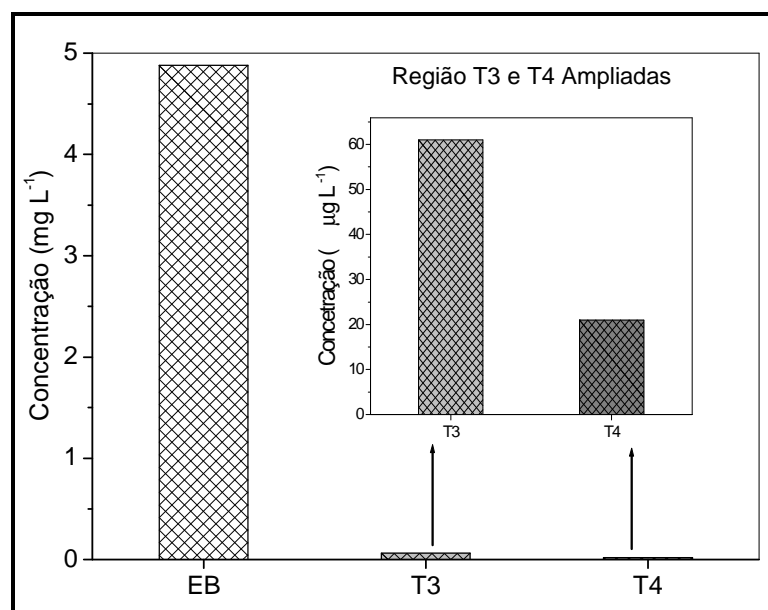


Figura 21: Representação gráfica da determinação da concentração de surfactante na amostra real e a sua redução após os tratamentos. Onde, EB = Efluente Bruto; T3 = pré-tratamento realizado por adsorção/floculação/coagulação; T4 = após T3 e realização do tratamento por fotocatalise heterogênea, condição 1 da Tabela VIII.

O pré-tratamento por adsorção/coagulação/floculação, reduz a concentração de surfactantes, para níveis inferiores ao máximo permitido ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$). Portanto, para este procedimento não haveria a necessidade de tratamento adicional que objetivasse trazer a concentração de surfactantes a níveis condizentes com o descarte. Desta forma a aplicação do procedimento por fotocatalise heterogênea foi realizado apenas para o efluente real que passou pelo pré-tratamento

coagulação/floculação, pois neste caso, a concentração residual é mais alta. (próximo a $2,8 \text{ mg L}^{-1}$).

Embora o tratamento do efluente por adsorção/coagulação/floculação (T3) mostra-se mais eficiente na redução do surfactante do que o tratamento por fotocatalise heterogênea (T1+T2), o tratamento com carvão ativo acaba gerando um inconveniente que é o lodo. Este lodo, mesmo sendo rico em carvão ativo, é de difícil reaproveitamento e apresenta custos elevados para a reutilização.

A partir do tratamento da amostra real por fotocatalise heterogênea realizaram-se os ensaios de reutilização do catalisador preparado por impregnação somente após o pré-tratamento do efluente por coagulação/floculação.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de reutilização, Tabela IX, do catalisador preparado por impregnação em amostra real utilizando a Condição 1 da Tabela VIII para o tratamento com fotocatalise heterogênea.

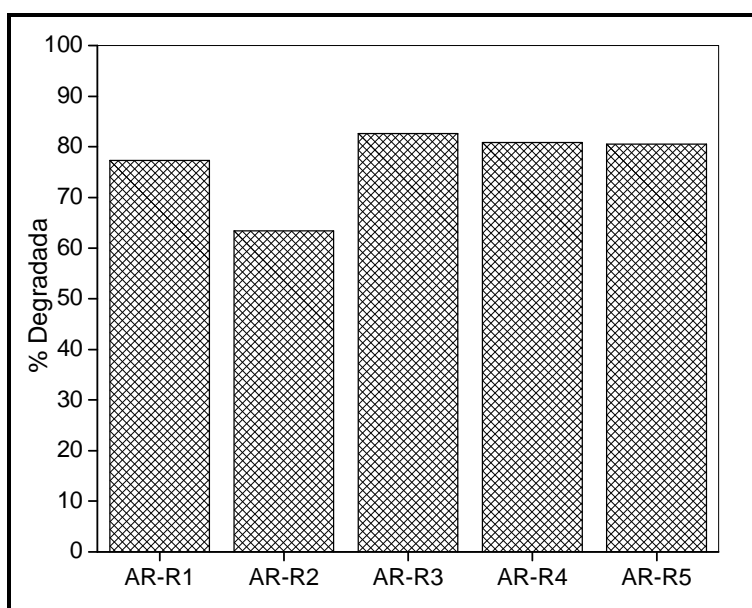


Figura 22: Representação gráfica dos testes de reutilização do catalisador sintetizado por impregnação na amostra real após pré-tratamento por coagulação/floculação, utilizando a Condição 1 da Tabela VIII para o tratamento com fotocatalise heterogênea. AR-R = Amostra Real – Reutilização.

No gráfico da Figura 22 percebe-se um perfil constante nos resultados de reutilização, em amostra real, do catalisador preparado por impregnação. Embora a redução do surfactante na amostra real tenha ficado um pouco abaixo ($\cong 80\%$) dos ensaios de reutilização do catalisador em solução padrão ($\cong 95\%$). Este fato

provavelmente ocorreu devido à presença de outros compostos na amostra real que podem que podem ser considerados interferentes. Bem como devido ao fato de que a concentração de surfactante na amostra real ser maior que a concentração deste composto nas soluções padrões. Portanto de um modo geral a reutilização mostrou-se adequada, mesmo em efluente real.

4.6. DETERMINAÇÃO DO ÍON SULFATO POR CROMATOGRAFIA IÔNICA NA AMOSTRA REAL

Para as amostras analisadas, foi realizado também a quantificação do íon sulfato por cromatografia iônica. Na Tabela XIX, encontra-se os valores obtidos.

Tabela XIX: Resultados da determinação de sulfato por cromatografia iônica

| Tratamento do Efluente | Concentração de sulfato (mg L ⁻¹) |
|---|--|
| Efluente Bruto | 536,5 |
| Pré-Tratado por Coagulação/Floculação (T1) | 525,2 |
| T1 e Foto-Catálise Heterogênea (T2) | 524,4 |
| Pré-Tratado por Adsorção/Coagulação/Floculação (T3) | 418,2 |
| T3 e Foto-Catálise Heterogênea (T4) | 492,6 |

Dentre os parâmetros estabelecidos para controle de efluentes industriais, um deles, é o sulfato. Os limites recomendados são de 250 mg L⁻¹ para água potável [50] e 1000 mg L⁻¹ para efluentes a serem lançados em corpos d'água [51]. Várias são as fontes de sulfatos, dentre as quais se podem citar descargas de efluentes domésticos (degradação de proteína); efluentes industriais (Ex.: indústrias de papel, farmacêutica); efluentes de lavanderias (surfactantes como o LAS em que o íon sulfato é o contra íon); águas tratadas com o emprego de coagulantes como sulfato de alumínio e sulfato ferroso [52]. A remoção do sulfato é muito difícil, pois se trata de um íon solúvel em água que só pode ser removido através de processos especiais como a troca iônica (com resina aniônica) e osmose reversa. Os principais problemas causados por águas com altos teores de sulfatos são: a corrosão, as incrustações em caldeiras e trocadores de calor, corrosão em coletores de esgoto [52].

No caso de lavanderias industriais o aporte adicional de sulfato deve-se ao fato deste estar presente como contra íon dos detergentes empregados, o que pode aumentar consideravelmente sua concentração. Os dados da Tabela XIX mostram que para o efluente em estudo, este parâmetro encontra-se abaixo do limite estabelecido para descarte de efluente industrial.

5. CONCLUSÕES

→ A metodologia implementada para a quantificação de surfactantes em solução padrão em amostra real, mostrou-se adequada, reproduzível, com bom limite de detecção.

→ De acordo com os resultados os catalisadores sintetizados, apresentam teor de metal suficiente para que os mesmos pudessem ser utilizados em reações fotoquímicas.

→ Tanto o catalisador sintetizado pelos métodos de impregnação quanto o catalisador sintetizado por “*grafting*” apresentam resultados satisfatórios mostrando-se eficiente na degradação de LAS.

→ Verificou-se que as variáveis independentes (pH, Tempo e concentração de catalisador) escolhidas para o estudo da degradação de LAS são significativas ao sistema, na faixa estudada (pH 3,0 – 8,0; tempo de exposição 15 – 30 min; concentração de catalisador de 0,05 – 0,3 g L⁻¹).

→ As equações obtidas permitem avaliar um conjunto de situações que podem ser alteradas com o objetivo de obter melhores resultados de degradação de LAS.

→ A ferramenta estatística utilizada, “*one-way*” ANOVA e análise de regressão linear múltipla, mostrou-se adequada para análise dos dados deste trabalho.

→ É possível a reutilização do catalisador sintetizado pelo método da impregnação de até 12 vezes (número mínimo testado), uma vez que a maioria dos experimentos teve diminuição da concentração do LAS superior a 95%, quando se utilizou 0,5 g L⁻¹ de catalisador, pH 3,0 na solução padrão de LAS e tempo de exposição à radiação UV de 30 minutos.

→ Na amostra real o catalisador sintetizado pelo método de impregnação foi reutilizado por 5 vezes mantendo o mesmo percentual de degradação. Não foi avaliado a reutilização por mais de 5 vezes.

→ Na fotocatalise heterogênea não há formação de resíduo oriundo do sistema tratado;

→ A fotocatalise heterogênea, com TiO₂ suportado em sílica, apresentou bom desempenho na degradação de surfactantes em efluente após tratamento primário.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a reutilização do catalisador por mais de 5 vezes em amostra real.
- Realizar testes de lixiviação do catalisador, TiO_2 , nas soluções aquosas.
- Realizar estudo detalhado da toxicidade do TiO_2 para microrganismo.
- Implementar a metodologia para determinar surfactantes por cromatografia líquida de alto desempenho e/ou cromatografia iônica.
- Avaliar a aplicabilidade da fotocatalise heterogênea para outros compostos orgânicos considerados potencialmente poluentes.
- Proposição de uma planta industrial para implementação de uma estação de tratamento de efluente com sistema proposto neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Braile, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A.; *Manual de Tratamento de Águas Residuárias*; São Paulo: CETESB; p. 764; **1993**.
2. Costa, R.H.R.; Martins, G.B.H.; *Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis do Estado de Santa Catarina*; In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES; Foz do Iguaçu, 14 a 19 de setembro de **1997**.
3. Mello, G.; *Caracterização e Tratamento de Efluentes de uma Lavanderia Industrial*; Universidade de Passo Fundo; 2000; p. 20.
4. McKay, G.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; **1982**, 32; 759.
5. McKay, G.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; **1982**; 32; 773.
6. Nassar, M.M., El-Geundi, M.S.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; **1991**; 50; 257.
7. Bigda, R.J.; *Chemical Engineering Progress*; **1995**; 12; 62.
8. Bolton, J.; *Journal of Advanced Oxidation Technologies*; **1996**; 1.
9. Leão, M.M.D.; Carneiro, E.V.; Andrade, L.I.F.; Soares, A.F.S.; Oliveira, A.P.; Santana, D.W.E.A; *Aplicação da Reação de Fenton na Remoção de Cor e da DQO de Efluentes Têxteis*; In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, 10 a 14 de maio de 1999.
10. Liao, C.H.; Kang, S.F.; Hung, H.P.; *Journal Environmental Science and Health*; **1999**; 4; 898.
11. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P.; *Química Nova*, **2000**; 504.
12. Wollner, H. J.; Kumin, V.M.; Kahn, P. A.; *Clarification by Flotation and Re-use of Laundry Waste Water*. *Sewage and Industrial Wastes*, V. 26, n 4, p. 509-519, Nova York 1954.
13. Gonçalves, M. F .F.; *Caracterização e estudo de tratabilidade dos efluentes líquidos das lavanderias industriais de Colatina(ES)*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo **1996**.

-
14. Matsuo, T; NISHI, T. *Activated carbon filter treatment of laundry waste water in nuclear power plants and filter recovery by heating in vacuum*. Carbon, v.38, p. 709-714, **2000**.
 15. Menezes, J. C. S. S., Dissertação de Mestrado – Tratamento e Reciclagem do Efluente de uma Lavanderia Industrial – PPGEM – UFRGS 2005;
 16. Lima, E.T. Comunicação via telefone, Toritama-PE janeiro de 2005;
 17. Packmam, R. F.; Sheiham, I.; *Journal of Institution of Water Engineer and Scientists*; **1977**; 96.
 18. Hesselink, F.T.H.; *Adsorption of Polyelectrolytes from Dilute Solutions*. In: Parfitt, G.D.E. Rochester, C.H.; *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*; New York: Academic Press; Cap.8; p.377-412; **1983**.
 19. Weber Jr.; *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; New York: Wiley-Interscience; **1972**.
 20. Gregory, J.; *Water Science and Technology*, **1993**; 27; 1.
 21. Fitch, E.B.; Stevenson, D.G.; *Gravity Separation Equipment: Clarification and Thickening*; In: PURCHAS, D.B. (Edt.); Croydon: Upland Press; 1977;.4; 81
 22. Solari, J. A.; *Engenharia Sanitária*; **1981**; 20; 3; 332.
 23. Bratby, J. *Coagulation and Flocculation: with an Emphasis on Water and Wastewater Treatment*; Croydon: Upland Press; 1980.
 24. Tchobanoglous, G.; Burton F.; Stensel, H.D.; *Wastewater Engineering Treatment and Reuse / Metcalf & Eddy*; Boston, McGraw Hill, 1819p, 2003.
 25. Pereira, W. S.; Freire, R.; *Química Nova*; **2005**; 28; 130.
 26. Hayec, N.A.; Dore, M.; *Environmental Technology Letters*; **1985**; 6; 37.
 27. Nogueira, R.P.; Guimarães, J.R.; *Engenharia Sanitária e Ambiental*; **1998**; 3; 97;
 28. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N.; *Química Nova*; **2002**; 25; 78.
 29. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Química Nova*; **1998**; 21; 69.
 30. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature (London)* **1972**, 238, 37.
 31. Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *J. Catal.*, 1993, 83, 404.
 32. Gonçalves, M. S. T.; Pinto, E. M. S.; Nkeonye, P.; *Dyes and Pigments*; **2005**, 64, 135.
 - 33 Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **1995**; 88; 163.

-
34. Parra, S.; Stanca, S. E.; Thampi, K. R.; *Applied Catalysis B: Environmental*; **2004**; 51; 107.
 35. Zhang, T.; Oyama, T.; Hidaka, H.; *Applied Catalysis B: Environmental*; **2003**; 42; 13;
 36. Santos dos, J. H. Z., Curso de Introdução à Catálise Heterogênea; UFRGS, 2000.
 37. Willey, J.D.; *Kirk-Othmer-Concise Encyclopedia of chemical Technology*, Wiley & Sons: Nova Yorque, 1980, 92.
 38. Satterfied, C.N.; *Heterogeneous Catalysis in Practice*; Chem. Eng. Ser.; McGraww Hill: Nova lorque, 1980, 92.
 39. Torre, M.; Marina, M. L.; *Critical Reviews in Anal. Chem.*; 1994; 24(5-6); 327;
 40. Geller, A. M.; Dissertação de Mestrado – Preparação de sílica organofuncionalizada à base de zircônio e estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas organoclorados – PGQ – UFRGS 2003.
 41. Iler, R.K., *The Chemistry of Sílica*; Wiley: Nova lorque, 1979.
 42. Arikí, L. N. H.; Airoldi, C.; *Química Nova*; **1999**, 22, 246.
 43. Grant, W.A.; *Rutherford Backscattering Spectrometry*. In: *Methods of surface analysis*, Walls, J.M. (Ed.), Cambrige University: Cambrige, 1988.
 44. Green, P. F.; Doyle, B. L.; *New Characterization Techniques for Thin Polymers Films*, em Tong, H.-M.; Nguyen, L T, Wiley & Sons: Nova lorque, 1999.
 45. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste Gulbenkiam (Ed.); Lisboa: Portugal, 1989, p 89.
 46. Schriver, D.F.; Drezdson, M. A.; *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2a Ed., John Wiley & Sons: Nova lorque, 1986.
 47. Errington, R. J., *Advanced Pratical Inorganic and Metalhorganic Chemistry*, 1a Ed., Chapman & Hall: Londres, 1997.
 48. American Public Health Association *Standard Methods: for the Examination of Water and Wastewater*. 5-59 – 5-63, 1998.
 49. Vieira, S.; *Estatística Experimental*; Editora Atlas S.A.: São Paulo; 1999.
 50. Portaria 1.469 do Ministério da Saúde.
 51. Artigo 19-A do Decreto número 8468 do estado de São Paulo de 2000 (não foram encontrados dados de parâmetro nacional).
 52. www.mundoquimico.hpg.com.br.

8. ANEXOS

8.1. ANEXO I: ISOTERMAS BET DOS CATALISADORES SINTETIZADOS

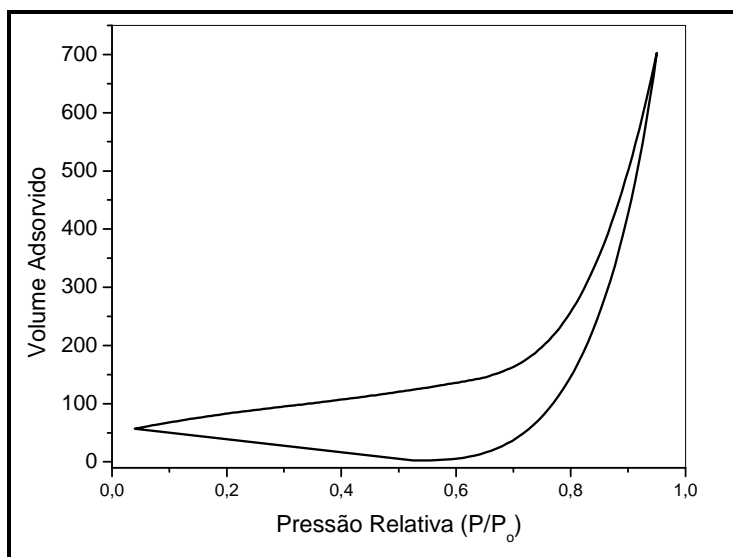


Figura 1: Isoterma BET da sílica utilizada como suporte.

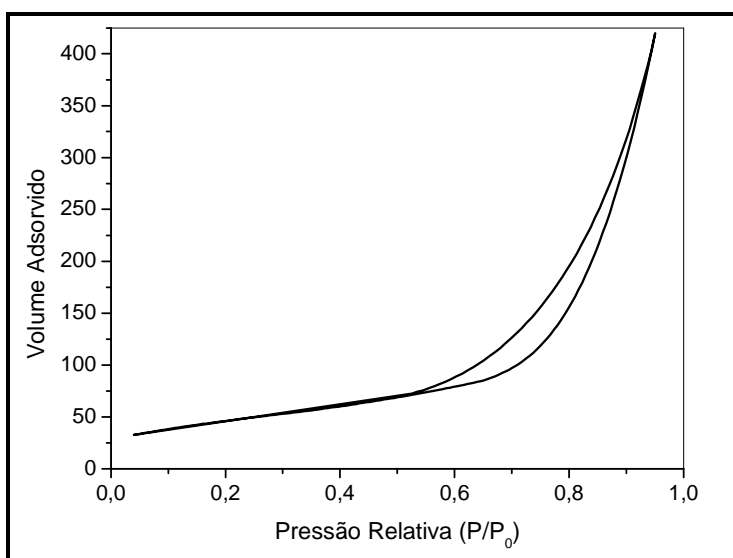


Figura 2: Isoterma BET da do catalisador sintetizado pelo método de impregnação.

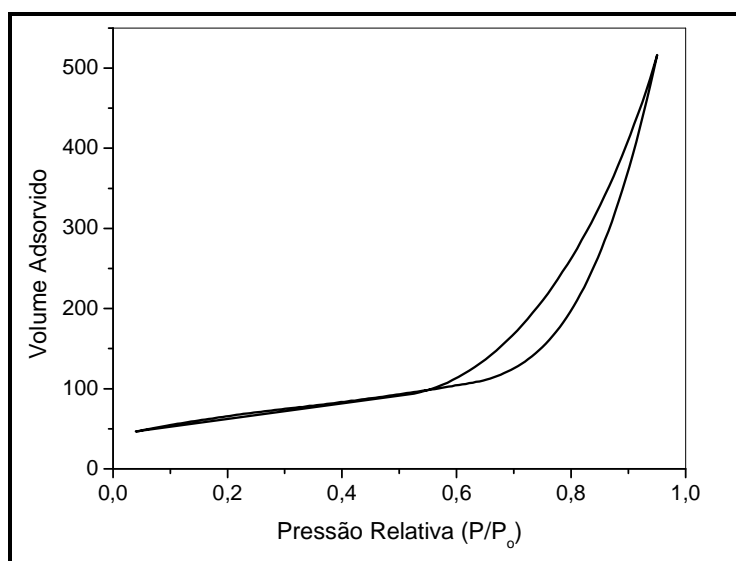


Figura 3: Isotherma BET da do catalisador sintetizado pelo método “*grafting*”.

8.2. ANEXO II: TABELAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM OS CATALISADORES SINTETIZADOS.

Tabela I: Planejamento experimental para avaliar a degradação de LAS e resultados obtidos com o catalisador sintetizado pelo método "*grafting*" expressos em função da % de LAS degradado.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g L ⁻¹) | Tempo de Radiação UV (min) | pH do meio | % Degradada de LAS |
|-------------|---|----------------------------|------------|--------------------|
| E-1 | 0,0500 | 30,0 | 3,0 | 23,51 |
| E-2 | 0,0250 | 15,0 | 3,0 | 8,35 |
| E-3 | 0,0250 | 30,0 | 8,0 | 12,90 |
| E-4 | 0,0500 | 15,0 | 8,0 | 19,0 |
| E-5 | 0,0375 | 22,5 | 5,0 | 1,80 |
| E-6 | 0,0250 | 30,0 | 3,0 | 12,65 |
| E-7 | 0,0500 | 15,0 | 3,0 | 5,30 |
| E-8 | 0,0500 | 30,0 | 8,0 | 21,50 |
| E-9 | 0,0250 | 15,0 | 8,0 | 1,25 |
| E-10 | 0,0375 | 22,5 | 5,0 | 3,80 |

Tabela II: Planejamento experimental para avaliar a degradação de LAS e resultados obtidos com o catalisador sintetizado pelo método de impregnação expressos em função da % de LAS degradado.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g L ⁻¹) | Tempo de Radiação UV (min) | pH do meio | % Degradada de LAS |
|-------------|--|-------------------------------|------------|--------------------|
| E-11A | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 76,91 |
| E-12A | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 97,25 |
| E-13A | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 59,32 |
| E-14A | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 12,59 |
| E-15A | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 51,62 |
| E-16A | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 45,81 |
| E-17A | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 10,61 |
| E-18A | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 30,99 |
| E-19A | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 23,11 |
| E-20A | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 18,48 |
| E-11B | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 88,19 |
| E-12B | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 45,64 |
| E-13B | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 33,04 |
| E-14B | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 23,06 |
| E-15B | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 42,49 |
| E-16B | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 35,66 |
| E-17B | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 4,67 |
| E-18B | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 24,63 |
| E-19B | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 15,18 |
| E-20B | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 6,78 |
| E-11C | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 61,64 |
| E-12C | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 22,76 |
| E-13C | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 17,06 |
| E-14C | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 9,80 |
| E-15C | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 14,46 |
| E-16C | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 73,25 |
| E-17C | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 35,80 |
| E-18C | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 17,60 |
| E-19C | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 7,44 |
| E-20C | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 49,71 |

Tabela III : Planejamento experimental para avaliar a degradação de LAS e resultados obtidos com o catalisador sintetizado pelo método de “*grafting*” expressos em função da % de LAS degradado.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g L ⁻¹) | Tempo de Radiação UV (min) | pH do meio | % Degradada de LAS |
|-------------|--|-------------------------------|------------|--------------------|
| E-31A | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 36,34 |
| E-32A | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 64,99 |
| E-33A | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 95,04 |
| E-34A | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 96,44 |
| E-35A | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 95,04 |
| E-36A | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 21,66 |
| E-37A | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 57,30 |
| E-38A | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 94,34 |
| E-39A | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 86,65 |
| E-40A | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 95,74 |
| E-31B | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 67,86 |
| E-32B | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 97,32 |
| E-33B | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 95,74 |
| E-34B | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 97,32 |
| E-35B | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 97,32 |
| E-36B | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 75,75 |
| E-37B | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 100 |
| E-38B | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 96,79 |
| E-39B | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 100 |
| E-40B | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 97,32 |
| E-31C | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 75,23 |
| E-32C | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 96,27 |
| E-33C | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 97,84 |
| E-34C | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 98,90 |
| E-35C | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 94,69 |
| E-36C | 0,5 | 30,0 | 8,0 | 79,96 |
| E-37C | 1,0 | 15,0 | 8,0 | 87,85 |
| E-38C | 1,0 | 30,0 | 3,0 | 95,21 |
| E-39C | 0,5 | 15,0 | 3,0 | 99,95 |
| E-40C | 0,75 | 22,5 | 5,0 | 90,48 |

Tabela IV: Planejamento experimental para avaliar a degradação de LAS e resultados obtidos com o catalisador sintetizado pelo método de impregnação em uma nova faixa de concentração do catalisador.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g L ⁻¹) | Tempo de Radiação UV (min) | pH do meio | % Degradada de LAS |
|-------------|--|-------------------------------|------------|--------------------|
| E-41A | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 30,70 |
| E-42A | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 77,05 |
| E-43A | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 97,15 |
| E-44A | 0,05 | 15,0 | 4,0 | 94,36 |
| E-45A | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 94,36 |
| E-46A | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 22,89 |
| E-47A | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 89,33 |
| E-48A | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 92,13 |
| E-49A | 0,05 | 15,0 | 3,0 | 87,66 |
| E-50A | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 90,45 |
| E-41B | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 96,28 |
| E-42B | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 96,28 |
| E-43B | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 97,01 |
| E-44B | 0,05 | 15,0 | 3,0 | 92,63 |
| E-45B | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 30,07 |
| E-46B | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 88,26 |
| E-47B | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 98,47 |
| E-48B | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 97,01 |
| E-49B | 0,05 | 15,0 | 3,0 | 80,24 |
| E-50B | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 36,01 |
| E-41C | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 96,83 |
| E-42C | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 96,83 |
| E-43C | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 95,59 |
| E-44C | 0,05 | 15,0 | 3,0 | 88,77 |
| E-45C | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 37,25 |
| E-46C | 0,05 | 30,0 | 8,0 | 84,42 |
| E-47C | 0,3 | 15,0 | 8,0 | 96,21 |
| E-48C | 0,3 | 30,0 | 3,0 | 96,21 |
| E-49C | 0,05 | 15,0 | 3,0 | 93,73 |
| E-50C | 0,175 | 22,5 | 5,0 | 30,70 |

Tabela V: Planejamento experimental e resultados do primeiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação onde utilizou-se 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 8,0 no ambiente reacional.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g.L ⁻¹) | Tempo de Radiação (min) | pH do meio | N. de Vezes Utilizado | % Degradada de LAS |
|-------------|---|-------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| R-1 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 1 ^a . Vez | 77,4 |
| R-2 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 2 ^a . Vez | 90,9 |
| R-3 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 3 ^a . Vez | 28,3 |
| R-4 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 4 ^a . Vez | 76,3 |
| R-5 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 5 ^a . Vez | 75,8 |
| R-6 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 6 ^a . Vez | 55,8 |
| R-7 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 7 ^a . Vez | 82,8 |
| R-8 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 8 ^a . Vez | 83,9 |

Tabela VI: Planejamento experimental e resultados do segundo teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação onde utilizou-se 1,0 gramas do catalisador; 30,0 minutos de radiação e pH da solução de LAS igual a 8,0. Onde o catalisador foi lavado com água destilada sob agitação magnética, filtrado sob vácuo e secado em estufa por aproximadamente 40,0 minutos a 150°C.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g.L ⁻¹) | Tempo de Radiação (min) | pH do meio | N. de Vezes Utilizado | % Degradada de LAS |
|-------------|---|-------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| R-1 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 1 ^a . Vez | 91,5 |
| R-2 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 2 ^a . Vez | 78,0 |
| R-3 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 3 ^a . Vez | 58,6 |
| R-4 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 4 ^a . Vez | 84,5 |
| R-5 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 5 ^a . Vez | 31,2 |
| R-6 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 6 ^a . Vez | 30,7 |
| R-7 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 7 ^a . Vez | 76,4 |
| R-8 | 1,0 | 30,0 | 8,0 | 8 ^a . Vez | 67,3 |

Tabela VII: Planejamento experimental e resultados do terceiro teste de reutilização do catalisador preparado pelo método de impregnação onde se utilizou 0,5 gramas do catalisador; 30,0 minutos de exposição à radiação e pH da solução de LAS igual a 3,0 no ambiente reacional.

| Experimento | Conc. do Catalisador (g.L ⁻¹) | Tempo de Radiação (min) | pH do meio | N. de Vezes Utilizado | % Degradada de LAS |
|-------------|---|-------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| R-1B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 1 ^a . Vez | 100 |
| R-2B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 2 ^a . Vez | 99,4 |
| R-3B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 3 ^a . Vez | 100 |
| R-4B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 4 ^a . Vez | 100 |
| R-5B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 5 ^a . Vez | 92,5 |
| R-6B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 6 ^a . Vez | 93,6 |
| R-7B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 7 ^a . Vez | 98,8 |
| R-8B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 8 ^a . Vez | 95,9 |
| R-9B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 9 ^a . Vez | 97,1 |
| R-10B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 10 ^a . Vez | 86,9 |
| R-11B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 11 ^a . Vez | 34,5 |
| R-12B | 0,5 | 30,0 | 3,0 | 12 ^a . Vez | 92,2 |

8.3. ANEXO III: ANÁLISE DA VALIDADE DO MODELO

Para que um modelo obtido através de regressão linear seja considerado adequado, deve-se considerar que seus erros ou resíduos seguem uma distribuição normal, são distribuídos independentemente (aleatórios), tem média zero e uma variância constante (homogênea). A verificação da adequação de modelos lineares pode ser realizada através dos resíduos padronizados colocados em um gráfico.

A suposição de normalidade dos resíduos pode ser verificada graficando-se os resíduos em um papel de probabilidade normal. A suposição de aleatoriedade dos resíduos pode ser verificada graficando-se os resíduos *versus* a variável independente (X). A suposição de homogeneidade da variância pode ser verificada graficando-se os resíduos *versus* os valores ajustados pelo modelo.

A Figura 1 apresenta os resíduos padronizados em função da ordem permitindo verificar a aleatoriedade dos resíduos para o catalisador preparado pelo método da impregnação (Parte II, item 4.3.4).

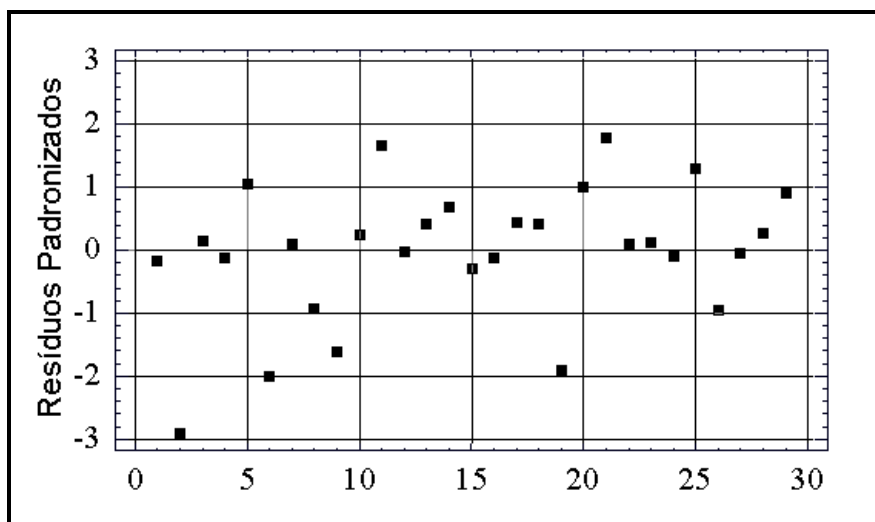


Figura 1: Gráfico dos resíduos \times ordem, para os experimentos realizados com o catalisador preparado pelo método de impregnação, Parte II (item 4.3.4).

A Figura 2 apresenta os valores observados, de percentagem de LAS degradado, em função dos valores preditos da percentagem de LAS degradado

segundo a Equação 4 do Item 4.3.4 ($Y = 39,74 - 41,21X_1 + 0,18X_2 - 152,13X_3$) permitindo verificar a suposição de normalidade dos resíduos.

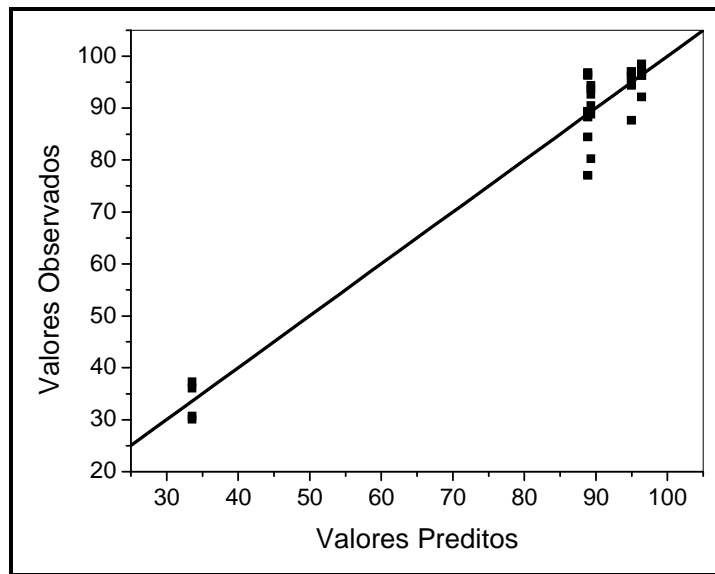


Figura 2: Papel da probabilidade normal para os experimentos realizados com o catalisador preparado pelo método de impregnação, Parte II (item 4.3.4).

A Figura 3 apresenta os resíduos padronizados em função dos níveis da VR, percentagem de LAS degradado, segundo a Equação 4 do Item 4.3.4 ($Y = 39,74 - 41,21X_1 + 0,18X_2 - 152,13X_3$) permitindo verificar a homogeneidade da variância.

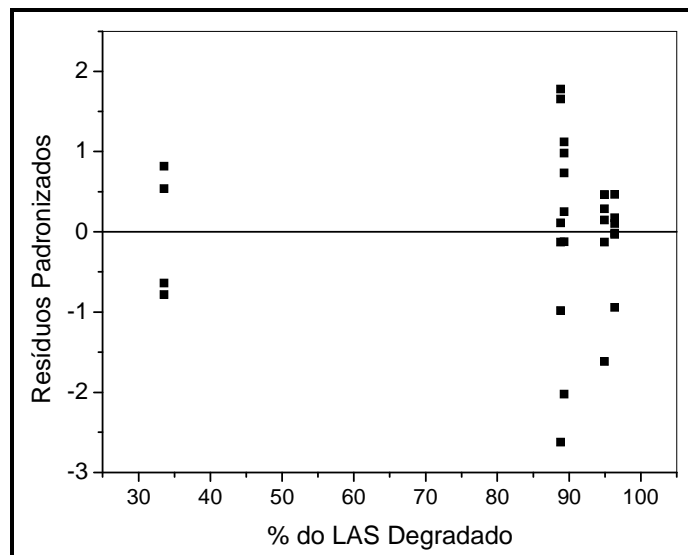


Figura 3: Resíduos padronizados em função da variável resposta prevista realizados com o catalisador preparado pelo método de impregnação, Parte II (item 4.3.4).