



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

ANDREIA SALES DE SOUSA PIMENTA

**APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COMO
TÉCNICA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL TÊXTIL**

**MARACANAÚ-CE
2021**

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COMO TÉCNICA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL TÊXTIL

ANDREIA SALES DE SOUSA PIMENTA

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Energias
Renováveis do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Cesar Barroso Salgado

**Maracanaú – CE
Agosto / 2021**

Dados Internacionais de Catalogação
na Publicação Instituto Federal do
Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P644a Pimenta, Andreia.

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR
COMO TÉCNICA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE
INDUSTRIAL TÊXTIL / Andreia Pimenta. - 2021.

48 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em
Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.

1. Efluente têxtil real. 2. Fotocatálise heterogênea solar. 3. Planejamento
fatorial. I. Título.

CDD 620.91

ANDREIA SALES DE SOUSA PIMENTA

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COMO
TÉCNICA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE
INDUSTRIAL TÊXTIL

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

BANCA EXAMINADORA

Bruno César Barroso Salgado (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará - IFCE

Marcelo Monteiro Valente Parente
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará - IFCE

João Carlos da Costa Assunção
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará – IFCE

DEDICATÓRIA

A Deus.

A meu esposo.

Aos meus pais e irmão.

Aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado esse privilégio de vivenciar essa experiência tão enriquecedora, fazendo-me crescer profissionalmente e pessoalmente.

A meu esposo, Ricardo Pimenta, por ser meu suporte durante essa jornada, me apoiando e dedicando-se a cuidar de mim durante todo esse período.

A minha mãe, Antonia Sales, por me fazer ser minha melhor versão, sendo meu exemplo e me mostrando desde cedo que poderia ser muito mais.

Ao meu pai, Josemir Alves, por ser um exemplo de coragem e ousadia.

Ao meu irmão, Thiago Sales, por acreditar em mim e me apoiar.

Aos meus familiares e amigos, por todos os incentivos e por me proporcionar momentos de refrigério.

Ao meu orientador, professor Bruno Cesar, por toda sua paciência e ensinamentos, sem ele nada disso seria possível.

Aos bolsistas Caian Sousa e Mayara Oliveira, que executaram um trabalho com tamanha maestria, fazendo com que superássemos quaisquer desafios.

RESUMO

O atual desafio da sociedade é o aumento da poluição associada ao aumento do consumo global de energia proveniente de combustíveis fósseis. A procura por fontes de energias sustentáveis e limpas tornou-se algo de fundamental importância para reverter os impactos negativos ao meio ambiente. Inúmeros estudos têm demonstrado que poluentes orgânicos podem ser degradados dos corpos hídricos e/ou efluentes pelos processos oxidativos avançados (POAs), estando essa técnica presente no contexto da química verde por apresentar características favoráveis ao meio ambiente, destacando-se a viabilidade de aplicação de fonte energética solar. Dessa forma, a aplicação da fotocatalise heterogênea em conjunto com utilização da energia solar se mostra como alternativa para o tratamento de efluentes que contém poluentes orgânicos persistentes, possibilitando a total mineralização dos compostos recalcitrantes. Assim, no presente trabalho foi realizada a aplicação da fotocatalise heterogênea como método de tratamento de efluente têxtil real sob radiação solar, investigando-se as variáveis do processo. Foi adotado efluente real de uma indústria têxtil, situada no município de Maracanaú-CE, com pH original (12,6) e os fotocatalisadores TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$. sob radiação solar, onde o sistema ficou disposto em área exposta à radiação solar localizada no IFCE campus Maracanaú. Em seguida, o catalisador de melhor performance foi aplicado através de um planejamento fatorial para avaliação da influência das variáveis do sistema, investigando-se a concentração do fotocatalisador, pH e tempo reacional. O dióxido de titânio (TiO_2) destacou-se por apresentar maior redução da cor do efluente (51,47%) em pH original (12,6), demonstrando maior eficiência. O teste ANOVA apresentou ajuste considerável com correlação (R^2) de 0,9155. Das variáveis investigadas, a concentração do catalisador, tempo e a relação pH e tempo apresentaram significância na resposta do ensaio. A aplicação do fotocatalisador TiO_2 em conjunto com a radiação em pH ácido levou a uma elevada redução da cor do efluente em 120 min (97,25%). Dessa forma, o sistema mostra-se potencialmente aplicável em sistemas reais de tratamento de efluente têxtil, obtendo-se uma alta taxa de remoção de cor, além de propor um processo mais sustentável, possibilitando o uso de fontes renováveis, como a radiação solar.

Palavras-Chave: Efluente têxtil real. Fotocatálise heterogênea solar. Planejamento fatorial.

ABSTRACT

The society's current challenge is the increased association associated with the increase in global consumption of fossil proven energy. The search for sustainable and clean energy sources has become something of fundamental importance to reversing the impacts on the environment. Numerous studies have shown that pollutants can be degraded from water bodies and/or effluents by advanced oxidative processes (POAs), qualifying this technique present in the context of green chemistry for presenting favorable characteristics to the environment, highlighting the feasibility of source application of solar energy. Thus, the application of heterogeneous photocatalysis together with the use of solar energy is an alternative for the treatment of effluents that contain persistent organic pollutants, enabling the total mineralization of recalcitrant compounds. Thus, in the present work, heterogeneous photocatalysis was applied as a treatment method for real textile effluent under solar radiation, investigating the process variables. Real effluent from a textile industry, located in the municipality of Maracanaú-Ce, with original pH (12.6) and TiO₂, ZnO, g-C₃N₄, g-C₃N₄/TiO₂ and C₃N₄/ZnO photocatalysts were applied. under solar radiation, where the system was placed in an open area of the Ifce Campos Maracanaú-ce. Then, the catalyst that showed the best results was applied together with factorial planning to assess the influence of the system variables, evaluating the photocatalyst concentration, pH and reaction time, then applying the ANOVA test. The titanium dioxide catalyst stood out for presenting a greater reduction in the color of the effluent (51.47%) at original pH (12.6), demonstrating greater efficiency. The ANOVA test showed considerable adjustment with a correlation (R²) of 0.9155. By the p-value, where they presented p-value less than 0.05, it is observed that only the catalyst concentration, time and the pH and time relationship were significant in the test response. The application of TiO₂ photocatalyst together with radiation at acidic pH led to a high color reduction of the effluent in 120 min (97.25%). Thus, the system is potentially applicable in real textile effluent treatment systems, obtaining a high rate of color removal, in addition to proposing a more sustainable process, enabling the use of renewable sources, such as solar radiation. However, further studies are needed to increase the efficiency of mineralization of organic pollutants.

Key Words: Real textile wastewater. Solar heterogeneous photocatalysis. factorial planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.	15
Figura 2. Médias mensais da irradiação solar no Brasil	19
Figura 3. Esquema do reator fotocatalítico empregado na fotodegradação do azul de metileno.	22
Figura 4. Esquema do sistema aplicado para descoloração do efluente têxtil	23
Figura 5. Comparação de eficiência entre os fotocatalisadores aplicados	26
Figura 6. Superfície de resposta para remoção de cor em função do pH e concentração do catalisador	29
Figura 7. Superfície de resposta para remoção de cor em função do pH e do tempo.	30
Figura 8. Influência das variáveis fotocatalítica de remoção de cor do efluente têxtil	32
Figura 9. Gráfico de Pareto para influência das variáveis na degradação do efluente têxtil	33
Figura 10. Resultados de descoloração do Efluente têxtil. $\text{TiO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3,0$ $t=120 \text{ min}$.	34
Figura 11. Atividade fotocatalítica do TiO_2 na descoloração do efluente têxtil. $\text{TiO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3,0$ $t=120 \text{ min}$.	35
Figura 12. Resultado de descoloração em efluente industrial têxtil.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis do planejamento fatorial.	24
Tabela 2. Resumos dos resultados dos ensaios.....	27
Tabela 3. Teste ANOVA para descoloração do efluente industrial têxtil.	31
Tabela 4. Resultados de mineralização do efluente têxtil	36
Tabela 5. Quadro comparativo de descoloração e mineralização de efluente têxtil em diferentes estudos	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Efluente Industrial Têxtil	11
2.1.1. Corantes	12
2.2. Processos Oxidativos Avançados	13
2.3. Fotocatálise heterogênea	14
2.4. Catalisadores para reações fotocatalíticas	16
2.5. Fatores que influenciam o processo fotocatalítico	16
2.5.1. pH	17
2.5.2. Temperatura	17
2.5.3. Concentração do composto orgânico	17
2.5.4. Concentração do fotocatalisador	17
2.5.5. Oxigênio dissolvido	18
2.6. Fonte de radiação	18
3. OBJETIVOS	20
3.1. Objetivo Geral	20
3.2. Objetivos Específicos	20
4. METODOLOGIA	21
4.1. Catalisadores aplicados	21
4.1.1. Preparo do fotocatalisador g-C ₃ N ₄	21
4.1.2. Preparo dos compósitos g-C ₃ N ₄ /ZnO e g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	21
4.2. Efluente têxtil aplicado	21
4.3. Ensaio fotocatalítico	22
4.4. Planejamento experimental	24
4.5. Cinética de adsorção e fotocatalise	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. Ensaio fotocatalítico	26
5.1. Planejamento experimental	27
6. CONCLUSÕES	38

1. INTRODUÇÃO

O atual desafio da sociedade é o aumento da poluição associada ao aumento do consumo global de energia proveniente de combustíveis fósseis. A procura por fontes de energias sustentáveis e limpas tornou-se algo de fundamental importância para reverter os impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana, causados pelo consumo exacerbado dos recursos naturais. Como fonte de energia abundante e sustentável, a energia solar se apresenta como uma matriz energética limpa mais atraente para substituir os combustíveis fósseis (ZHAO, S. N. *et al.*, 2018).

Inúmeros estudos (ROSMAN *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2020; ZANONI; YANAMAKA, 2016) têm demonstrado que poluentes orgânicos podem ser degradados dos corpos hídricos e/ou efluentes pelos processos oxidativos avançados (POAs), estando essa técnica presente no contexto da química verde por apresentar características favoráveis ao meio ambiente (FOTEINIS *et al.*, 2018). Dentre os POAs, o processo de fotocatalise heterogênea se destaca devido suas características operacionais, tais como reações em temperatura ambiente e a utilização da radiação solar como fonte energética (DIAZ-ANGULO *et al.*, 2019)

A fotocatalise heterogênea é baseada na absorção de fótons a partir da irradiação de sua superfície semicondutora. Recentemente, o fotocatalisador polimérico nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tornou-se foco para reações fotocatalíticas devido sua alta eficiência e capacidade de absorção de luz na região do visível (bandgap de 2,7 V), a qual constitui aproximadamente 43% da energia solar (YE *et al.*, 2017)

Segundo Chong *et al.* (2010), para se atingir uma alta taxa de reação fotocatalítica, particularmente em reações em meio aquoso, é necessária uma intensidade de luz relativamente alta para fornecer a energia necessária de fótons a cada sítio ativo da superfície do catalisador. Dessa forma, quando essa energia utilizada provier de fontes artificiais irá requerer altos custos, além da utilização de fontes não sustentáveis; uma solução para isso é a substituição

pela radiação solar, que tem uma alta disponibilidade energética, proporcionando, assim, alta taxa reacional fotocatalítica.

A disponibilidade do recurso energético solar e sua variabilidade espacial e temporal estão intrinsecamente relacionadas à disponibilidade desse recurso para aplicação. O Brasil apresenta características naturais favoráveis a utilização dessa fonte energética, possuindo valores de irradiação solar incidente em qualquer região do país (1550-2372 kWh/m².ano) superiores aos da maioria dos países da união europeia, como Alemanha (900-1250 kWh/m².ano), França (900 - 1650 kWh/m².ano) e Espanha (1200-1850 kWh/m².ano), destacando-se o nordeste brasileiro onde são alcançados os maiores índices (INPE, 2017).

Dessa forma, a aplicação da fotocatalise heterogênea em conjunto com utilização da energia solar se mostra como alternativa para o tratamento de efluentes que contém poluentes orgânicos persistentes, possibilitando a total mineralização dos compostos recalcitrantes, transformando-os em CO₂ e H₂O ou tornando-os menos complexos e biodegradáveis. Outro aspecto relevante da fotocatalise, além do aproveitamento da radiação solar, é a possibilidade de reuso do catalisador, reduzindo o consumo de insumos necessários, como também não há poluição secundária e ocorre uma redução ou até eliminação de geração de resíduos no processo (HU *et al.*, 2019).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Efluente Industrial Têxtil

As águas residuárias de algumas indústrias, como a têxtil e papel, contém corantes residuais que não são facilmente biodegradáveis (CHEKIR *et al.*, 2017). Segundo Vaiano *et al.* (2015), esses efluentes têm em sua composição corantes, pigmentos, produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais e vários compostos orgânicos.

Nos processos produtivos há sempre uma perda do corante utilizado, podendo levar a contaminação dos corpos hídricos. Tais corantes, mesmo em baixas concentrações em relação a outras substâncias encontradas nos efluentes das fábricas, causam diversos problemas como mudança de cor e redução da penetração da luz nas águas receptoras, interferindo em processos

biológicos como a fotossíntese (ARCANJO *et al.*, 2018; CHEKIR *et al.*, 2017). Devido a isso, os efluentes de indústrias que utilizam corantes em seus processos de produção necessitam de tratamentos adequados para a remoção desses contaminantes.

2.1.1. Corantes

Os corantes são uma das matérias primas mais utilizadas nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis, entre outras. São compostos orgânicos complexos, contendo grupos cromóforos baseado em diversos grupos funcionais tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano xanteno, cumarino, entre outros (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo com que o mesmo pode ser fixado aos tecidos. As classificações por aplicação dos mais utilizados são as seguintes, segundo Zanoni e Yanamaka (2016):

- Reativos: são altamente solúveis, aniônicos, sítios reativos do corante reagem com grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH;
- Ácidos ou aniônicos: solúveis em água, a fixação do corante se dá em meio neutro ou ácido e ocorre através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica ou Van der Waals;
- Básicos ou Catiônicos: a fixação acontece através dos sítios catiônicos do corante com os aniônicos da fibra. Normalmente aplica-se ácido acético para facilitar a fixação e aumentar a solubilidade em água;
- Diretos: são sais altamente solúveis em água, tingimento ocorre por adsorção via interação de Van der Waals em meio neutro ou levemente alcalino contendo eletrólitos ou mordentes;
- Azoicos ou naftois: são insolúveis em água, são sintetizados sobre a fibra durante o processo. Para proporcionar a fixação a fibra é

impregnada com um composto solúvel em água que apresenta alta afinidade por celulose.

Em relação à estrutura química, os corantes são classificados como (ZANONI; YANAMAKA, 2016): nitroso, nitro, azóico, estilbenzeno, difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indofenol, azina, tiazina, enxofre, lactona, aminocetona, hidroxicetona, antraquinona, indigóide, ftalocianina. Os mais importantes cromóforos são os grupos azo ($-N=N-$), carbonila ($>C=O$), nitro ($-NO_2$) e nitroso ($-N=O$).

2.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados tecnologias promissoras na degradação de contaminantes orgânicos devido sua elevada capacidade de mineralização e a não geração de resíduos secundários, diferentemente do que ocorre nos processos de adsorção e precipitação química. Essas características são consideradas as principais vantagens dos POAs em relação aos processos químicos e biológicos convencionalmente aplicados no tratamento de efluentes (LEI *et al.*, 2016). Contudo, vale ressaltar que existe a possibilidade de formação de produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que o poluente original durante a aplicação dos POAs (ARAÚJO *et al.*, 2014), dessa forma, é essencial realizar a caracterização do efluente após o processo e verificar a possibilidade da aplicação de outros métodos em conjunto.

Apesar dos POAs serem muito utilizados na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, estes processos também possuem ampla aplicação na remediação do solo, na produção de água ultrapura e melhora da qualidade do ar (HEGGO; OOKAWARA, 2017; KANG *et al.*, 2015).

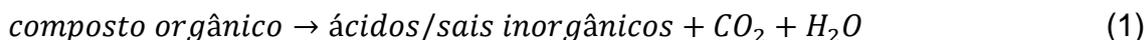
Os POAs apresentam algumas vantagens como:

- Transformam, em geral, compostos refratários em produtos biodegradáveis (DIAZ-ANGULO *et al.*, 2019; VELA *et al.*, 2018);
- Podem ser combinados com outros processos pré e pós-tratamentos (BERBERIDOU *et al.*, 2017);

- Geralmente consomem menos energia, com isso diminuindo o custo de operação (MELO; ROCHA; SILVA, 2018);
- Possibilitam tratamento *in situ* (CHENG *et al.*, 2016);
- Podem levar à completa mineralização (CO₂ e H₂O) do contaminante orgânico (CHENG *et al.*, 2016; MELO; ROCHA; SILVA, 2018).

Os processos oxidativos avançados são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila (OH^\cdot). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de compostos orgânicos em reduzido tempo reacional. O radical OH^\cdot tem um potencial de redução de +2,8 V (VELA, N. *et al.*, 2015), capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos conhecidos.

Neste processo, os radicais OH^\cdot iniciam uma série de reações que culminam, em um processo ideal, na mineralização do poluente, formando H₂O, CO₂ e ácidos/sais inorgânicos (Equação 1) (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018)



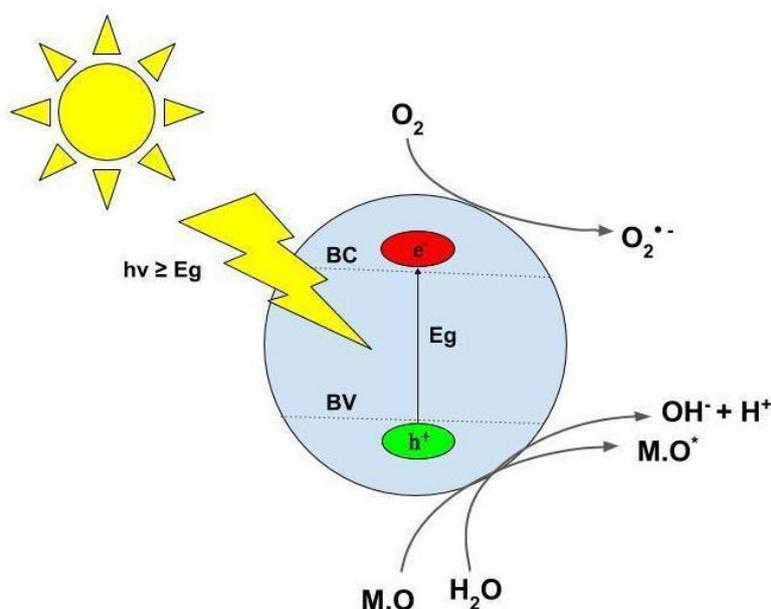
Quando o agente poluente está na mesma fase que se encontra o agente oxidante o sistema é denominado homogêneo, sendo alguns deles representados pelo peróxido de hidrogênio e ozônio. Para o caso em que os poluentes e agentes oxidantes estão em fases diferentes, esse sistema é chamado de heterogêneo, como são os casos dos semicondutores ativados a partir da radiação luminosa (ARAÚJO *et al.*, 2014)

2.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise consiste em uma reação fotoquímica na presença de um material catalítico, geralmente na superfície de um semicondutor, o qual assume estado de excitação ao ser irradiado com luminosidade de energia superior à sua band-gap, gerando pares fotoexcitados nas bandas de valência (h_{BV}^+) e de condução (e_{BC}^-), os quais são capazes de promover a oxidação e/ou redução, respectivamente, nos compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície, retornando o semicondutor ao seu estado eletrônico fundamental, podendo recomeçar o processo após absorver radiação novamente (WEN *et al.*, 2014).

A absorção da radiação na superfície do semiconductor leva a uma separação de cargas devido à promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV - região de menor energia) do catalisador semiconductor para a banda de condução (BC – região de maior energia), gerando uma lacuna (hole em inglês, h^+) na banda de valência. Para que isso ocorra é necessário que a energia absorvida seja igual ou superior à energia de band-gap (diferença de energia entre as bandas BV e BC), conforme apresentado no diagrama esquemático na Figura 1 (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018).

Figura 1. Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018

Onde:

BV: Banda de valência;

BC: Banda de condução;

e^- , h^+ : Par elétron-lacuna;

$h\nu$: Radiação externa;

M.O: Matéria orgânica;

M.O*: Matéria orgânica oxidada.

A reação fotocatalítica pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, chamados de fotocatalise direta e a fotocatalise indireta. O processo por via

direta se dá quando a lacuna foto gerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico. Já o processo de oxidação por via indireta ocorre quando a lacuna foto gerada na banda de valência reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, o qual pode oxidar a matéria orgânica (BARUAH; NAJAM KHAN; DUTTA, 2016).

Os fotocatalisadores utilizados nesses processos geralmente são semicondutores de óxidos metálicos com propriedades fotossensíveis. Esses fotocatalisadores geralmente são empregados na forma de uma suspensão ou imobilizados em superfícies. Os fotocatalisadores mais amplamente utilizados em processos oxidativos avançados são o dióxido de titânio (TiO₂, na forma cristalina anatase) e o óxido de zinco (ZnO), os quais têm apresentado forte atividade fotocatalítica (MIRANDA *et al.*, 2015; ROSMAN *et al.*, 2018).

2.4. Catalisadores para reações fotocatalíticas

Semicondutores têm sido testados como fotocatalisadores, como ZnO, WO₃, CdZ, SiTiO₃ e Fe₂O₃, alguns apresentando resultados satisfatórios como TiO₂ (VELA, Nuria *et al.*, 2018), enquanto outros, por outro lado, não sendo efetivos no processo de degradação, assim como podem apresentar instabilidade no meio reacional, como o ZnO que geralmente é instável em solução aquosa iluminada e o WO₃, o qual é adequado para iluminação solar, porém geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO₂ (CHONG *et al.*, 2010).

Além dos fotocatalisadores baseados em semicondutores metálicos, um semicondutor polimérico tem se destacado na aplicação em fotocatalise, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄). Isso se deve às suas propriedades como resistência química e térmica estáveis, alta dureza, baixa densidade, resistência ao desgaste, resistência à água e não tóxico (YE *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2018).

2.5. Fatores que influenciam o processo fotocatalítico

As reações fotocatalíticas apresentam taxas reacionais dependentes das variáveis operacionais, como o pH, temperatura, concentração de catalisador, concentração do substrato orgânico, intensidade luminosa e pressão de

oxigênio. A seguir é apresentada uma breve discussão dos efeitos desses fatores experimentais sobre o processo fotocatalítico.

2.5.1. pH

O pH, em alguns casos, é o principal fator de influência sobre a taxa de degradação do substrato, pois ele gera alterações na interface semicondutores/líquido acarretando variações no potencial redox e das propriedades de adsorção-dessorção do catalisador (ZANGENEH *et al.*, 2015).

2.5.2. Temperatura

Em geral, a taxa de degradação é diretamente proporcional à temperatura, sem que este parâmetro influencie significativamente o processo fotocatalítico devido a ativação fotônica não necessitar de aquecimento (SARKAR *et al.*, 2014). Segundo Zangeneh et al (2015), a melhor faixa de temperatura para a fotodegradação é no intervalo entre 20° e 80 °C, pois fora dessa faixa há uma redução da taxa de degradação devido alteração no processo de adsorção-dessorção do poluente na superfície do catalisador.

2.5.3. Concentração do composto orgânico

Assim como os outros parâmetros, a concentração inicial de poluente afeta o desempenho do processo fotocatalítico. Dessa forma, concentrações muito altas de poluente, principalmente os que possuem cor, diminuem a transmitância da luz no meio, dificultando a absorção de fótons pelo fotocatalisador. De maneira geral, a fotocatalise é favorecida em concentrações de poluentes próximas da saturação da superfície do sólido, quando a taxa de reação se torna constante (FOTIOU *et al.*, 2015; ZANGENEH *et al.*, 2015).

2.5.4. Concentração do fotocatalisador

A velocidade de reação é diretamente proporcional à concentração de catalisador, pois quanto maior a quantidade de catalisador no meio, maior o número de sítios ativos gerados pela incidência da luz. Porém, a partir de certo limite ocorre um aumento da turbidez do meio, acarretando o espalhamento da luz ao invés da absorção dessa. Uma grande quantidade de material particulado

em suspensão irá impedir a penetração da luz no interior do reator, diminuindo, assim, a taxa de remoção (JALILVAND *et al.*, 2019).

2.5.5. Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido, presente no sistema de fotocatalise, favorece a reação devido ao seu caráter eletrofílico, agindo como um sequestrante de elétrons e minimizando a recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+). Além disso, o O_2 é reduzido na banda de condução a radical superóxido (O_2^-), o qual possui elevado potencial para oxidação de moléculas orgânicas (SARKAR *et al.*, 2014).

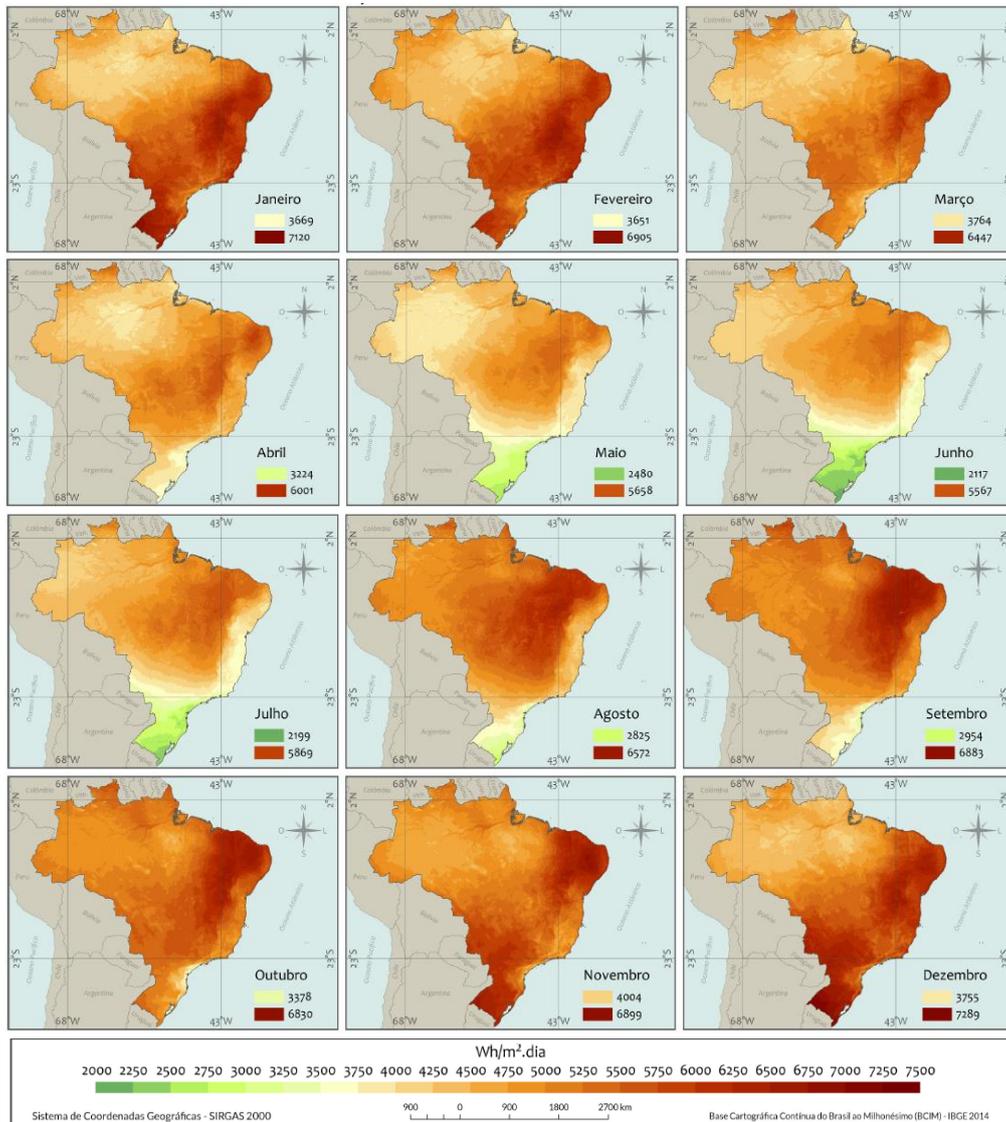
2.6. Fonte de radiação

A intensidade luminosa determina a quantidade de fótons que está disponível para ser absorvida pelo catalisador em um dado comprimento de onda (YE *et al.*, 2017). Sakar *et al.* (2014) observaram que a relação entre intensidade e taxa de degradação apresenta dependência linear em baixos níveis de intensidade, enquanto para elevadas intensidades a taxa de degradação passa a ser função da raiz quadrada da intensidade de luz.

Segundo Chong *et al.* (2010), para atingir uma alta taxa de reação fotocatalítica, particularmente em reações no meio aquoso, é necessária uma intensidade de luz relativamente alta para fornecer a energia necessária de fótons a cada sítio ativo da superfície do catalisador. A energia solar é uma das alternativas energéticas mais promissoras, devido sua alta disponibilidade, e se caracteriza como uma energia limpa e sustentável (COUTO; OLIVEIRA; BRAGA, 2016).

O Brasil tem considerável potencial solar durante todo o ano por estar localizado entre os trópicos, e há pouca variação dos índices de irradiação solar por está muito próximo da linha do equador (NETO; COSTA; PINTO, 2009). Destaca-se a região Nordeste brasileira, onde são alcançados os maiores índices de irradiação do país, como pode ser verificado no mapa da irradiação média mensal do Brasil (Figura 2), durante todo o ano essa região apresenta pouquíssima variação e um intenso potencial energético (INPE, 2017).

Figura 2. Médias mensais da irradiação solar no Brasil



Fonte: (Atlas Brasileiro de Energia Solar – INPE, 2017)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar a aplicação da fotocatalise heterogênea como método de tratamento de efluente têxtil real sob radiação solar, investigando-se as variáveis do processo.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a fotoatividade em radiação solar e eficiência dos catalisadores TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ e aplicar no sistema de tratamento o catalisador que apresentar maior eficiência;
- Avaliar a influência das variáveis operacionais através de ensaios via planejamento fatorial;
- Aplicar o catalisador de maior eficiência no tratamento de efluente real da indústria têxtil nas condições ótimas definidas pelo planejamento experimental;
- Avaliar o comportamento cinético reacional fotocatalítico e adsortivo.

4. METODOLOGIA

4.1. Catalisadores aplicados

Foram aplicados os catalisadores TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, e os compósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ para a avaliação de eficiência entre esses em aplicação da radiação solar. O TiO_2 e ZnO aplicados foram os comerciais, TiO_2 P25 Degussa (Evonik, 80% anatase e 20% rutilo) e ZnO PA (Dinâmica), enquanto os demais foram sintetizados.

4.1.1. Preparo do fotocatalisador $\text{g-C}_3\text{N}_4$

O fotocatalisador nitrato de carbono grafítico foi produzido a partir da decomposição térmica da melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Sigma-Aldrich), segundo a metodologia aplicada por Zhao *et al.* (2018). Foram pesados 24 g de melamina e promovida sua pirólise a $500\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de rampa de 5° C/min , sendo mantido por um período de 2 h, resultando na produção de 12,8 g de um sólido de tonalidade amarelada característica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, posteriormente foi macerado até ficar em um aspecto de pó.

4.1.2. Preparo dos compósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

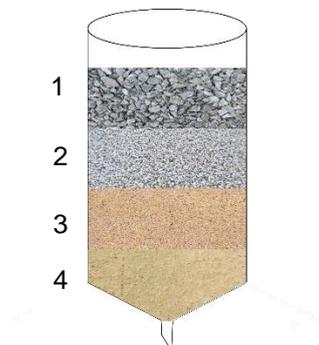
Foram pesadas massas iguais (1,0 g) dos catalisadores $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e ZnO , e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e TiO_2 em uma proporção de 1:1 em ambos os casos, em seguida feita a homogeneização dos catalisadores em água destilada (25 mL), foi dispersado homogeneamente via ultrassom de ponta. Posteriormente, toda a água foi evaporada em banho-maria, e o sólido levado à estufa por 12 h para retirada da umidade restante, em seguida levado a mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, por fim macerado o sólido final para redução do tamanho de partícula.

4.2. Efluente têxtil aplicado

O efluente real utilizado foi coletado de indústria têxtil situada na cidade de Maracanaú-CE, Brasil. A coleta foi realizada anterior ao tratamento realizado pela indústria, sendo prontamente armazenado sob refrigeração. Todos os testes foram realizados com o efluente real de apenas uma coleta, sendo previamente homogeneizado antes do uso. Anteriormente aos testes

fotocatalíticos, o efluente foi submetido à filtração em filtro de areia, conforme Figura 3, para redução do material em suspensão que pode interferir negativamente no processo de adsorção e catálise na superfície do catalisador.

Figura 3. Esquema do filtro de areia aplicado na filtração do efluente.



- 1- Camada de areia fina, 2- camada de areia grossa, 3- camada de brita menor, 4- camada de brita maior.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3. Ensaios fotocatalíticos

Para avaliação de eficiência entre os fotocatalisadores sob radiação solar, foram aplicados os catalisadores TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, e os compósitos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$. Em um Becker foi adotado o volume de 200 mL do efluente bruto filtrado com pH original (pH 12,6), sob agitação magnética, concentração do catalisador de 1 g/L, conforme apresentado na Figura 4. Anteriormente à aplicação da radiação solar, foi deixado em agitação no escuro por 30 minutos para promoção do equilíbrio de adsorção/dessorção.

Passado esse período, fez-se a exposição à radiação solar, no intervalo de 12:00 às 15:00. Os recipientes empregados estavam cobertos por vidro de relógio para reduzir a perda por evaporação. Alíquotas foram coletadas após decorrido os 30 minutos no escuro e após as 3 h de exposição à radiação solar, sendo submetidas à centrifugação para a separação do catalisador disperso da solução, realizada análise de absorvância em espectrofotômetro (Thermo) nos comprimentos de onda 665 nm e 253 nm, esse último para avaliação em conjunto com os resultados de carbono orgânico total, avaliando-se a mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente. O desempenho

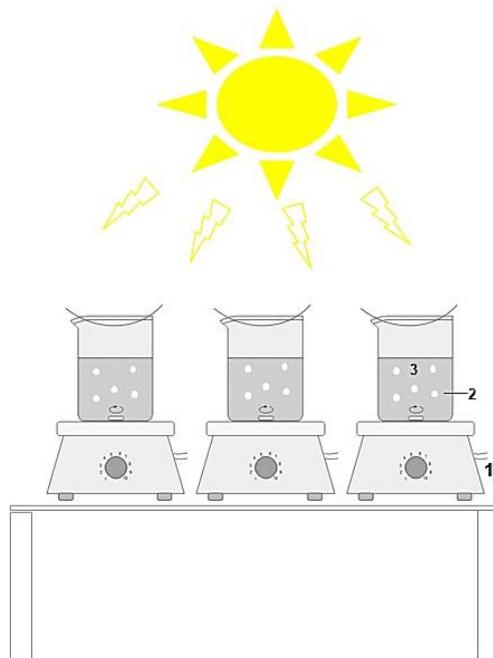
do processo foi acompanhado pela descoloração do efluente, conforme equação 2.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(\frac{abs_0 - abs}{abs_0} \right) \cdot 100$$

(2)

Em que abs_0 e abs representam os valores de absorbância inicial e final do efluente ao final do tempo reacional.

Figura 4. Esquema do sistema aplicado para descoloração do efluente têxtil



1- Agitadores magnéticos, 2- fotocatalisador disperso no efluente 3- efluente industrial têxtil.

Fonte: Elaborado pelo autor

Em paralelo, foram realizados mais dois experimentos sob as mesmas condições, sendo um sem a presença de luz a fim de descontar o efeito da adsorção e obter um resultado líquido da reação fotocatalítica, e outro sem o catalisador na presença da luz para verificar a estabilidade do efluente na presença da radiação, ou seja, o efeito de fotólise sobre o efluente.

A mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente foi monitorada pela análise de Carbono Orgânico Total (COT), utilizando um

analisador de COT Sievers InnovOx (General Eletrics®). Para a determinação da mineralização foram analisadas apenas as alíquotas inicial e final dos ensaios, o cálculo utilizado para obtenção da mineralização foi conforme equação 3.

$$\text{Mineralização (\%)} = \left(\frac{COT_0 - COT}{COT_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Em que COT_0 e COT representam as concentrações (mg/L) inicial e final efluente ao final do tempo reacional.

4.4. Planejamento experimental

Para o catalisador de melhor desempenho fotocatalítico, foram realizados estudos alterando as variáveis operacionais para obtenção das melhores condições de tratamento. Foi elaborado um planejamento experimental para a verificação da influência dos parâmetros operacionais reacionais, avaliando-se a interação entre esses. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições do item 4.3, aplicando-se as alterações reacionais de acordo com a Tabela 1. Os fatores foram pH, concentração do fotocatalisador e tempo de irradiação. A Tabela 1 apresenta os detalhes dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial 2³. O planejamento foi realizado utilizando-se o software Statistica® 10.

Tabela 1. Variáveis do planejamento fatorial.

Ensaio	[Cat](g/L)	pH	Tempo (h)
1	1.5	original (12,6)	1
2	1.5	original (12,6)	3
3	1.5	3	1
4	1.5	3	3
5	0.5	original (12,6)	1
6	0.5	original (12,6)	3
7	0.5	3	1
8	0.5	3	3
9	1	7.8	2

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos foram alimentados no mesmo programa para análise de variância (ANOVA).

4.5. Cinética de adsorção e fotocatalise

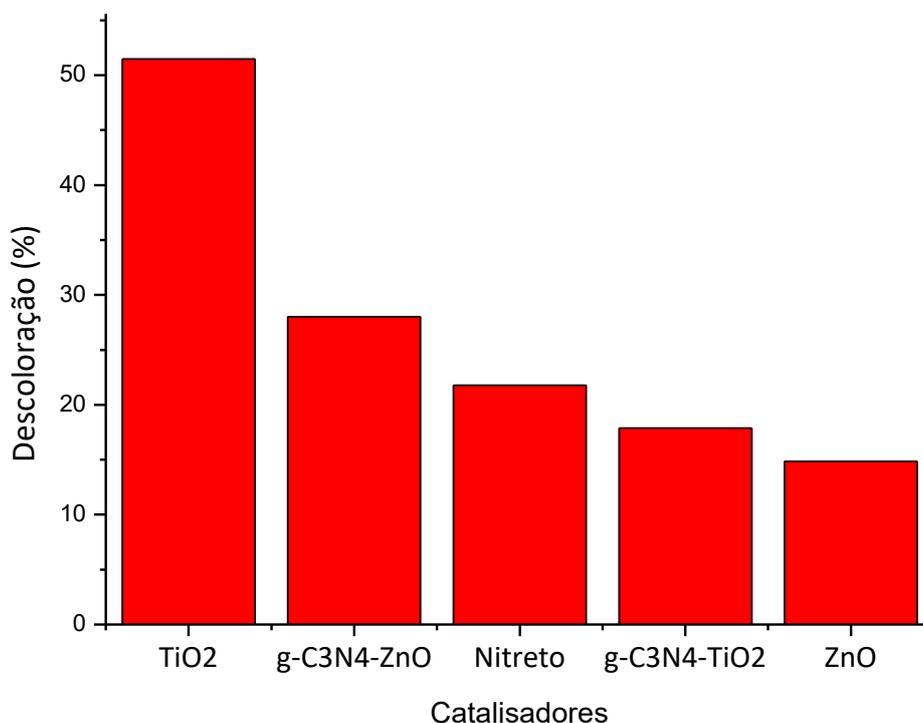
Sob condições reacionais de melhor performance fotocatalítica, ensaios cinéticos de adsorção e fotocatalíticos foram realizados para análise comparativa dos dois processos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio fotocatalítico

Foram comparadas as performances dos catalisadores TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ através da descoloração do efluente nas mesmas condições e pelo mesmo período. Na figura 5 estão apresentados os resultados obtidos da descoloração do efluente para cada catalisador testado. Aquele que se destacou por apresentar maior redução da coloração do efluente foi o catalisador dióxido de titânio (51,47%), demonstrando maior eficiência. Apesar do TiO_2 não ser excitado sob radiação visível, o espectro solar possui aproximadamente 4-5% de sua energia localizada na região do ultravioleta, condizente com a energia necessária para ativação deste material. Devido suas características altamente oxidativas, o TiO_2 leva a produção de radicais hidroxila em sua superfície, além de sua ação direta sobre o substrato superficialmente adsorvido.

Figura 5. Comparação de eficiência entre os fotocatalisadores aplicados



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ZnO apresenta características espectroscópicas semelhantes ao TiO₂, porém sua instabilidade oferece obstáculos à sua aplicação. Já o g-C₃N₄ é um excelente material para fins de absorção da região do visível, entretanto possui banda de valência incapaz de converter água e íons hidroxila em radicais hidroxila, possuindo reduzido potencial para oxidação. Por fim, os compósitos testados não apresentaram resultados satisfatórios, demandando uma investigação mais detalhada acerca da proporção entre os materiais, sendo este fator limitante para o objetivo de separação de cargas do catalisador excitado.

5.1. Planejamento experimental

Devido a melhor performance fotocatalítica, o TiO₂ foi adotado na sequência do estudo. Realizou-se o planejamento fatorial 2³ com ponto central, no qual foram variados o pH, a concentração do catalisador e o tempo de irradiação. Com o planejamento experimental foi possível analisar quais variáveis foram significativas ou limitantes para o tratamento estudado. A Tabela 2 mostra os 9 ensaios realizados, sendo executados de maneira aleatória com foco em minimizar os erros sistêmicos.

Tabela 2. Resumos dos resultados dos ensaios

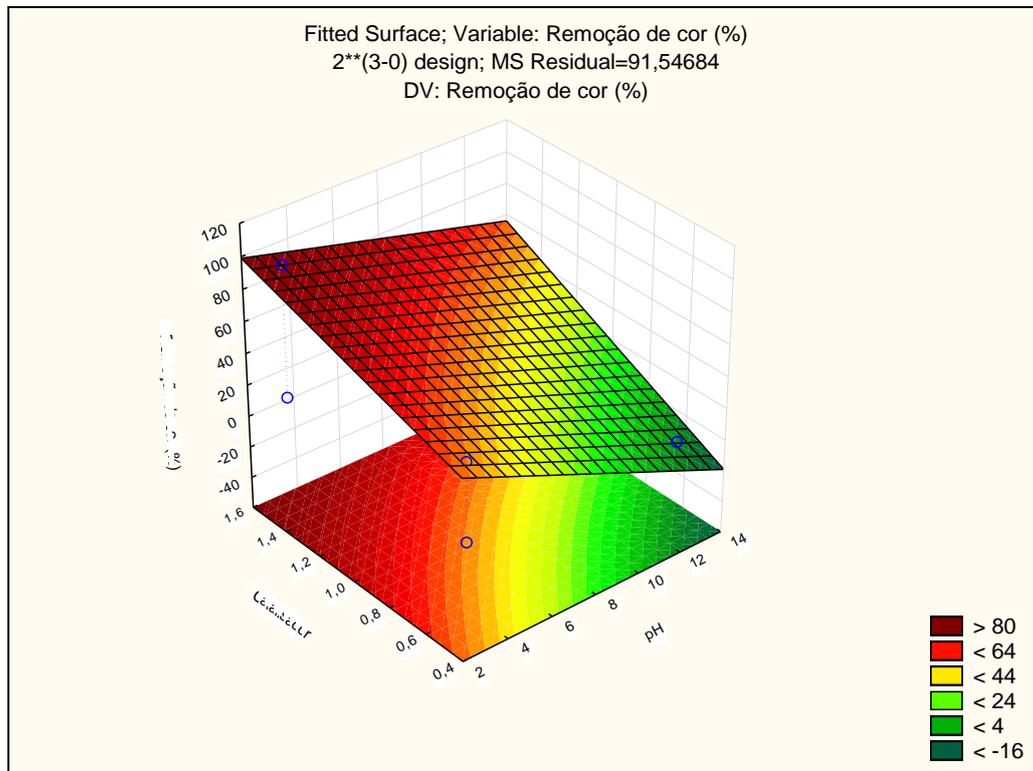
Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)			Resposta	
	[Cat] (g/L)	pH	Tempo (h)	Adsorção (%) (30 min)	Descoloração Efluente (%)
1	1,5	12,6	1	11,11	47,25
2	1,5	12,6	3	11,11	52,45
3	1,5	3,0	1	23,08	17,33
4	1,5	3,0	3	23,08	96,00
5	0,5	12,6	1	6,62	0
6	0,5	12,6	3	6,62	0
7	0,5	3,0	1	0	0
8	0,5	3,0	3	0	49,50
9	1	7,8	2	9,20	22,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para adsorção, percebe-se que há influência da concentração do catalisador, pois com o seu acréscimo há um aumento na quantidade adsorvida, sendo este fato relacionado a maior disponibilidade de sítios ativos no meio reacional, observando-se os ensaios 5, 9 e 1, respectivamente, onde há um aumento da adsorção em função da concentração do catalisador. Esse resultado é potencializado em meio ácido, comparando-se os ensaios 2 e 4, onde no experimento 4 (pH 3,0) a fração adsorvida é o dobro do ensaio 2 (pH 12,6). Por consequência, também é percebido um aumento da fotocatalise, evidenciando-se o fato de que esse processo é uma reação de superfície.

Com relação à fotocatalise, a concentração do catalisador demonstra ter influência no sistema, podendo-se verificar que nos ensaios onde o catalisador estava em menor concentração não houve descoloração pós-adsorção (ensaios 5 a 7), sendo este fato relativo à quantidade de catalisador presente no meio onde demonstrou não ser suficiente para superar a interferência da forte coloração do efluente, assim não sendo capaz de absorver radiação e gerar o par elétron-lacuna. Quando avaliados os ensaios 1 a 4, os de maior concentração do catalisador, percebe-se um incremento na resposta fotocatalítica, o que se deve ao aumento da probabilidade de absorção da radiação. A figura 6 ilustra o efeito do pH em relação a concentração de catalisador.

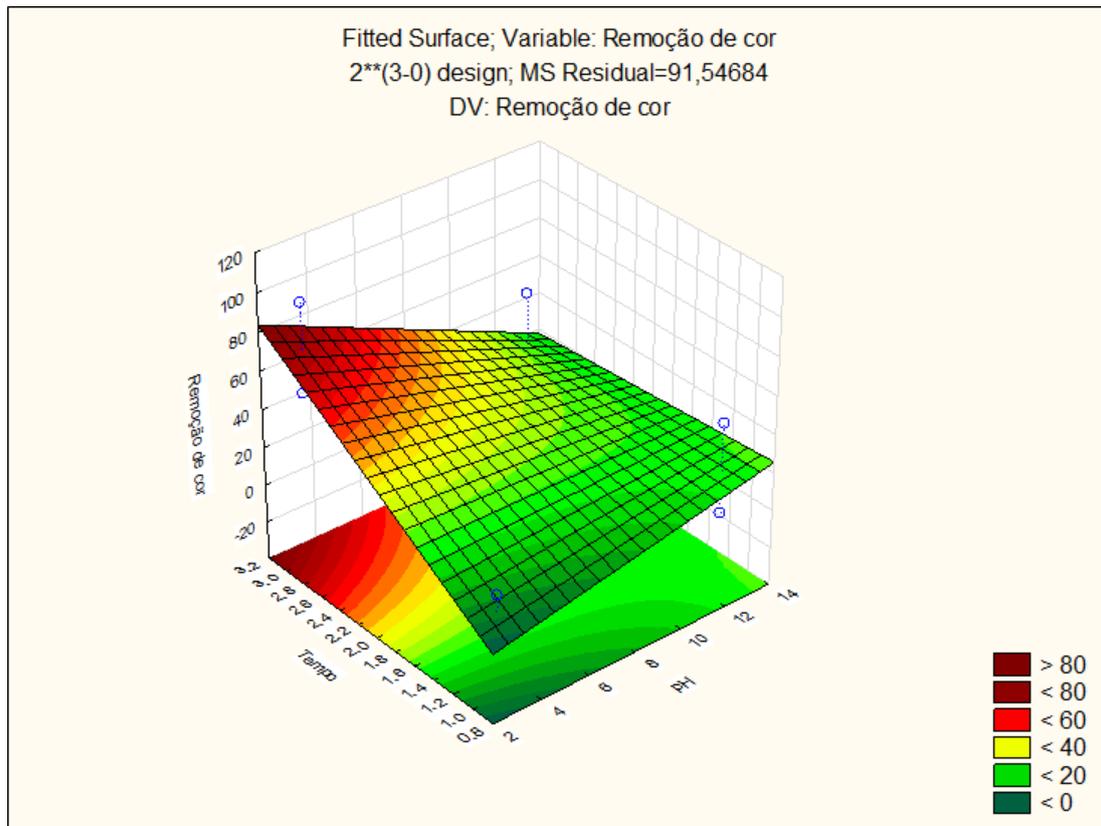
Figura 6. Superfície de resposta para remoção de cor em função do pH e concentração do catalisador



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação tempo de irradiação, essa variável isoladamente não demonstrou ter significativa interferência, sendo possível verificar que houve uma alta redução da cor em um maior período, porém com forte influência do pH, pois quando verificados os ensaios 1 e 2 (pH 12,6), após 1h houve uma redução de 47,25% e após decorrido 3h foi de 52,45%; enquanto para os ensaios 3 e 4 (pH 3), para 1h o resultado foi de 17,33% e após decorrida as 3h foi de 96%, mostrando que em pH básico houve uma evolução menos significativa em comparação ao meio ácido. A figura 7 ilustra o efeito do pH em relação a variável tempo.

Figura 7. Superfície de resposta para remoção de cor em função do pH e do tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O pH do meio apresentou interferência de forma significativa nos resultados de descoloração, como pode ser verificado quando se comparam os ensaios 2 e 4, ambos aplicados nas mesmas condições, variando-se apenas o pH, onde o ensaio que apresentou maior resultado foi em meio ácido (pH 3). Durante os experimentos foi verificado que houve a formação de particulado no meio aquoso com forte coloração quando o meio era acidificado, o que pode ser entendido como a redução da solubilidade do corante do meio aquoso. Entretanto, a fotocatalise ainda demonstrou ser o meio reacional mais efetivo para a redução da coloração do efluente, pois mesmo aplicado em pH altamente alcalino, onde esses compostos apresentaram maior solubilidade, houve uma redução de 47,25%, conforme apresentado no ensaio 1.

A Tabela 3 apresenta os resultados do teste ANOVA para a degradação do efluente têxtil aplicado. O p-valor indica a chance de erro ao adotar um fator como significativo, deste modo foi adotado como significativo os fatores que

apresentaram valores inferiores a 0,05, correspondendo a uma confiança de 95%. Pelos valores do p-valor, observa-se que apenas a concentração do catalisador, tempo e a relação pH e tempo apresentaram significância na resposta do ensaio. O teste apresentou ajuste considerável com correlação (R^2) de 0,9786, conforme ilustrado na Figura 8.

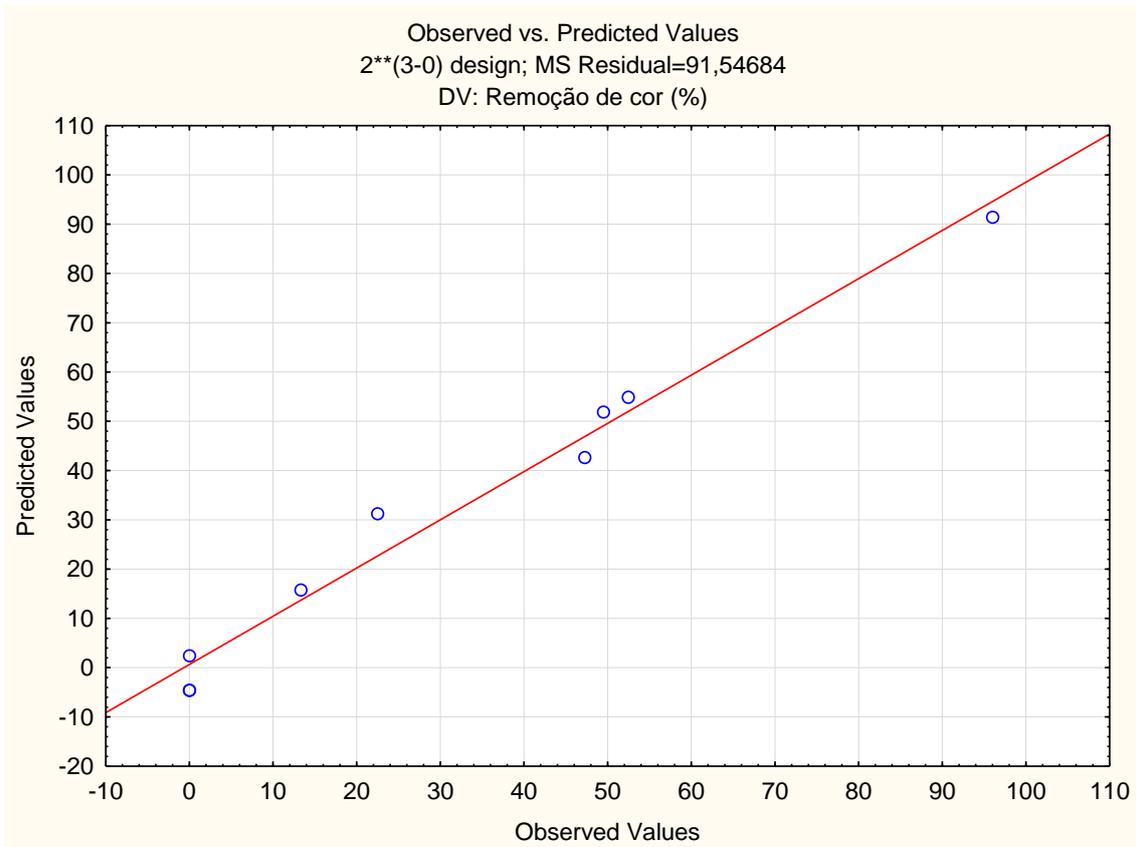
Tabela 3. Teste ANOVA para descoloração do efluente industrial têxtil.

Fatores	SQ	GL	F	p-valor
(1) pH	437,045	1	4,774	0,1605
(2)Catalisador	3181,228	1	34,749	0,0276
(3) tempo	2358,815	1	25,766	0,0367
(1)por(2)	198,702	1	2,170	0,2786
(1)por(3)	2015,173	1	22,012	0,0426
(2)por(3)	184,032	1	2,010	0,2920
Error	183,09	2		
SQ Total	8558,087	8		

Fonte: Elaborado pelo autor.

GL-Grau de liberdade, SQ-Soma dos quadrados, QM-Quadrado médio.

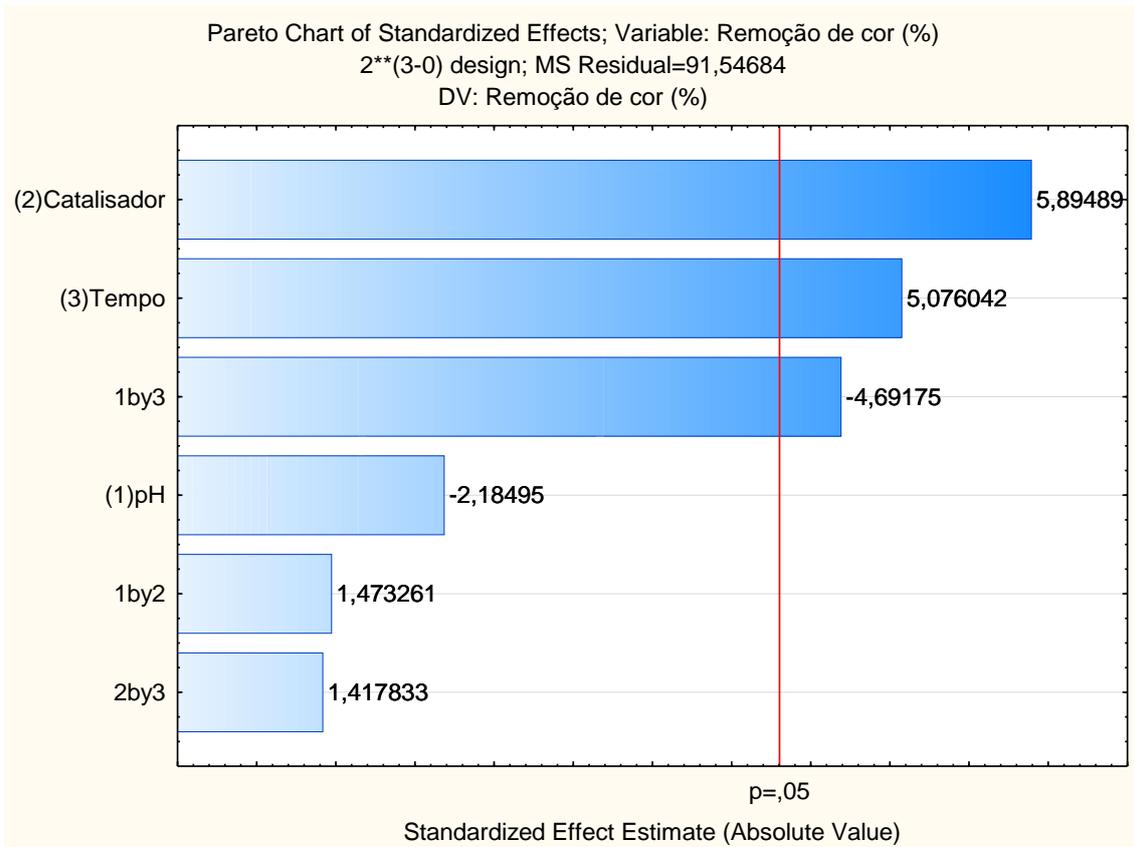
Figura 8. Influência das variáveis fotocatalítica de remoção de cor do efluente têxtil



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico de Pareto (Figura 9) apresenta o efeito das variáveis na resposta do experimento, confirmando a significância da concentração do catalisador, do tempo e da correlação entre pH e tempo, sendo essas variáveis onde a barra extrapola a linha de $p\text{-valor} = 0,05$. As variáveis tempo e catalisador apresentaram efeito positivo, o que demonstra que quanto maior a concentração do catalisador e o tempo maior a sua redução de cor. Já a variável pH, mesmo não sendo considerada significativa, apresentou um efeito negativo, o que indica uma resposta antagônica, ou seja, quanto maior o pH menor a remoção de cor do efluente.

Figura 9.Gráfico de Pareto para influência das variáveis na degradação do efluente têxtil



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo matemático linear de descoloração do efluente têxtil frente às condições empregadas é descrito abaixo:

$$\text{Descoloração}(\%) = -47,19 + 2,99pH + 4,50[Cat] + 33,37t + 2,08pH \cdot [Cat] - 3,30pH \cdot t + 9,59[Cat] \cdot t$$

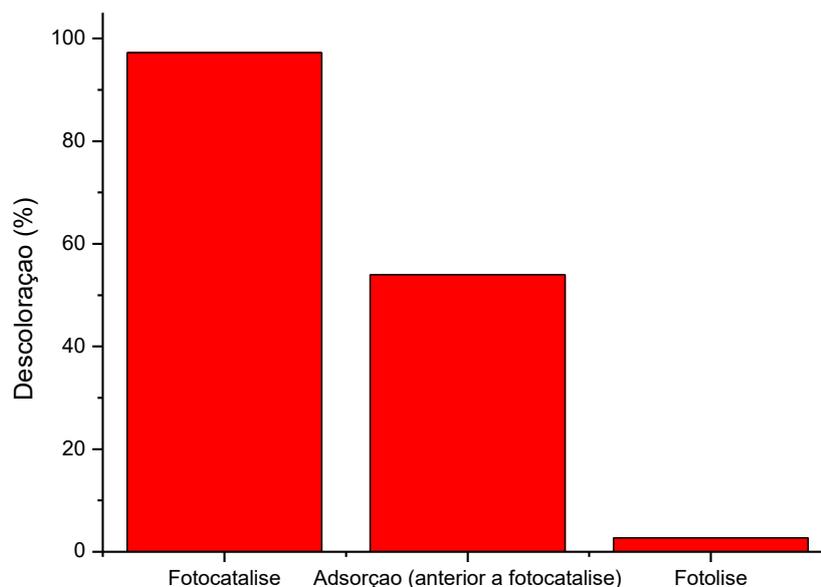
Domingues *et al.* (2019) realizou ensaio semelhante aplicando o fotocatalisador Nb₂O₅ dopado com negro de fumo (NCB) em efluente real têxtil em radiação artificial, sendo avaliada a descoloração através da absorbância em 285 and 574 nm e a mineralização dos compostos através do COD e COT, aplicando para avaliação das variáveis o método de Box–Behnken com as variáveis concentração do catalisador, pH e tempo de irradiação. Esses pesquisadores obtiveram resultados significativos de descoloração e de mineralização na condição considerada ótima pelo método anova: maior concentração do catalisador (0,250 g/L), menor pH (2,0) e tempo médio de irradiação (5 h), tendo como resultados redução de absorbância de 72,19% e

93,52% em 285 e 574 nm, respectivamente, 51,29% de DQO e 70,70% de TOC usando NCB-0.5.

5.2. Atividade fotocatalítica do TiO₂ efluente em pH 3

O resultado líquido da fotocatalise foi avaliado mediante comparação com os resultados de redução de cor do efluente real industrial aplicado, em função da adsorção e fotólise, sendo os resultados apresentados na Figura 10. Para isso, inicialmente foram realizados ensaios em branco, sem a presença dos catalisadores, demonstrando que a radiação empregada não promoveu redução significativa da cor (2,7%).

Figura 10. Resultados de descoloração do Efluente têxtil. TiO₂ = 1,5 g/L, pH = 3,0 t=120 min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

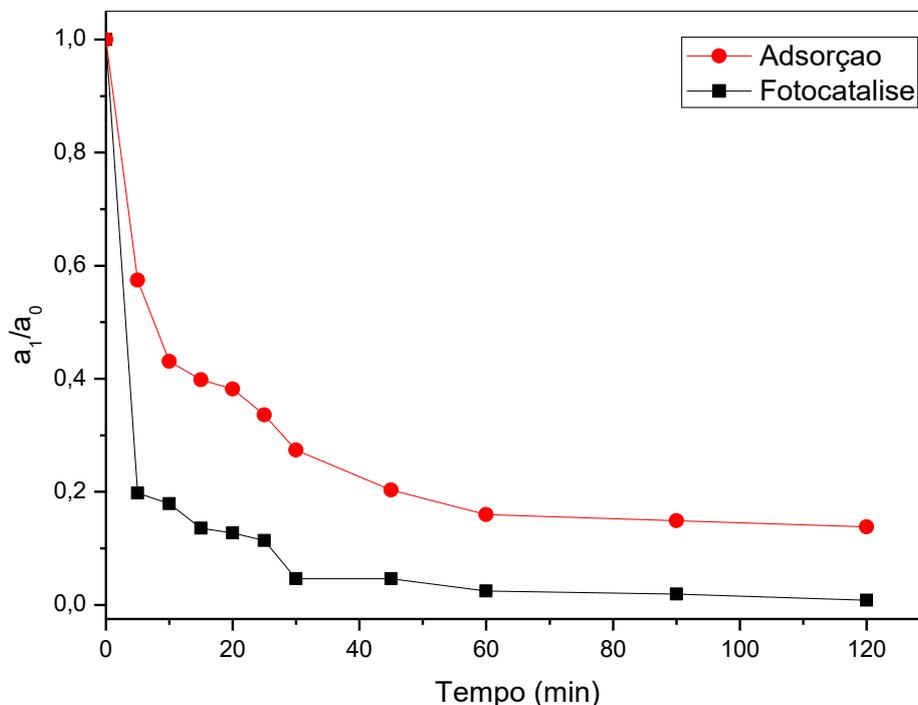
Para a verificação da influência da adsorção, foram realizados ensaios apenas na presença do catalisador sem radiação, após 30 minutos de equilíbrio no escuro, obtendo-se apreciável redução de cor (53,96%) em um curto intervalo de tempo, demandando estudo mais profundo acerca do equilíbrio de adsorção entre o catalisador TiO₂ e o efluente, assim como da influência do pH do meio.

A aplicação do fotocatalisador em conjunto com a radiação levou a uma elevada redução da cor do efluente em 120 min (97,25%), demonstrando o aspecto relevante da excitação fotônica do material no desenvolvimento de

reações em sua superfície que levam à quebra da estrutura molecular da espécie orgânica adsorvida. Este fato demonstra que o mecanismo que apresenta maior eficiência no processo de redução de cor é a fotocatalise, porém o mesmo nível de eficácia não foi encontrado para a mineralização dos compostos. Resultado semelhante foi entrado por Fallah *et al.* (2016) para descoloração de efluente real têxtil (98,5%) , porém destaca-se o resultado de mineralização (91,5%) que apresentou significativa degradação dos compostos orgânicos presentes no meio. Tal estudo aplica o catalisador TiO_2 sob radiação UV em efluente de tingimento têxtil real contendo corantes dos tipos azo e disperso.

Do ponto de vista cinético, a Figura 11 apresenta o perfil de redução de cor em função do tempo para os processos fotocatalítico e adsorptivo, normalizada em função da absorbância inicial após o período de 30 minutos de contato no escuro. Apesar da elevada eficiência da adsorção na descoloração do efluente, observa-se que a fotocatalise se mantém em maior eficiência durante todo o tempo reacional, confirmando sua superior atividade com a total redução de cor do efluente, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 11. Atividade fotocatalítica do TiO_2 na descoloração do efluente têxtil. $\text{TiO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3,0$ $t=120 \text{ min}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12. Resultado de descoloração em efluente industrial têxtil.



1- Efluente antes do tratamento, 2- efluente após tratamento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação a mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente, pode-se verificar que o tratamento proposto não foi eficaz para esse fim, demonstrando assim que, inicialmente, houve a quebra dos compostos proporcionando uma redução de cor, porém os produtos gerados não foram degradados, confirmando-se através do monitoramento da absorvância na faixa do UV (254 nm), onde é percebido que os compostos aromáticos simples não sofreram redução significativa. Dessa forma, faz-se necessária avaliação mais detalhada do mecanismo reacional e variáveis do processo para que seja possível a total degradação dos compostos orgânicos refratários contidos no meio. Os resultados de mineralização do efluente têxtil após o tratamento são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de mineralização do efluente têxtil

	COT (mg/L)	Mineralização (%)	Absorvância (254 nm)	Redução de Absorvância (%)
Efluente bruto	475	-	3,202	-
Fotocatálise	443	6,7	2,909	9,15
Adsorção	460	3,2	2,964	7,43
Fotólise	472	0,6	3,197	0,16

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 5 apresenta valores de descoloração e mineralização de efluente têxtil obtidos por diversos autores.

Tabela 5. Quadro comparativo de descoloração e mineralização de efluente têxtil em diferentes estudos.

Fotocatalisador	Condição reacional	Descoloração (%)	Mineralização (%)	Referências
TiO ₂ / PET	Cat.: 5 mg/L pH: 7,5 Radiação solar Tempo: 350 min	40	42	El-Mekkawi <i>et al.</i> (2020)
TiO ₂ P25	Cat.: 3 g/L pH: 7,0 Radiação UV-C (16w) Tempo: 180 min	98,5	91,5	Hosseini <i>et al.</i> (2016)
Nb ₂ O ₅ /negro de fumo	Cat.: 0,25 g/L pH: 2,0 Radiação UV-Vis (9.0 mW cm ⁻²) Tempo: 300min	93,5	70,7	Domingues <i>et al.</i> (2019)
Zn _{0,05} TiO _x N _y	Cat.: 1,0 g/L pH: 6,5 Radiação solar Tempo: 175min	91,2	84,6	Younis <i>et al.</i> (2021)
ZnO Nano	pH: 6,2 Radiação solar Tempo: 240min	77,5	92	Dhatshanamurthi <i>et al.</i> (2017)
Membrana ozonizada	pH: 8,2 Radiação UV (16W) Tempo: 25 dias	94	93	Sathya <i>et al.</i> (2019)
Fe-TiO ₂	Xe lâmpada (150W) Tempo: 300 min	100	100	Isari <i>et al.</i> (2018)
TiO ₂ /H ₂ O ₂ e ZnO/ H ₂ O ₂	pH: 9 Radiação UV (11W) Tempo: 150min	95,29 64,41	-	Khan <i>et al.</i> (2016)
ZnO	Cat. 1,2 gm/L pH: 7,0 Radiação UV (18W) Tempo: 240 min	97	86	Sharma <i>et al.</i> (2017)
TiO ₂ /Ozonização	pH: 9,0 Radiação UV-B (100W) Tempo: 60 min	90	-	Cardoso <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma análise comparativa dos dados apresentados na Tabela 5 permite concluir que a aplicação do TiO_2 em radiação solar e em pH ácido apresentou eficiência fotocatalítica na descoloração do efluente têxtil, obtendo-se resultados semelhantes aos reportados por outros pesquisadores. Porém, apresentando limitação na mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de remoção da cor do efluente industrial têxtil mostram-se satisfatórios, assim, a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea solar com a utilização do semicondutor dióxido de titânio se apresenta como uma alternativa para o tratamento de efluentes têxtis. Entretanto, ressalta-se que no presente trabalho não houve mineralização em níveis satisfatórios, sendo necessário maiores estudos para obtenção de condições em que ocorra a total dos compostos orgânicos.

A fotocatalise mostrou-se eficaz, sobressaindo-se aos processos de adsorção e fotólise, porém a adsorção mostrou-se um processo que tem relevância, podendo ser entendido em parte devido a grande quantidade de corante disperso no meio quando da alteração do pH para condições ácidas, sendo assim a adsorção favorecida.

As variáveis dos processos demonstram interferir no sistema, apresentando como significativo pelo teste ANOVA os parâmetros concentração do catalisador, tempo e correlação entre pH e tempo. Para a variável pH, mesmo não sendo definida com variável significada, essa proporcionou melhores resultados em meio ácido, podendo este fato estar relacionado à menor solubilidade dos corantes, fazendo com que haja um desprendimento destes do meio aquoso, reduzindo a coloração do meio. Outro fator relevante é a promoção de uma maior afinidade entre o catalisador e os compostos contidos no efluente, aumentando a adsorção e conseqüente descoloração via fotocatalítica.

A fotocatalise apresentou valores significativos de descoloração em condição original do efluente em pouco tempo, tendo redução de 47,25% em pH

altamente alcalino (pH 12,6) com 1h de experimento, confirmando assim ser um processo predominante.

Com relação a concentração do catalisador, também demonstrou ter relevante interferência no processo, tendo um comportamento positivo, onde maiores concentrações alcançam melhores resultados de remoção. Um ponto a ser estudado é sua viabilidade de reaplicação, o que torna o sistema mais sustentável e promove redução na geração de resíduos.

Com relação ao tempo de irradiação, esse isoladamente não se mostrou interferir no sistema de tratamento, porém em conjunto com o pH demonstrou haver um incremento na descoloração, mostrando a necessidade de se definir condições que favoreçam uma maior descoloração/degradação dos compostos em menor período, pois é uma variável fundamental para aplicabilidade em escala real, uma vez que há a necessidade de tratamento de um grande volume de efluente gerado durante funcionamento ininterrupto industrial.

O teste ANOVA apresentou ajuste considerável (R^2 0,9786) que proporciona a obtenção de variáveis a partir da modelagem dos dados, o que permite encontrar a condição ótima de aplicação. Para aplicação em plantas fabris esse dado é de suma importância, pois essas buscam uma menor aplicação de recursos possíveis.

Dessa forma, o sistema mostra-se potencialmente aplicável em sistemas reais de tratamento de efluente têxtil, obtendo-se uma alta taxa de remoção de cor, além de propor um processo mais sustentável, possibilitando o uso de fontes renováveis, como a radiação solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, Karla Santos de *et al.* Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2236117010662>

ARCANJO, Gemima Santos *et al.* Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 211, p. 154–163, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.033>

AYODHYA, Dasari; VEERABHADRAM, Guttena. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. **Materials Today Energy**, [s. l.], v. 9, p. 83–113, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.007>

BARUAH, Sunandan; NAJAM KHAN, Muhammad; DUTTA, Joydeep. Perspectives and applications of nanotechnology in water treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 1–14, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0542-2>

BARBAR, S; NANA, G; SHINDE, N; GORE, A; An innovative transformation of waste toner powder into magnetic g-C₃N₄-Fe₂O₃ photocatalyst: Sustainable e-waste management. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V.07, n. 2, 2019. Disponível em: [10.1016/j.jece.2019.103041](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103041)

BERBERIDOU, Chrysanthi *et al.* Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 195, p. 133–139, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.010>

CAI, Xingguo *et al.* A 2D-g-C₃N₄ nanosheet as an eco-friendly adsorbent for various environmental pollutants in water. **Chemosphere**, [s. l.], v. 171, p. 192–201, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.073>

CARDOSO, J.C; BESSEGATO, G.G.; ZANONI, M.V.B. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**. [s.l.]. v. 98, p. 39-46 , 2016.

CHEKIR, Nadia *et al.* **A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.057>

CHENG, Min *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 284, p. 582–598, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>

CHONG, Meng Nan *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

COUTO, H. J. B.; OLIVEIRA, R. A. E.; BRAGA, P. F. A. Previsão De Radiação Solar Incidente No Estado Do Ceará - Brasil. **Holos**, [s. l.], v. 7, p. 218, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.15628/holos.2016.2706>

DHATSHANAMURTHI, P.; SHANTHI, M.; SWAMINATHAN, M. **An efficient pilot scale solar treatment method for dye industry effluent using nano-ZnO**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.12.002>

DOMINGUES, Fernando Santos *et al.* Photocatalytic degradation of real textile wastewater using carbon black-Nb2O5 composite catalyst under UV/Vis irradiation. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 42, n. 15, p. 2335–2349, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701565>

DIAZ-ANGULO, Jennyfer *et al.* Visible-light activation of TiO2 by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds. **Photochemical and Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 897–904, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8pp00270c>

EL-MEKKAWI, Doaa M. *et al.* Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO2 supports. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 249, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119430>

FALLAH, Narges; ROYAEI, Sayed Javid. Optimization of photocatalytic degradation of real textile dye house wastewater by response surface methodology Sayed Mohammad Bagher Hosseini. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 74, n. 9, p. 1999–2009, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.216>

FAGAN, Rachel *et al.* Photocatalytic properties of g-C3N4-TiO2 heterojunctions under UV and visible light conditions. **Materials**, [s. l.], v. 9, n. 4, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma9040286>

FOTEINIS, Spyros *et al.* Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 182, p. 8–15, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.038>

FOTIOU, T. *et al.* Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂ based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 261, p. 17–26, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.095>

GALDAMEZ, Edwin. **APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO E ANÁLISE DE EXPERIMENTOS NA MELHORIA DA QUALIDADE DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PRODUTOS PLÁSTICOS**. 4–8 f. 2002. [s. l.], 2002.

GUZ, Ricardo *et al.* Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry—red water. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 7, p. 6055–6060, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6460-4>

HEGGO, Dalia; OOKAWARA, Shinichi. Multiphase photocatalytic microreactors. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 169, p. 67–77, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.019>

HU, Jinshan *et al.* **In-situ Fe-doped g-C₃N₄ heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.029>

INPE. Atlas brasileiro de energia solar. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.34024/978851700089>

ISARI, Ali Akbar *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 462, n. August, p. 549–564, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.133>

JALILVAND, Mohammad Mahdi *et al.* Development of A356/Al₂O₃ + SiO₂ surface hybrid nanocomposite by friction stir processing. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 360, n. January, p. 121–132, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.126>

KANG, Yuyang *et al.* An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 27, n. 31, p. 4572–4577, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201501939>

KHAN, Wasi Z.; NAJEEB, Imad; ISHTIAQUE, Shagufta. Photocatalytic Degradation of a Real Textile Wastewater using Titanium Dioxide, Zinc Oxide

and Hydrogen Peroxide. **E-Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 61–70, 2016.

LEE, Chee Mei; PALANIANDY, Puganeshwary; DAHLAN, Irvan. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 76, n. 17, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6924-y>

LEI, Juying *et al.* Highly condensed g-C₃N₄-modified TiO₂ catalysts with enhanced photodegradation performance toward acid orange 7. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 9, p. 3467–3476, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8906-3>

LI, Zhiwei *et al.* Phosphorus-doped g-C₃N₄ nanosheets coated with square flake-like TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic performance in visible light. [s. l.], v. 425, p. 340–348, 2016.

LI, Zong *et al.* Enhanced photocatalytic H₂ production over dual-cocatalyst-modified g-C₃N₄ heterojunctions. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 434–445, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63189-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63189-4)

MELO, Maria Marcella Medeiros; ROCHA, Elisângela Maria Rodrigues; SILVA, Erika Lima. Solar heterogeneous photocatalysis (ZnO/UV) for textile dyes removal. **Environmental Quality Management**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 65–71, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/tqem.21584>

MIRANDA, Liany D.L. *et al.* Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 156, p. 225–235, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.051>

MOREIRA, Nuno F.F. *et al.* **Metal-free g-C₃N₄ photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light.** [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.001>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** [S. l.: s. n.], 2014.

NETO, OTACILIO LEANDRO DE MENEZES; COSTA, ALEXANDRE ARAÚJO; PINTO, FERNANDO RAMALHO. APLICADA À REGIÃO NORDESTE DO BRASIL Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME) Fortaleza - CE Universidade Estadual do Ceará , Fortaleza – CE Recebido Março 2008 - Aceito Janeiro 2009. [s. l.], p. 339–345, 2009.

ONG, Chin Boon; NG, Law Yong; MOHAMMAD, Abdul Wahab. A review of ZnO

nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 81, n. July 2016, p. 536–551, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

ROSMAN, Nurafiqah *et al.* Photocatalytic degradation of phenol over visible light active ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O nanocomposites heterojunction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 364, n. June, p. 602–612, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.029>

SANTOS, André B.; CERVANTES, Francisco J.; VAN LIER, Jules B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>

SARKAR, Santanu *et al.* Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes - A short review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 100, p. 57250–57266, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra09582kLl>.

SATHYA, U. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 246, n. June, p. 768–775, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.039>

SHARMA, Sakshi; NAIN, Kulbir Singh. Photodegradation of Real Textile Wastewater by Using ZnO catalyst. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 202–207, 2017.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [S. l.: s. n.], 2014.

ROSMAN, Nurafiqah *et al.* Photocatalytic degradation of phenol over visible light active ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O nanocomposites heterojunction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 364, n. June, p. 602–612, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.029>

SCHWARZER, Anke; SAPLINOVA, Tatyana; KROKE, Edwin. Tri-s-triazines (s-heptazines)-From a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 257, n. 13–14, p. 2032–2062, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.006>

TANG, Haifang *et al.* **Static and continuous flow photoelectrocatalytic treatment of antibiotic wastewater over mesh of TiO₂ nanotubes implanted with g-C₃N₄ nanosheets**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.12124>

TRIPATHI, Alok; NARAYANAN, Sheeba. Impact of TiO₂ and TiO₂/g-C₃N₄ Nanocomposite to Treat Industrial Wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 10, p. 280–291, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.010>

VAIANO, V. *et al.* Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 170–171, p. 153–161, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.039>

VELA, N. *et al.* Photocatalytic mitigation of triazinone herbicide residues using titanium dioxide in slurry photoreactor. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 252, p. 70–77, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.011>

VELA, Nuria *et al.* Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO₂ samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 353, p. 271–278, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.040>

WEN, Jiuqing *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 35, n. 0, p. 108–119, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S1872>

WETCHAKUN, Khatcharin; WETCHAKUN, Natda; SAKULSERMSUK, Sumet. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 71, p. 19–49, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

XU, Huan Yan *et al.* Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 1–21, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142616>

YE, Sheng *et al.* Applied Surface Science A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 391, p. 72–123, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>

YOUSSEF, Zahraa *et al.* Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 159, n. June, p. 49–71, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002>

YOUNIS, Sherif A.; SERP, Philippe; NASSAR, Hussein N. Photocatalytic and biocidal activities of ZnTiO₂ oxynitride heterojunction with MOF-5 and g-C₃N₄: A

case study for textile wastewater treatment under direct sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 410, n. October 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124562>

ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 26, p. 1–36, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; YANAMAKA, Hideko. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. **Cultura Acadêmia**. [S. l.: s. n.], 2016.

ZHANG, Nan *et al.* Fabrication of magnetically recoverable Fe₃O₄/CdS/g-C₃N₄ photocatalysts for effective degradation of ciprofloxacin under visible light. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 13, p. 20974–20984, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.158>

ZHAO, Chaocheng *et al.* Regenerable g-C₃N₄-chitosan beads with enhanced photocatalytic activity and stability. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 48, p. 27516–27524, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra04293d>

ZHAO, Shu Na *et al.* Metal organic frameworks based materials for heterogeneous photocatalysis. **Molecules**, [s. l.], v. 23, n. 11, p. 1–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules23112947>

ZHU, Bicheng *et al.* First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 224, n. November 2017, p. 983–999, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.025>

ZULUAGA, Sebastian *et al.* Structural band-gap tuning in g-C₃N₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 957–962, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4cp05164e>

ZHU, Bicheng *et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 344, p. 188–195, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>

Zong *et al.* Enhanced photocatalytic H₂ production over dual-cocatalyst-modified g-C₃N₄ heterojunctions. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 434–445, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63189-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63189-4)

ZHANG, Nan *et al.* Fabrication of magnetically recoverable Fe₃O₄/CdS/g-C₃N₄

photocatalysts for effective degradation of ciprofloxacin under visible light.
Ceramics International, [s. l.], v. 46, n. 13, p. 20974–20984, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.158>