

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 17

P

P

E

Q



## **Tese de Doutorado**

**Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em  
Diferentes Reatores no Tratamento de Efluente  
Contaminado com Corante Remazol Preto B com  
Otimização e Análise de Custos**

***FERNANDO FERREIRA DA SILVA DIAS***

***Prof. DSc. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho***

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química  
Cidade Universitária- Recife – PE  
CEP. 50640-901  
Telefax: 0-55-81- 2126-7289

**Recife – PE  
Fevereiro/2013**

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM DIFERENTES  
REATORES NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM CORANTE  
REMAZOL PRETO B COM OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS

FERNANDO FERREIRA DA SILVA DIAS

Recife – PE  
Fevereiro de 2013

**FERNANDO FERREIRA DA SILVA DIAS**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM DIFERENTES  
REATORES NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM CORANTE  
REMAZOL PRETO B COM OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

*Orientador: Prof. DSc. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho*

Recife – PE  
Fevereiro de 2013

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

D541a     Dias, Fernando Ferreira da Silva.

Aplicação de processo oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante Remazol Preto B com otimização e análise de custos / Fernando Ferreira da Silva Dias. – Recife: O Autor, 2013.

xvi, 164 folhas, il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. POA. 3. Corante. 4. Reator. 5. Têxtil.  
6. Fitotoxicidade. 7. Otimização. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientador). II. Título.

**FERNANDO FERREIRA DA SILVA DIAS**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM DIFERENTES  
REATORES NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM CORANTE  
REMAZOL PRETO B COM OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS**

**Área de concentração:**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 22 de Fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. DSc. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho – UFPE

---

Prof. DSc. Osvaldo Chiavone Filho – UFRN

---

Prof. DSc. Mohand Benachour – UFPE

---

Profa. DSc. Valdinete Lins da Silva – UFPE

---

Prof. DSc. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti – UFRPE

---

Prof. DSc. Frede de Oliveira Carvalho - UFAL

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar ao grande arquiteto do mundo, pois Ele é a inteligência suprema, causa primária de todas as coisas, Ele é bondade e justiça, todo amor e misericórdia. Não há efeito sem causa, quando procuramos a causa de tudo o que não é obra do homem, nossa razão nos responderá que é Deus.

Aos meus pais Otacílio e Maria por toda a dedicação, amor e oração.

Aos meus irmãos Cassiano e Ana pelo companheirismo e ajuda.

A minha esposa Izabelle que me aguenta, aceita e ama por todo o tempo junto a ela.

Ao meu filho Marco Antônio pelo incentivo, graça e revitalização.

Aos amigos pela força e bondade.

Ao meu orientador prof<sup>o</sup> José Geraldo pela excelente orientação científica e de vida, além da amizade.

Ao prof<sup>o</sup> Osvaldo Chiavone pela orientação científica e encaminhamento na palavra do Senhor.

A todos os amigos integrantes do Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFPE, professores e funcionários, por todo apoio em seus diversos aspectos.

A CAPES/PROCAD, cooperação acadêmica que possibilitou missão de estudos e o projeto INCT-EMA do CNPq junto com a USP.

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“Tornamos nosso mundo significativo pela coragem de nossas perguntas e pela profundidade de nossas respostas.”

Carl Sagan (Livro: “Cosmos”)

## Resumo

---

A reutilização de águas residuárias em todos os setores vem se tornando cada vez mais crucial na manutenção da água e do equilíbrio ambiental. Com esse intuito, nesse trabalho foi proposto o estudo de tratamento de efluente contaminado com corante têxtil, onde ocorre grande consumo de água, sendo que cerca de 100 litros são gastos para cada peça de confecção e em torno de 10% do corante é perdido durante o processo industrial. Nesse trabalho foram utilizados para tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto B (RB5) cinco tipos de reatores utilizando processos oxidativos avançados (POA): reator PTC (*Parabolic-Trough Concentrators*) com lâmpada de luz negra com técnica foto-Fenton, reator PTC com radiação solar utilizando técnica foto-Fenton, reator anular com técnica foto-Fenton, reator cilíndrico utilizando fotocatalise ( $\text{ar/TiO}_2/\text{UV}$ ) e reator tubular com fotocatalise ( $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ). Os reatores e processos testados nesse trabalho mostraram-se eficiente na conversão de carbônico orgânico total (COT) e degradação do corante RB5. Para o reator PTC com lâmpada de luz negra foi obtido 90% de conversão de COT com total degradação do corante RB5 para uma proporção molar otimizada de  $[\text{H}_2\text{O}_2]_o: [\text{Fe}^{2+}]_o: [\text{RB5}]_o$  igual a 150:25:1 em 90 minutos de operação, apresentando leve fitotoxicidade, sendo que no tratamento do efluente real foi obtido 74% de conversão de COT com praticamente degradação total do corante RB5. Para o reator PTC solar houve 92% de conversão de COT e degradação total de corante RB5, sendo otimizada em uma proporção molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]_o: [\text{Fe}^{2+}]_o: [\text{RB5}]_o$  igual a 113:17:1 em 80 minutos de operação. No reator anular foi atingindo conversão de 82% de COT e degradação total do corante RB5 otimizada com a razão molar de  $[\text{H}_2\text{O}_2]_o: [\text{Fe}^{2+}]_o: [\text{RB5}]_o$  igual a 140:36:1 com 90 minutos de reação. No reator cilíndrico 63% de conversão de COT com degradação total do corante RB5 sendo as condições ótimas encontradas com dispersão de catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) igual a  $2 \text{ g L}^{-1}$  e pH igual a 6, obtendo uma razão Corante/ Catalisador de 12,5 mg de RB5/g de  $\text{TiO}_2$  em 120 minutos de operação. No reator tubular com 65% de conversão de COT e degradação total do corante RB5 nas condições de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em pH 8 com a geração de ozônio no sistema igual a  $13,5 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  em 60 minutos de operação. Foi obtido o custo (US\$) de tratamento por volume de efluente, para o reator PTC com lâmpada de luz negra o custo foi estimado em  $\$6,41/\text{m}^3$ , para o reator PTC solar o custo é de  $\text{US}\$3,21/\text{m}^3$ , para o reator anular igual a  $\$9,44/\text{m}^3$ , para o reator cilíndrico foi de  $\$17,85/\text{m}^3$  e para o reator tubular foi igual a  $\$47,50/\text{m}^3$ .

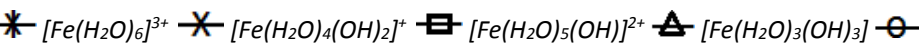
**Palavras-chave:** POA, corante, Reator, têxtil, fitotoxicidade, otimização.

## **Abstract**

The reuse of wastewater in all sectors is becoming increasingly important for environmental equilibrium. The aim of this work is the study of treatment of model effluent containing textile dye, the consumption of water, and about 100 liters of water are spent for each piece of clothing and around 10% of the dye is lost during the manufacturing process. In order to treat wastewater contaminated with Remazol Black B dye (RB5) five types of reactors using advanced oxidation processes (AOP): PTC (*Parabolic-Trough Concentrators*) reactor with black light lamp with photo-Fenton technique, PTC solar radiation reactor using photo-Fenton technique, annular reactor with photo-Fenton technical, cylindrical reactor using photocatalysis (air/TiO<sub>2</sub>/UV) and tubular reactor with photocatalysis (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). The reactors and processes tested in this work show up efficient at converting total organic carbon (TOC) and degradation of the RB5 dye. For the reactor PTC with black light lamp was obtained in 90% TOC conversion with degradation complete of RB5 dye to optimized for molar ratio of  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o:[RB5]_o$  equal to 150:25:1 by 90 minutes of operation with a slight phytotoxicity. The treatment of real effluent was obtained in 74% TOC conversion with practically total degradation of RB5 dye. For the PTC solar reactor was 92% conversion of TOC and total degradation dye RB5, being optimized in a molar ratio  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o:[RB5]_o$  equal to 113:17:1 80 minutes of operation. In the annular reactor was reaching 82% conversion of TOC and total degradation of the RB5 dye optimized with the molar ratio of  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o:[RB5]_o$  equal to 140:36:1 with 90 minutes of reaction. In the cylindrical reactor 63% conversion of TOC with total degradation of the dye RB5 being the optimal conditions found with catalyst concentration (TiO<sub>2</sub>) equals 2 g L<sup>-1</sup> and pH 6, obtaining a ratio dye / Catalyst 12.5 mg RB5/ g TiO<sub>2</sub> in 120 minutes of operation. The tubular reactor with 65% conversion of TOC and total degradation of the RB5 dye conditions 0.5 g L<sup>-1</sup> at pH 8 with ozone generation system equal to 13.5 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> in 60 minutes of operation. The cost (US\$) of treatment for effluent volume to the reactor PTC with black light lamp cost was evaluated at \$6.41/m<sup>3</sup>, for PTC solar reactor \$3.21/m<sup>3</sup>, for the annular reactor \$9.44/m<sup>3</sup>, for the cylindrical reactor is \$40.36/m<sup>3</sup> and the tubular reactor \$53.12/m<sup>3</sup>.

**Keywords:** AOP, dye, Reactor, textile, phytotoxicity, optimization.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1-1</b> – Rio Capibaribe: (A) aspecto crítico do rio que corta a cidade de Toritama; (B) Lavanderias as margens do rio; (C) rio contaminado com efluente da indústria têxtil. (modificado: LIMA, 2006 e HOPPER, 2007). ....	19
<b>Figura 2-1</b> – Arranjo óptico de feixe de luz colimado que atravessa uma seção de área A. FL – fonte de luz, D – Lente, F – filtro, P – colimador, R – célula de reação, L – comprimento do trajeto óptico, $I_0$ – intensidade de luz incidente, I – intensidade de luz transmitida. ....	24
<b>Figura 2-2</b> – Diagrama de Jablonski (MONTALTI et al., 2006). ....	26
<b>Figura 2-3</b> – Diagrama de transições radiativas em curvas de energia potencial (MONTALTI et al., 2006). ....	27
<b>Figura 2-4</b> – Irradiância espectral solar (MONTALTI et al., 2006). ....	30
<b>Figura 2-5</b> – Mapa mundial de radiação solar. ....	31
<b>Figura 2-6</b> – Fluxograma típico de processo de tingimento e acabamento de malharia LU et al. (2010). ....	37
<b>Figura 2-7</b> – Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil (KUNZ et al., 2002). ....	38
<b>Figura 2-8</b> – Distribuição de espécies férricas em dissolução aquosa em diferentes pH a uma concentração de 20 mg L <sup>-1</sup> a 20°C.  [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup> [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> ] [Fe <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> (POKROVSKI et al., 2003). ....	43
<b>Figura 2-9</b> – Representativo de uma partícula de um semiconductor. ....	45
<b>Figura 2-10</b> – Relação entre aumento produtivo e número de empregos (PTT – Produção em mega toneladas total, EDIT – Empregos diretos na indústria total, UFT – Unidades fabris total) (dados da TEXTILIA, 2008). ....	49
<b>Figura 2-11</b> – Setores privados que mais empregam no Brasil (AGROLINK, 2011). Fontes da AGROLINK: DIEESE/CUT (metalúrgicos), CAGED (bancários dez/2008 e construção civil), ABIT/MTE (têxtil) e LEITE BRASIL (leite). ....	50
<b>Figura 2-12</b> – Pólo de confecção do Pernambuco (SANTOS, 2006). ....	51
<b>Figura 2-13</b> – Representação de um neurônio j da estrutura da rede. ....	54
<b>Figura 2-14</b> – Reator cilíndrico de aço inoxidável: 1. Câmara de reação; 2. Poço de quartzo; 3. Lâmpada UV; 4. Entrada de ozônio; 5. Chapa porosa; 6. Local de amostragem edrenagem; 7. Entrada de água bruta; 8. Saída de gás; 9 e 10. Pontos de circulação de líquido (WANG et al, 2009). ....	56
<b>Figura 2-15</b> – Reator fotocatalítico utilizado por PALOMINOS et al. (2008). ....	57
<b>Figura 2-16</b> – Planta piloto CPC e UV-A/C na degradação de corante (MONTEAGUDO et al., 2010). ....	57
<b>Figura 2-17</b> – Coletores de calha parabólica (PTC). ....	58
<b>Figura 2-18</b> – (a) Esquema do reator fotocatalítico de cascata: A, placas revestidas com TiO <sub>2</sub> ; B, tanque com válvula de dreno; C, controle; D, bomba centrífuga; E, tanque com serpentina de resfriamento; F, rotâmetro; G, reservatório de líquido. (b) Escala piloto do reator em cascata (CHAN et al, 2003). ....	58
<b>Figura 2-19</b> – Esquema do reator fotocatalítico com membrana filtrante (DAMODAR & YOU, 2010). ....	59
<b>Figura 2-20</b> – Esquema do FFR (GERNJAK et al., 2003). ....	59
<b>Figura 2-21</b> – Esquema do fotocatalisador fixado no tubo de quartzo. ....	60
<b>Figura 2-22</b> – Reator fotocatalítico com disco rotatório (VIANNA et al., 2008) ....	60
<b>Figura 2-23</b> – Esquema da planta-piloto com reator fotoquímico cilíndrico (TABRIZI & MEHRVAR, 2006) ....	61
<b>Figura 3-1</b> – Esquema do reator PTC-Lâmpada utilizado para os testes com lâmpadas de luz negra. ....	64
<b>Figura 3-2</b> – Estrutura molecular do corante reativo remazol preto B. ....	66
<b>Figura 3-3</b> – Curva de concentração do corante. ....	68
<b>Figura 3-4</b> – Variação de resposta com os níveis dos três fatores (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> e RB5) para reator PTC-Lâmpada em planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . ....	71
<b>Figura 3-5</b> – Diagrama de Pareto em função dos valores da estatística de teste t para reator PTC-Lâmpada em planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . ....	71
<b>Figura 3-6</b> – Diagrama esquemático do delineamento composto central rotacional (DCCR) em função de X <sub>1</sub> (concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), X <sub>2</sub> (concentração inicial de Fe <sup>2+</sup> ) e X <sub>3</sub> (Concentração inicial de RB5) de acordo com o	

planejamento fatorial $2^3$ com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais (fatores fixos: pH = 2,5 – 3,0, volume total = 8 L, vazão = 6 L min <sup>-1</sup> ). .....	72
<b>Figura 3-7</b> – Efeitos da alta ((↑) 350 mg L <sup>-1</sup> ) ou baixa ((↓) 24 mg L <sup>-1</sup> ) concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 (↓) e Ens. 2 (↑) com Fe <sup>2+</sup> (5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 3 (↓) e Ens. 4 (↑) com Fe <sup>2+</sup> (117 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 5 (↓) e Ens. 6 (↑) com Fe <sup>2+</sup> (5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 7 (↓) e Ens. 8 (↑) com Fe <sup>2+</sup> (117 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). .....	74
<b>Figura 3-8</b> – Diagrama de Pareto para o reator PTC-Lâmpada em planejamento $2^3$ DCCR. ....	75
<b>Figura 3-9</b> – Efeitos da alta ((↑) 117 mg L <sup>-1</sup> ) ou baixa ((↓) 5,6 mg L <sup>-1</sup> ) concentração inicial de Fe <sup>2+</sup> na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 (↓) e Ens. 3 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (24 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 2 (↓) e Ens. 4 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 5 (↓) e Ens. 7 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (24 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 6 (↓) e Ens. 8 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). .....	78
<b>Figura 3-10</b> – Efeitos da alta ((↑) 99 mg L <sup>-1</sup> ) ou baixa ((↓) 15 mg L <sup>-1</sup> ) concentração inicial de RB5 na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 (↓) e Ens. 5 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (24 mg L <sup>-1</sup> ) e Fe <sup>2+</sup> (5,6 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 2 (↓) e Ens. 6 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350 mg L <sup>-1</sup> ) e Fe <sup>2+</sup> (5,6 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 3 (↓) e Ens. 7 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (24 mg L <sup>-1</sup> ) e Fe <sup>2+</sup> (117 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 4 (↓) e Ens. 8 (↑) com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350 mg L <sup>-1</sup> ) e Fe <sup>2+</sup> (117 mg L <sup>-1</sup> ). .....	80
<b>Figura 3-11</b> – Gráfico de paridade do reator PTC-Lâmpada com valores de conversão COT experimental (COT <sub>Exp</sub> (%)) e COT calculado com a função desirability (COT <sub>Calc</sub> (%)). .....	82
<b>Figura 3-12</b> – Superfície de resposta para conversão de COT no reator PTC - Lâmpada. ....	84
<b>Figura 3-13</b> – Superfície de resposta para degradação de cor RB5(%) no reator PTC - Lâmpada. ....	85
<b>Figura 3-14</b> – Conversão de COT ( $X_{COT}=1-COT/COT_0$ ) e degradação de RB5 ( $X_{RB5}=1-C/C_0$ ). ....	86
<b>Figura 3-15</b> – (A) Conversão de COT ( $COT(\%)=(1-COT/COT_0)\times 100$ ). (B) Degradação de RB5 ( $RB5(\%)=(1-C/C_0)\times 100$ ) para as técnicas UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/Fe <sup>2+</sup> , Fenton e foto-Fenton. ....	87
<b>Figura 3-16</b> – Gráfico de comparação entre os valores simulado e experimental de conversão de COT em reator PTC-Lâmpada. ....	89
<b>Figura 3-17</b> – Gráfico de distribuição de resíduos entre os valores experimentais e calculados. ....	90
<b>Figura 3-18</b> – Distribuição ordenada dos resíduos em relação aos valores experimentais e calculados. ....	90
<b>Figura 3-19</b> – Sementes de alface germinadas. (a) raiz saudável, (b) raiz necrosada, (c) ausência de raiz. ....	91
<b>Figura 3-20</b> – Comprimento das raízes nas diferentes concentrações do efluente. (a) Comprimento da raiz vs % Efluente; (b) $CR_{germ}/CR_{cont}$ vs % Efluente. $CR_{germ}$ – média do comprimento das raízes no efluente diluído; $CR_{cont}$ – média do comprimento das raízes do controle. ....	93
<b>Figura 3-21</b> – Comprimento das raízes no teste de sensibilidade com zinco (Zn). (a) Comprimento da raiz vs % Efluente; (b) $CR_{germ}/CR_{cont}$ vs Concentração de zinco em mg.L <sup>-1</sup> . $CR_{germ}$ – média do comprimento das raízes no efluente diluído; $CR_{cont}$ – média do comprimento das raízes do controle. ....	94
<b>Figura 3-22</b> – Porcentagem e índice de germinação em relação ao efluente tratado diluído. AG – porcentagem de sementes germinadas; $N_{germ}$ – média do número de sementes germinadas; $N_{sem}$ – número de sementes; $N_{cont}$ – média do número de sementes germinadas do controle; $CR_{germ}$ – média do comprimento das raízes no efluente diluído; $CR_{cont}$ – média do comprimento das raízes do controle. ....	95
<b>Figura 3-23</b> – Porcentagem e índice de germinação em relação teste de sensibilidade da semente de alface com zinco. IG – índice de germinação; $C_z$ – concentração de zinco (mg.L <sup>-1</sup> ). ....	96
<b>Figura 3-24</b> – Conversão de COT (COT (%)) e degradação de corante remazol preto B (RB5 (%)) para efluente real utilizando reato PTC com lâmpada de luz negra. ....	98
<b>Figura 4-1</b> – Esquema do Reator parabólico solar (PTC-Solar). ....	99
<b>Figura 4-2</b> – Variação de resposta com os níveis dos três fatores (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> e vazão) para reator PTC-Solar em planejamento fatorial $2^3$ . ....	102
<b>Figura 4-3</b> – Diagrama de Pareto em função dos valores da estatística de teste t para reator PTC-Solar em planejamento fatorial $2^3$ com os parâmetros H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> , Vazão e suas interações. ....	102
<b>Figura 4-4</b> – Superfície de resposta de modelo linear com as variáveis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> e vazão para reator PTC-Solar em planejamento fatorial $2^3$ . ....	103

<b>Figura 4-5</b> – Remoção de COT e degradação de cor (RB5) para análise da concentração inicial de $H_2O_2^{(*)}$ com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 (*24 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 2 (*350 mg L <sup>-1</sup> ) com $Fe^{2+}$ (5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 3 (*24 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 4 (*350 mg L <sup>-1</sup> ) com $Fe^{2+}$ (117 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 5 (*24 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 6 (*350 mg L <sup>-1</sup> ) com $Fe^{2+}$ (5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 7 (*24 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 8 (*350 mg L <sup>-1</sup> ) com $Fe^{2+}$ (117 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). .....	104
<b>Figura 4-6</b> – Remoção de COT e degradação de cor (RB5) para análise de variação da concentração inicial de $Fe^{2+(*)}$ com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 (*5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 3 (*117 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (24 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 2 (*5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 4 (*117 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (350 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (15 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 5 (*5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 7 (*117 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (24 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 6 (*5,6 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 8 (*117 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (350 mg L <sup>-1</sup> ) e RB5 (99 mg L <sup>-1</sup> ). .....	105
<b>Figura 4-7</b> – Remoção de COT e cor (RB5) para análise de variação da concentração inicial de corante <sup>(*)</sup> com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 (*15 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 5 (*99 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (24 mg L <sup>-1</sup> ) e $Fe^{2+}$ (5,6 mg L <sup>-1</sup> ). (B) – Ens. 2 (*15 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 6 (*99 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (350 mg L <sup>-1</sup> ) e $Fe^{2+}$ (5,6 mg L <sup>-1</sup> ). (C) – Ens. 3 (*15 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 7 (*99 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (24 mg L <sup>-1</sup> ) e $Fe^{2+}$ (117 mg L <sup>-1</sup> ). (D) – Ens. 4 (*15 mg L <sup>-1</sup> ) e Ens. 8 (*99 mg L <sup>-1</sup> ) com $H_2O_2$ (350 mg L <sup>-1</sup> ) e $Fe^{2+}$ (117 mg L <sup>-1</sup> ). .....	106
<b>Figura 4-8</b> – Gráfico dos pontos otimizados do reator PTC-Solar para remoção de COT.....	108
<b>Figura 4-9</b> – Degradação do corante RB5 nas condições otimizadas para o reator PTC solar. ....	108
<b>Figura 4-10</b> – Esquema da estrutura da rede neural artificial (RNA).....	109
<b>Figura 4-11</b> – Gráfico de paridade dos valores experimentais com os valores calculados da RNA ajustada para os dados do reator PTC-Solar. ....	111
<b>Figura 4-12</b> – Distribuição dos resíduos em relação aos ensaios experimentais (o) e dos resíduos ordenados (■) para o reator PTC-Solar.....	112
<b>Figura 4-13</b> – Gráfico de otimização para a concentração inicial de $H_2O_2$ com o reator PTC-Solar. ....	113
<b>Figura 4-14</b> – Gráfico de otimização para a concentração inicial de $Fe^{2+}$ com o reator PTC-Solar.....	114
<b>Figura 4-15</b> – Gráfico de otimização para a concentração inicial de RB5 com o reator PTC-Solar.....	114
<b>Figura 4-16</b> – Comparação entre os valores experimentais (• Exp) e simulados pela RNA (- Sim) dos Ensaios 6, 8, 10 e otimizado (OTM) para remoção de COT no reator PTC-Solar. ....	115
<b>Figura 4-17</b> – Radiação global durante a realização dos experimentos com o reator PTC-Solar.....	116
<b>Figura 5-1</b> – Esquema do sistema de tratamento do corante RB5 com reator anular. ....	118
<b>Figura 5-2</b> – Rendimento quântico de produção de íons ferroso do ferrioxalato de potássio como uma função do comprimento de onda de excitação (modificado handbook of photochemistry -Montalti et al., 2006). ....	120
<b>Figura 5-3</b> – Superfície de resposta para conversão de COT em função da concentração de $H_2O_2$ e $Fe^{2+}$ utilizando técnica foto-Fenton em reator anular.....	120
<b>Figura 5-4</b> – Gráfico de comparação entre os valores simulado e experimental de conversão de COT no reator anular. ....	122
<b>Figura 5-5</b> – Diagrama de Pareto para o reator anular. ....	122
<b>Figura 5-6</b> – Degradação do corante RB5 nas condições otimizadas de operação do reator anular. ....	123
<b>Figura 5-7</b> – Conversão de COT e degradação de RB5 nas condições ótimas de $H_2O_2$ e $Fe^{2+}$ testado na ausência de luz (Fenton) e utilizando lâmpadas de média pressão de 80W, 125W e 250W. ....	124
<b>Figura 5-8</b> – Absorbância em diferentes concentrações de ferro (II). ....	124
<b>Figura 5-9</b> – Curva de concentração que relaciona a absorbância com a concentração de $Fe^{2+}$ .....	125
<b>Figura 5-10</b> – Formação de $Fe^{2+}$ presente na solução actinométrica em função do tempo de exposição a luz. ....	126
<b>Figura 6-1</b> – Caixa de teste fotocatalítico no modo aberta. ....	129
<b>Figura 6-2</b> – Adsorção de RB5 em função da concentração de catalisador.....	129
<b>Figura 6-3</b> – Linearização para a isoterma de Langmuir. ....	131
<b>Figura 6-4</b> – Adsorção de corante RB5 em função do pH. ....	131
<b>Figura 6-5</b> – Estrutura química do RB5 (Kritikos et al., 2007). ....	132
<b>Figura 6-6</b> – Concentração normalizada de corante em função do tempo de adsorção (teste escuro) e do tempo de degradação (luz). Condições de teste com pH igual a 3, variando-se concentrações de $TiO_2$ e RB5. ....	133

<b>Figura 6-7</b> – Superfície de resposta de degradação do corante RB5 em função da concentração inicial de $\text{TiO}_2$ e pH com concentração inicial de corante igual a $25 \text{ mg L}^{-1}$ .	134
<b>Figura 6-8</b> – Superfície de resposta o percentual de degradação de corante RB5 em função da concentração de $\text{TiO}_2$ e concentração inicial de corante para pH 6.	135
<b>Figura 6-9</b> – Degradação de corante RB5 nas condições otimizadas com $2 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH = 6 e $25 \text{ mg L}^{-1}$ de corante RB5.	136
<b>Figura 6-10</b> – Curvas espectrofotométrica de degradação do corante RB5 nas condições otimizadas com $2 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH = 6 e $25 \text{ mg L}^{-1}$ de corante RB5.	136
<b>Figura 6-11</b> – Caixa de teste fotocatalítico com solução de 250 mL nas condições otimizadas.	137
<b>Figura 6-12</b> – Acompanhamento da conversão de COT em reator de 250 mL utilizando concentração de $\text{TiO}_2$ igual a $2 \text{ g L}^{-1}$ e concentração de corante RB5 igual a $25 \text{ mg L}^{-1}$ .	138
<b>Figura 6-13</b> – Acompanhamento da degradação do corante RB5 em reator de 250 mL utilizando concentração de $\text{TiO}_2$ igual a $2 \text{ g L}^{-1}$ e concentração de corante RB5 igual a $25 \text{ mg L}^{-1}$ .	138
<b>Figura 7-1</b> – Esquema do sistema para tratamento de corante têxtil com $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ .	140
<b>Figura 7-2</b> – Remoção de COT no sistema $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ com radiação média igual $6,1 \text{ W/m}^2$ .	142
<b>Figura 8-1</b> – Gráfico de custos para o reator PTC-Lâmpada.	146
<b>Figura 8-2</b> – Gráfico de custos para o reator PTC-Solar.	147
<b>Figura 8-3</b> – Gráfico de custos para o reator anular.	148
<b>Figura 8-4</b> – Gráfico de custos para a fotocatalise $\text{ar}/\text{TiO}_2/\text{UV}$ .	148
<b>Figura 8-5</b> – Gráfico de custos para a fotocatalise $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ .	149

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2-1</b> – Níveis de tratamento de águas residuárias (METCALF & EDDY, 2003). .....	32
<b>Tabela 2-2</b> – Vantagens e desvantagens dos tratamentos de águas residuárias (ALLÈGRE et al., 2006) .....	33
<b>Tabela 2-3</b> – Característica para aplicação das técnicas de recuperação de água (WENZEL et al., 1996).....	34
<b>Tabela 2-4</b> – Técnicas que foram utilizadas na recuperação de água (WENZEL et al., 1996). .....	35
<b>Tabela 2-5</b> – Variações na qualidade da água após várias etapas. ....	35
<b>Tabela 2-6</b> – Projeto base para sistema de remoção de água (JEVONS, 2000). ....	36
<b>Tabela 2-7</b> – Custos operacionais para de recuperação de água (JEVONS, 2000). ....	36
<b>Tabela 2-8</b> – Faixa típica de afluente em fabrica de tecidos. ....	36
<b>Tabela 2-9</b> – Espécies recomendadas para bioensaios. ....	39
<b>Tabela 2-10</b> – Sistemas de tratamentos por POA .....	40
<b>Tabela 2-11</b> – Alguns compostos de semicondutores .....	46
<b>Tabela 2-12</b> – Classificação dos principais corantes .....	48
<b>Tabela 2-13</b> – Volume de vendas até junho de 2010 (ABIT, 2011). ....	50
<b>Tabela 2-14</b> – Empresas relacionadas a processos oxidativos avançados. ....	63
<b>Tabela 3-1</b> – Dados específicos do reator em teste. ....	65
<b>Tabela 3-2</b> – Planejamento experimental fatorial $2^3$ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$ /UV para o reator PTC .....	68
<b>Tabela 3-3</b> – Análise de variância para planejamento $2^3$ do reator PTC-Lâmpada. ....	70
<b>Tabela 3-4</b> – Planejamento experimental (DCCR) $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$ /UV para o reator PTC. ....	73
<b>Tabela 3-5</b> – Variáveis otimizadas para a conversão de COT no reator PTC com Lâmpada. ....	83
<b>Tabela 3-6</b> – ANOVA para planejamento $2^3$ DCCR para o reator PTC-Lâmpada. ....	84
<b>Tabela 3-7</b> – Variáveis otimizadas para degradação de cor no reator PTC-Lâmpada. ....	86
<b>Tabela 3-8</b> – Degradação de corante por POA. ....	87
<b>Tabela 3-9</b> – Classificação de toxicidade. ....	91
<b>Tabela 3-10</b> – Germinação da semente de alface. ....	92
<b>Tabela 3-11</b> – Resposta de $CE_{50}$ do efluente tratado com o reator PTC-Lâmpada e o controle positivo. ....	93
<b>Tabela 3-12</b> – Produtos utilizados no tingimento da malha. ....	97
<b>Tabela 3-13</b> – Concentrações utilizadas no tratamento de efluente real para a conversão de COT no reator PTC com lâmpada. ....	97
<b>Tabela 4-1</b> – Planejamento experimental $2^3$ para reator PTC-Solar com as variáveis $H_2O_2$ , $Fe^{2+}$ e vazão. ....	100
<b>Tabela 4-2</b> – Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis $H_2O_2$ , $Fe^{2+}$ e corante RB5 para o reator PTC-Solar. ....	101
<b>Tabela 4-3</b> – Variáveis otimizadas com a função desirability para a conversão de COT no reator PTC-Solar. ....	107
<b>Tabela 4-4</b> – Parâmetros de ajustamento da RNA para os dados experimentais do reator PTC-Solar. ....	111
<b>Tabela 4-5</b> – Importância relativa das variáveis de entrada para remoção de COT com o reator PTC-Solar .....	113
<b>Tabela 5-1</b> – Planejamento experimental $2^2$ para reator anular. ....	117
<b>Tabela 5-2</b> – Análise de variância para planejamento $2^2$ para o reator anular. ....	121
<b>Tabela 6-1</b> – Níveis do planejamento experimental DCCR. ....	128
<b>Tabela 7-1</b> – Especificações do reator tubular para o sistema $O_3/TiO_2$ /UV. ....	139
<b>Tabela 8-1</b> – Calculo geral do capital de custo. ....	144
<b>Tabela 8-2</b> – Custos de tratamento de efluente contendo corante RB5 utilizando POA. ....	149

## ***Lista de Símbolos e Abreviaturas***

---

### ***Símbolo Latino***

$C$  – concentração

$c$  – velocidade da luz no vácuo

$I_0$  – intensidade de luz incidente

$I$  – quantidade de luz transmitida

$T$  – transmitância

OD – densidade óptica

$S$  – soma dos spins de todos os elétrons

$h$  – constante de Planck

$c$  – velocidade da luz

$E$  – energia

COT – carbono orgânico total

$E^\circ$  - potencial de oxidação

DQO – Demanda Química de Oxigênio

RB5 – remazol preto B

### ***Símbolo Grego***

$\alpha_\nu$  – coeficiente de absorção

$\epsilon_\nu$  – coeficiente de extinção molar

$\nu$  – frequência

$\phi$  – eficiência quântica

$\lambda$  – comprimento de onda

## SUMÁRIO

---

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>XIV</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 ENQUADRAMENTO DA TESE DE DOUTORADO .....	18
1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....	18
1.3 OBJETIVO .....	20
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>21</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
2.1 CONCEITOS BÁSICOS EM FOTOQUÍMICA .....	21
2.1.1 Diagrama de Jablonski .....	25
2.1.2 Fotoquímica e Espectroscopia.....	27
2.1.3 Radiação solar.....	30
2.1.4 Carbono orgânico total (COT) .....	31
2.2 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS .....	32
2.2.1 Breve análise econômica de tratamento de água.....	34
2.2.2 Toxicidade .....	38
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) .....	39
2.2 FENTON E FOTO-FENTON.....	41
2.3 FOTOCATÁLISE.....	44
2.4 CORANTES.....	47
2.4.1 Classificação dos corantes.....	48
2.4.2 Setor têxtil .....	49
2.5 MODELAGEM.....	51
2.5.1 Cinética das reações.....	51
2.5.2 Redes neurais artificiais .....	54
2.6 ESTADO DA ARTE .....	56
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>64</b>
<b>3. TRATAMENTO DE CORANTE REACTIVE BLACK 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON APLICADO EM REATOR PTC UTILIZANDO LÂMPADA DE LUZ NEGRA.....</b>	<b>64</b>
3.1 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA O REATOR PTC-LÂMPADA .....	64
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA O REATOR PTC-LÂMPADA .....	69
3.2.1 Efeito da concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com o reator PTC-Lâmpada .....	73
3.2.2 Efeito da concentração inicial de Fe <sup>2+</sup> com o reator PTC-Lâmpada .....	76
3.2.3 Efeito da concentração inicial de corante (RB5) com o reator PTC-Lâmpada.....	78
3.2.4 Otimização para o reator PTC-Lâmpada.....	81
3.2.5 Cinética da reação para mineralização do corante RB5 com reator PTC-Lâmpada.....	88

## Capítulo 1: Introdução

---

3.2.6 Fitotoxicidade.....	91
3.2.7 Tratamento de efluente real em reator PTC com lâmpada de luz negra utilizando técnica foto-Fenton .....	96
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>99</b>
<b>4. TRATAMENTO DE CORANTE REACTIVE BLACK 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON APLICADO EM REATOR PTC UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR.....</b>	<b>99</b>
4.1 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA O REATOR PTC – SOLAR .....	99
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O REATOR PTC – SOLAR .....	100
4.3 OTIMIZAÇÃO PARA O REATOR PTC–SOLAR .....	107
4.3.1 Modelagem com redes neurais artificiais (RNA).....	108
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>117</b>
<b>5. TRATAMENTO DE CORANTE REACTIVE BLACK 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON APLICADO EM REATOR ANULAR.....</b>	<b>117</b>
5.1 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA REATOR ANULAR.....	117
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	120
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>127</b>
<b>6. TRATAMENTO DE CORANTE REACTIVE BLACK 5 UTILIZANDO FOTOCATÁLISE (AR/TiO<sub>2</sub>/UV).....</b>	<b>127</b>
6.1 TiO <sub>2</sub> EM SUSPENSÃO .....	127
6.1.1 Materiais e reagentes .....	127
6.1.2 Metodologia.....	127
6.1.3 Resultados e Discussão .....	129
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>139</b>
<b>7. TRATAMENTO DE CORANTE REACTIVE BLACK 5 UTILIZANDO FOTOCATÁLISE (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV) .....</b>	<b>139</b>
7.1 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA O FOTOCATÁLISE (O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV) .....	139
7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	141
<b>CAPÍTULO 8.....</b>	<b>143</b>
<b>8. ESTIMATIVA DE CUSTOS DOS POAS.....</b>	<b>143</b>
<b>9. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>150</b>
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>153</b>

## CAPÍTULO 1

---

### 1. Introdução

O setor industrial obteve um crescimento muito grande nos últimos tempos devido ao aumento da demanda mundial de produtos. O desenvolvimento de novas tecnologias permite a produção em alta escala, podendo ter consequências ambientais negativas, atingindo o solo, o ar e a água.

Unidades de produção ou manufaturas que possui a participação de corantes merecem destaque, pois são utilizados em muitos processos tecnológicos importantes, como por exemplo, em indústria têxtil, produção de papel, tecnologia de alimentos, tinturas de cabelos, entre muitos outros. Mais de 10.000 tipos de corantes são produzidos anualmente e aproximadamente 700.000 toneladas são comercializadas ao ano, sendo deste montante 50% de azo corante. Cerca de 1-2% dos corantes são perdidos durante a produção e entorno de 1-10% se perde durante o uso no processo industrial. No decorrer do processo de tingimento são utilizados em média 200 litros de água para cada quilograma de tecido produzido, e como a reação de fixação do corante não é muito eficiente, pelo menos 20% das tinturas não usada podem ir para o meio ambiente através do efluente industrial (BANERJEE *et al.*, 2007 e GAD-ALLAH *et al.*, 2009).

Ao longo das últimas duas décadas, a reutilização de águas residuárias municipais surgiu como um meio importante e viável de complementar o abastecimento de água em um grande número de regiões em todo o mundo. Em muitos casos, a reutilização também é promovida como um meio de limitar descargas de águas residuais em ambientes aquáticos (HUERTAS *et al.*, 2008). A recuperação de águas residuárias, incluindo regeneração, reutilização e reciclagem, é umas das ferramentas que podem contribuir para o melhor gerenciamento de fontes de água. Apesar de essa ideia ser bastante divulgada como uma das principais soluções para a escassez de água, há poucos países onde a prática foi realmente implementada em grande escala (SALGOT, 2008).

Avanços recentes no campo de tratamento físico-químico de águas residuárias têm levado à consolidação das técnicas fotoquímicas na degradação oxidativa de compostos orgânicos dissolvidos e dispersos como também refratário no meio aquoso, esses, geralmente, são referidos como Processos Oxidativos Avançados (POA), que se

baseiam na formação de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) de alto poder oxidante (BANERJEE *et al.*, 2007; ZHOU & HE, 2007; LUCAS & PERES, 2006).

A fotocatalise solar vem crescendo nos últimos anos e há muito tempo a energia solar é utilizada como fonte de radiação sendo aproveitada em processos de geração de calor e de temperatura e agora em processos para reações químicas (MALATO *et al.*, 2009 e MACHADO *et al.*, 2004). Em países tropicais como o Brasil existe muita disponibilidade de energia solar por metro quadrado, entre valores de 2,5 e 7,5KWh, dependendo da região e da estação do ano. Mesmo a energia solar sendo gratuita, renovável e ambientalmente uma fonte de energia limpa, ainda no Brasil é pouco utilizada (GARCIA *et al.*, 2009).

Nesse sentido no presente trabalho foram propostos estudos na degradação de material orgânico através de processos oxidativos avançados utilizando-se luz artificial e energia solar com finalidade de reuso da água.

### **1.1 Enquadramento da tese de doutorado**

A tese está enquadrado na área de engenharia ambiental, com estudo de tratamento de efluentes sintético da indústria têxtil com três tipos de processos fotoquímicos: a) processo catalítico homogêneo com técnica foto-Fenton de bancada, b) utilização de técnica foto-Fenton em reator solar semi-piloto e c) processo com aplicação de fotocatalise  $\text{ar/TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$ , com finalidade de reuso da água tratada. A utilização da energia solar se torna interessante para diminuição de custos operacionais, visto que a localização geográfica da região Nordeste é favorável para esse recurso.

A principal característica de originalidade desta proposta é o desenvolvimento de um processo de degradação de efluentes da indústria têxtil de baixo custo com uso de luz solar e/ou lâmpada, para reuso de água nos mais diversos âmbitos, envolvendo a otimização das condições experimentais de reação e uma modelagem que permita simular e projetar equipamentos para aplicação na indústria têxtil regional com análise de custos.

### **1.2 Justificativa e relevância**

Uma das etapas de grande potencial de impacto ambiental no setor têxtil é o tingimento e lavagem de tecidos e roupas. Frequentemente têm ocorrido denúncias de contaminação no rio Capibaribe com efluentes ricos em corantes, lançados por

## Capítulo 1: Introdução

lavanderias de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru entre outras. Segundo a Agência Estadual de Planejamento e Pesquisas de Pernambuco (Condepe/Fidem), apenas 20% das 66 lavanderias em Toritama-PE tratam seus efluentes. Este fato é agravado pela falta de fiscalização intensiva por parte do estado (Guarda, 2009). O problema socioambiental é acentuado porque as indústrias estão situadas numa região com pouca disponibilidade de água e a população sofre um severo regime de racionamento de água por não poder usar as águas contaminadas do rio Capibaribe.



**Figura 1-1** – Rio Capibaribe: (A) aspecto crítico do rio que corta a cidade de Toritama; (B) Lavanderias as margens do rio; (C) rio contaminado com efluente da indústria têxtil. (modificado: LIMA, 2006 e HOPPER, 2007).

Além disso, a maior parte da água disponível na região é utilizada pela indústria sem reuso, no qual a fabricação de uma única peça consome em torno de 100 litros de água (GUARDA, 2009). Nas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe no agreste pernambucano possuem respectivamente 16,5 mil, 20 mil e 40,2 mil pessoas empregadas (formais e informais) no ramo de confecções (SANTOS, 2006). É

observado então que a indústria têxtil tem papel de grande importância, sendo um dos segmentos industriais de maior tradição.

### **1.3 Objetivo**

Este trabalho tem o objetivo de estudar o tratamento de efluente da indústria têxtil através de processos oxidativos avançados (POA) em reatores PTC com lâmpada de luz negra, PTC com radiação solar, anular, cilíndrico e tubular utilizando técnicas do tipo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) e fotocatalise ( $\text{ar}/\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) com a finalidade de reuso de água na indústria e aproveitamento do grande potencial de energia solar na região Nordeste com otimização e análise de custos.

### **1.4 Objetivos Específicos**

- 1- Otimização das condições operacionais na degradação de efluente sintético de corante Remazol Preto B (RB5), em reator PTC através de processo oxidativo foto-Fenton, utilizando lâmpada de luz negra com análise de fitotoxicidade e modelagem matemática.
- 2- Otimização das condições de operação para degradação de efluente sintético de corante Remazol Preto B (RB5), em reator PTC através de processo oxidativo, utilizando energia solar foto-Fenton e modelagem em redes neurais artificiais.
- 3- Tratamento de efluente contaminado com corante RB5 utilizando técnica foto-Fenton em reator anular utilizando lâmpada com otimização do sistema e análise de fitotoxicidade do efluente tratado.
- 4- Estudo da degradação de corante RB5 através de fotocatalise utilizando  $\text{TiO}_2$  – P25 Degussa ( $\text{ar}/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em reator cilíndrico com otimização.
- 5- Aplicação de POA ( $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em reator anular no tratamento de efluente contaminado com corante RB5.
- 6- Análise de custos dos tratamentos realizados nesse trabalho de tese de doutorado.

## CAPÍTULO 2

---

### 2. Revisão bibliográfica

#### 2.1 Conceitos básicos em fotoquímica

Em 1801, Thomas Young, em seus experimentos de difração, demonstrou a natureza ondulatória da luz, quando as ondas de luz a partir de dois furos adjacentes em uma caixa interferiram umas com as outras. Thomas fez com que a luz produzida por uma fonte luminosa fosse difratada ao passar por um pequeno orifício. Após ser difratada, a onda luminosa se propagava em direção a dois outros pequenos orifícios, onde sofria novamente o fenômeno da difração. Com isso, surgiam duas novas ondas luminosas que se propagavam com fases constantes. Finalmente, essas duas ondas atingiam um anteparo (alvo) onde era possível ver a existência de regiões claras e escuras. As regiões escuras correspondiam às interferências destrutivas, enquanto que as regiões claras correspondiam às interferências construtivas. James Maxwell, em 1860, avança a ideia que a luz é compreendida de radiação eletromagnética, uma ideia comprovada em 1887 por Heinrich Hertz, produzindo radiação eletromagnética oscilando elétrons em um fio. Hertz descobriu o efeito fotoelétrico – a ejeção de elétrons de moléculas quando bombardeado por luz. Quando a frequência está acima de um valor mínimo, elétrons são ejetados da molécula. A unidade de frequência, Hertz (ciclos por segundos), depois levou seu nome (SILVA, 2011 e QASIM, 1997)

A fotoquímica está relacionada com reações o qual são iniciadas por moléculas eletronicamente excitadas. Tais moléculas são produzidas pela absorção de radiação apropriada na região visível e próxima a região ultravioleta do espectro. A fotoquímica é fundamental para o mundo em que vivemos, tendo o sol papel principal, sendo que a origem da própria vida deve ter sido ação fotoquímica. Nas condições da terra primitiva a radiação solar foi a única fonte de energia, moléculas gasosas simples como metano, amônia e dióxido de carbono devem ter reagido fotoquimicamente para sintetizar moléculas orgânicas complexas como proteínas e ácidos nucleicos. Através dos tempos, a natureza tem aperfeiçoado seu mecanismo para a utilização da energia da radiação solar para todo fenômeno fotobiológico e fornecendo alimento para a propagação da própria vida (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

A relevância da fotoquímica igualmente encontra-se em suas variadas aplicações na ciência e tecnologia. Fotoquímica orgânica sintética tem fornecido método para a manufatura de muitos produtos químicos o qual não poderia ser produzidos por reações escuras. Alguns exemplos de indústrias de síntese fotoquímica viável podem ser mencionados aqui: (i) síntese de vitamina D<sub>2</sub> de ergosterol isolado de determinados fermentos, (ii) síntese de cubane como agente antiviral, (iii) síntese industrial de caprolactama, o monômero do Nylon 6, (iv) manufatura de solventes de limpeza, inseticidas e compostos aromáticos halogenados (usados como sintéticos intermediários) por fotocloração, e (v) síntese de antioxidantes por fotosulfonação (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

O fenômeno fotofísico de fluorescência e fosforescência tem encontrado variadas aplicações em tubos de luz fluorescentes, raios – X e telas de TV, como seletor luminescente para relógios, como “abrilhantador ótico” nos materiais brancos de vestidos, como pintura em propagandas o qual mostra realçada a luminosidade por utilizar fluorescência, para detectar fissuras em metais de trabalho, para traçar o curso de rios através de cavernas, como reagente microanalítico, assim por diante (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

Certos produtos químicos mudam sua coloração, ou seja, sua característica de absorção, quando exposto a radiação apropriada e reverte quando a fonte de radiação é removida. Estes são conhecidos como fotoquímica dos materiais, um exemplo bem conhecido é o spiropyrans, seu uso em óculos de sol é óbvio, mas encontra-se aplicação em armazenamento de informações e filmes de auto-desenvolvimento e auto-limpeza em computador digital.

Antes de 1817 mudanças fotoquímicas como a variação de cor de materiais coloridos, fotossínteses em plantas, escurecimento de halogênios de prata, entre outros tem sido observado e estudado qualitativamente. Aproximações quantitativas para fotoquímica foi iniciada por Grouthhus e Draper no início do século dezenove. Percebeu-se que nem toda luz incidente provoca uma mudança química e a primeira lei da fotoquímica, agora conhecida como lei de Grouthhus-Draper foi formulada.

➔ 1ª Lei da Fotoquímica – *somente a luz que é absorvida por um sistema pode causar mudança química.*

A probabilidade ou taxa de absorção é dada pela lei de Lambert-Beer. Lambert diz que a fração de radiação incidente absorvida por um meio transparente é independente da intensidade de radiação incidente e que em cada camada do meio absorve uma fração igual de radiação incidente.

A lei de Beer diz que a soma de radiação absorvida é proporcional ao número moléculas que absorvem a radiação, isto é, a concentração  $C$  da espécie que absorve.

Combinando as duas leis tem-se a expressão:

$$-\frac{dI}{I} = \alpha_v \cdot C \cdot dL \quad 2-1$$

Onde  $\alpha_v$  é a constante de proporcionalidade. A expressão  $C \cdot dL$  mede a quantidade de soluto por unidade de área da camada e  $dL$  é a espessura da camada. Sendo:

$$C = \frac{\text{mol}}{\text{Volume}} = \frac{\text{mol}}{\text{área} \cdot \text{espessura}}$$

Consequentemente

$$C \cdot dL = \frac{\text{mol}}{\text{área}}$$

Integrando a Equação 2-1 tendo como condições limites (i)  $I = I_0$  onde  $L = 0$ ; e (ii)  $I = I$  onde  $L = L$ , assim obtemos:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v \cdot C \cdot L \quad 2-2$$

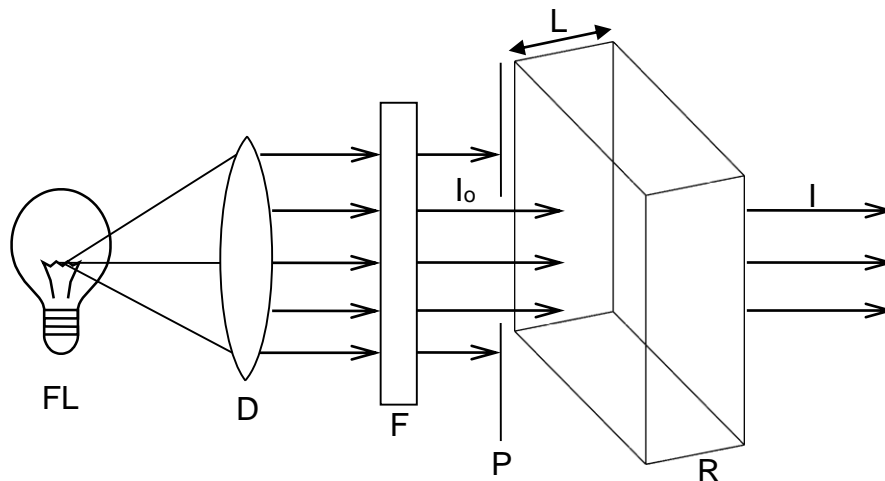
Onde  $\alpha_v$  é o coeficiente de absorção que é em função da frequência ou do comprimento de onda da radiação. A expressão final em logaritmo decimal é vista na Equação 2-3.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_v \cdot C \cdot L \quad 2-3$$

O qual  $\epsilon_v = \alpha_v / 2,303$  e é chamado de coeficiente de extinção molar, sendo em função da frequência  $\nu$ , a concentração é expressada em moles por litro e o comprimento do trajeto em cm.  $I_0$  é a intensidade de luz incidente e  $I$  a quantidade de luz transmitida (Equação 2-5), como ilustrado na Figura 2-1. Sendo  $I/I_0$  a transmitância ( $T$ ).

$$-\log T = \epsilon_v \cdot C \cdot L \rightarrow T = 10^{-\epsilon_v \cdot C \cdot L} \quad 2-4$$

$$I = I_o \cdot 10^{-\epsilon_v \cdot C \cdot L} \quad 2-5$$



**Figura 2-1** – Arranjo óptico de feixe de luz colimado que atravessa uma seção de área A. FL – fonte de luz, D – Lente, F – filtro, P – colimador, R – célula de reação, L – comprimento do trajeto óptico,  $I_o$  – intensidade de luz incidente,  $I$  – intensidade de luz transmitida.

A quantidade  $\log(I_o/I)$  são comumente conhecida como densidade óptica (OD) ou absorbância (A). A soma da quantidade de luz absorvida  $I_a$  pelo sistema é dada pela Equação 2-6.

$$I_a = I_o - I = I_o - I_o \cdot 10^{-\epsilon_v \cdot C \cdot L} = I_o(1 - 10^{-\epsilon_v \cdot C \cdot L}) \quad 2-6$$

As unidades de  $C$ ,  $L$  e  $\epsilon_v$  no SI é respectivamente  $\text{mol dm}^{-3}$ ,  $\text{m}$  e  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ . Para mais de um componente de absorção a densidade óptica é  $\sum_i \epsilon_{v_i} \cdot C_i \cdot L$ , assim temos o somatório dos OD (Equação 2-7).

$$OD = OD_1 + OD_2 + OD_3 + \dots \quad 2-7$$

A segunda lei da fotoquímica foi primeiro anunciado por Stark (1908) e depois por Einstein (1912). A lei de Stark – Einstein diz que:

➔ 2ª Lei da Fotoquímica: *Um quantum de luz é absorvido por molécula de absorvente que reage e desaparece.*

Trabalhos de Warburg e Bodenstein (1912-1925) esclareceram a confusão entre absorção de fóton e a observada mudança química. Moléculas que absorvem fótons ficam fisicamente “excitadas” e esses devem ser distinguidos de tornar-se quimicamente “ativos”. Moléculas excitadas podem perder sua energia de maneiras

não química, ou alternativamente provocar reações térmicas de maior rendimento. A assim chamada “lei”, conseqüentemente, raramente se realiza em seu sentido estrito, mas fornece um pouco de informação essencial sobre o ato fotoquímico preliminar (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, a quantidade de eficiência quântica ( $\phi$ ) é definida de acordo com a Equação 2-8.

$$\phi_{\text{reação}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas decompostas ou formadas}}{n^{\circ} \text{ de fótons absorvidos}} \quad 2-8$$

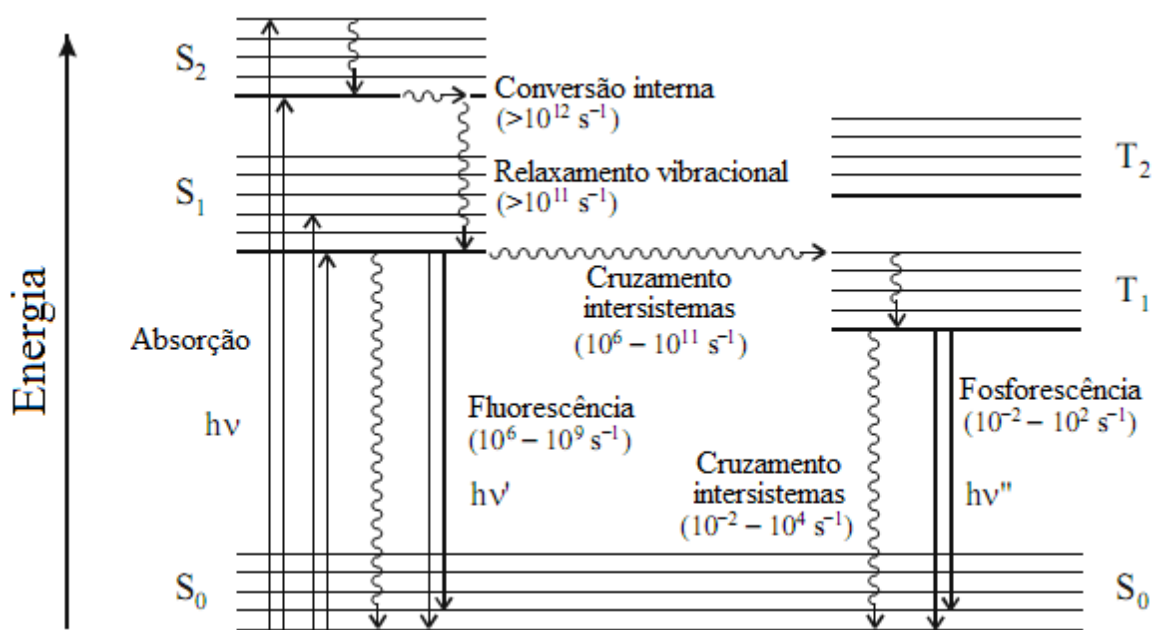
O conceito de rendimento quântico ou eficiência quântica foi introduzido por Einstein. Por causa da frequente complexidade das foto-reações, o rendimento quântico pode variar de um milhão para uma muito pequena fração de unidade. Onde são usadas fontes de alta intensidade de luz como flash de lâmpadas ou “lasers”, o efeito fotoquímico bifotônico pode ocorrer o qual modifica a aplicação da lei de Einstein. Em muita alta intensidade uma molécula pode absorver dois fótons simultaneamente, esse é o mais comum efeito, no entanto, é o segundo fóton de maior comprimento de onda que espécies metaestáveis, produzidas pela ação do primeiro fóton, absorvem. A natureza dos fotoprodutos e o rendimento quântico são aqui dependentes da intensidade de luz. O conceito de rendimento quântico pode ser estendido para algum ato, físico ou químico, após a absorção de luz. O rendimento quântico fornece monitoramento da distribuição de fótons absorvidos em várias vias. O rendimento quântico de processo pode ser calculado pela Equação 2-9.

$$\phi_{\text{Processo}} = \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas passando pelo processo}}{n^{\circ} \text{ de fótons absorvidos}} = \frac{\text{Taxa de processo}}{\text{Taxa de absorção}} \quad 2-9$$

### 2.1.1 Diagrama de Jablonski

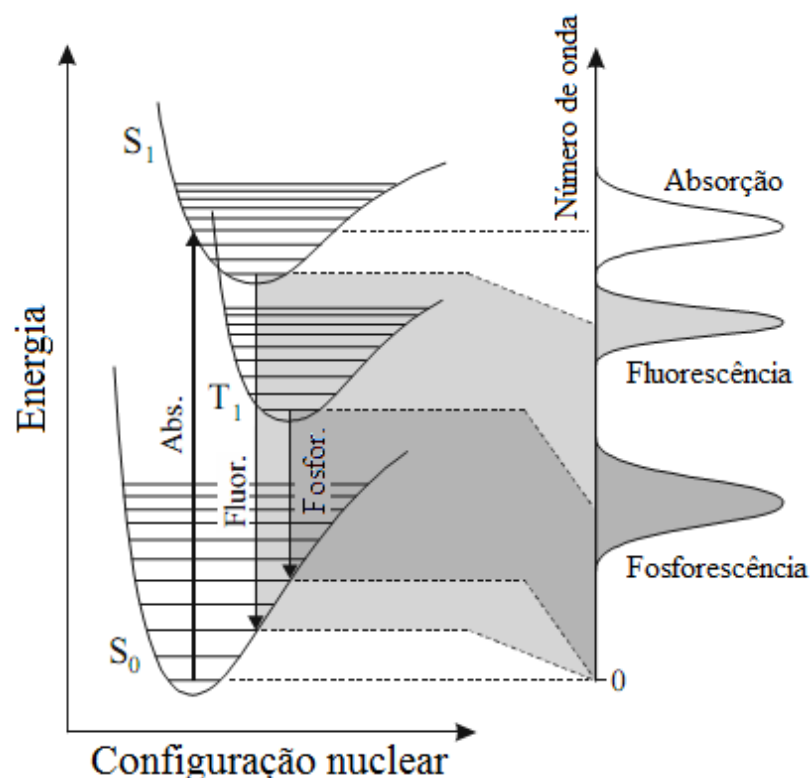
Um desenho molecular de níveis de energia eletrônica de estado, com os estados singlete e triplete em colunas separadas, é referido como o diagrama de Jablonski (Figura 2-2). As designações singlete e triplete referem-se à multiplicidade de spin do estado eletrônico, onde S é a soma dos spins de todos os elétrons. O spin do primeiro elétron é designado, arbitrariamente, como  $+\frac{1}{2}$  o segundo, como  $-\frac{1}{2}$ . O valor de S é zero para cada par de elétrons, logo a multiplicidade é 1 (singleto). No caso de dois elétrons desemparelhados, S = 1 e a multiplicidade é 3 (tripleto) (Pastre e Correia,

2008). Muitas vezes, subníveis vibracionais são mostrados esquematicamente. Transições radiativas a partir de um nível para outro são indicadas por setas em linha reta e os não-radiativos por setas onduladas. Na maioria das vezes, os níveis correspondem aos estados eletrônicos vibratoriamente relaxados, ou seja, uma geometria de equilíbrio de cada estado individual. Os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo são descritos por  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente. Os subníveis definidos pelos números quânticos 0, 1, 2, etc. representam os estados vibracionais que são desativados por processos de relaxação vibracional, energia ( $h\nu'$ ).



**Figura 2-2** – Diagrama de Jablonski (MONTALTI *et al.*, 2006).

Às vezes, é feito um esforço para mostrar as energias do estado em duas ou mais geometrias, e como esta representação torna-se mais elaborada, o diagrama gradualmente se transforma em um desenho (Figura 2-3).



**Figura 2-3** – Diagrama de transições radiativas em curvas de energia potencial (MONTALTI *et al.*, 2006).

Os processos que mudarem a geometria nuclear e/ou modificarem a energia cinética dos núcleos, sem alterar a superfície de energia potencial eletrônico que governa os movimentos nucleares são referidos como adiabático, e já estão familiarizados do estado fundamental (térmico) químico. Aqueles que mudam a energia potencial superfície são chamados de não-adiabáticos.

### 2.1.2 Fotoquímica e Espectroscopia

Desde os fotoprocessos primários de absorção de um fóton para criar uma fotoexcitação molecular que a fotoquímica e a espectrofotometria estão intimamente relacionados. Para algumas reações químicas a energia é requerida de duas maneiras: (i) como energia de ativação  $\Delta E_a$  e (ii) como entalpia ou calor de reação. A necessidade de energia de ativação aumenta por causa da aproximação dos dois pares de nuvens de carga, repelindo um do outro. Os reagentes devem ter energia suficiente para superar essa barreira de energia para o sucesso da interação. A entalpia da reação é a mudança de calor líquido associado com a quebra e produção de ligações de condução aos produtos da reação. Em reações térmicas ou escuras a energia de ativação é fornecida como energia calorífica e nas reações fotoquímicas a

barreira de energia é contornado devido a excitação eletrônica, o qual um dos produtos pode aparecer no estado excitado (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

A dissociação da energia de ligação por mol para muitas moléculas estão entre 150 kJ e 600 kJ. Essa energia é disponibilizada por número de Avogadro dos fótons de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 800 nm, o qual corresponde para a região visível e próxima a ultravioleta do espectro eletromagnético. A mesma escala de energia é requerida para a transição eletrônica na maioria dos átomos e moléculas. Por exemplo, o antraceno possui uma banda de absorção com o máximo no comprimento de onda de 365 nm, isso significa que um fóton desse comprimento de onda é absorvido pela molécula de antraceno para que promova nele um patamar de estado de energia  $E_1$  para um estado de energia superior  $E_2$ . Para a relação de Bohr, a energia equivalente de um fóton desse comprimento de onda é calculada de acordo com a Equação 2-10.

$$E_{365} = E_2 - E_1 = h \times \nu \quad 2-10$$

Sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  é frequência ( $s^{-1}$ ) da radiação absorvida (Equação 2-11), onde:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow E_{365} = h \times \frac{c}{\lambda} \quad 2-11$$

Sendo:

$c$  – a velocidade da luz

$\lambda$  – o comprimento de onda

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Assim

$$E_{365} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{365 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5,44 \times 10^{-19} \text{ J fóton}^{-1}$$

Esta quantidade de energia está contida em um fóton de comprimento de onda de 365 nm. O número de Avogadro de fótons é chamado de *einstein*. A quantidade de energia absorvida para promover um mol de moléculas de antraceno para o primeiro estado excitado será:

$$E_{365} = 5,44 \times 10^{-19} \text{ J fóton}^{-1} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ fótons mol}^{-1} = 3,27 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_{365} = 327 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Essa é a quantidade de energia contida em um mol ou um *einstein* de fótons de comprimento de onda 365 nm. A energia de um *einstein* de radiação de comprimento de onda  $\lambda$  (expressada em nm) pode ser calculada com a expressão simplificada:

$$\frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{ kJ einstein}^{-1} \quad 2-12$$

A taxa de absorção é expressa em *einstein* por unidade de área por segundo.

$$I_a = \frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad 2-13$$

A energia de radiação é frequentemente expressa em termos de kcal/mol (1 caloria = 4,186 J) e algumas vezes apenas  $\text{cm}^{-1}$ , a unidade de número da onda é usada para expressar energia. A constante de proporcionalidade  $h.c$  é baseada nisso. A unidade elétron-volt (eV) é usada para um único átomo ou evento molecular. Um potencial químico de um volt significa a energia de um elétron-volt por molécula.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV mol}^{-1} = 23,06 \text{ kcal mol}^{-1} = 96,39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A intensidade de fluxo incidente de fonte de luz é em geral definida em termos de potência, isto é, watt por unidade de seção percorrida ( $\text{watt} = \text{J s}^{-1}$ ). Assim potência é energia por unidade de tempo e cada fóton tem energia associada com ele, à intensidade  $I$  pode ser expressa em número de fóton  $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , nós temos:

$$E = n \times h \times \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Potência} = \frac{\text{watt}}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$I = \frac{n}{\text{m}^2 \text{ s}} = \frac{E}{h \times \frac{c}{\lambda}} \times \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$= \frac{\text{watt}}{h \times \frac{c}{\lambda}} = 5,03 \times 10^{24} \times \lambda(\text{nm}) \times \text{potência (watt)}$$

Assim

$$I = \frac{\text{einstein}}{\text{m}^2 \text{ s}} = 8,36 \times \lambda(\text{nm}) \times \text{potência (watt)}$$

### 2.1.3 Radiação solar

A terra recebe uma potência de  $1,7 \times 10^{14}$  kW de toda a energia proveniente do sol, estimando-se  $1,5 \times 10^{18}$  kWh/ano. Esta energia corresponde a 2.800 vezes a consumida no mundo no mesmo período. Na Figura 2-4 é mostrada a irradiância espectral solar, sendo a *radiação direta* aquela que atinge a superfície terrestre sem ser absorvida ou desviada.

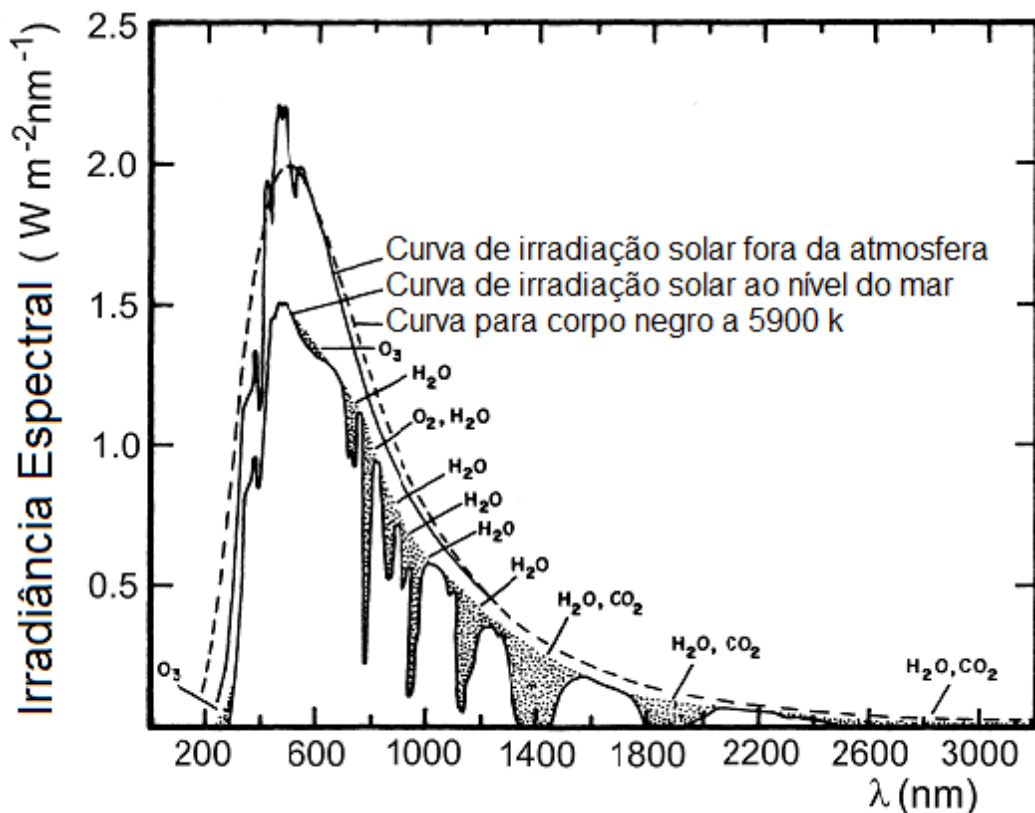


Figura 2-4 – Irradiância espectral solar (MONTALTI *et al.*, 2006).

A radiação que alcança a superfície terrestre, porém, desviada é denominada de *radiação difusa*. Sendo que a soma da *radiação direta* com a *radiação difusa* é chamada de *radiação global* (MONTALTI *et al.*, 2006).

A radiação UV pode se dividir em intervalos espectrais, do tipo A que possui intervalo de comprimento de onda entre 315 a 400 nm, do tipo B com faixa entre 315 a 290 nm e do tipo C de comprimento de onda menor que 290 nm.

Na Figura 2-5 é dada uma idéia da distribuição da radiação solar, podendo esta variar fortemente devido ao clima peculiar de cada região em diversos aspectos.

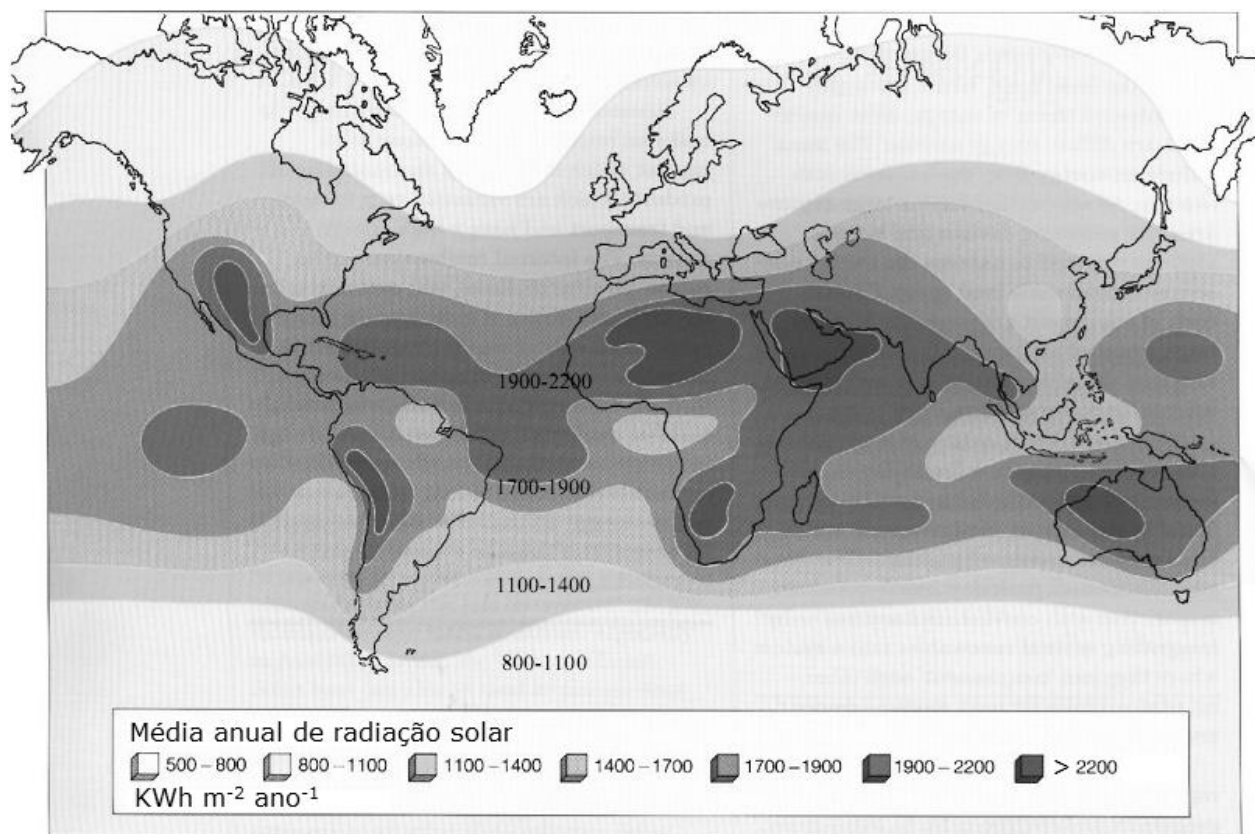


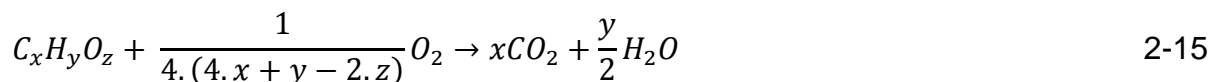
Figura 2-5 – Mapa mundial de radiação solar

#### 2.1.4 Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total (COT) é determinado através da combustão de uma amostra de água residuária em forno de alta temperatura, sendo o dióxido de carbono indicativo do teor de carbono orgânico originalmente presente na amostra. Sendo este teste feito em um Analisador de Carbono Orgânico Total, com a vantagem de ser realizado em poucos minutos. O cálculo teórico de COT de uma substância orgânica conhecido ( $C_xH_yO_z$ ) pode ser feito a partir da Equação 2-14 (HAANDEL & MARAIS, 1999).

$$TOC = \frac{12 \cdot x}{12 \cdot x + y + 16 \cdot z} \text{ mgC} / \text{mgC}_x\text{H}_y\text{O}_z \quad 2-14$$

Essa equação é oriunda do balanço estequiométrico da Equação 2-15.



## 2.2 Tratamento de águas residuárias

Os métodos de tratamento de água em que a aplicação de forças físicas predomina são conhecidos como operações unitárias e os métodos onde a remoção de contaminantes ocorre por reações químicas ou biológicas são conhecidas como processos unitários. Na Tabela 2-1 estão os níveis de tratamento de águas residuárias apresentado por METCALF & EDDY (2003).

**Tabela 2-1 – Níveis de tratamento de águas residuárias (METCALF & EDDY, 2003).**

Níveis de tratamento	Descrição
<b>Preliminar</b>	Remoção de constituintes da água residuária tais como trapos, detritos, areia e graxa que pode causar problemas de manutenção ou operacional com as operações de tratamento, processos e sistemas auxiliares.
<b>Primário</b>	Remoção de uma fração dos sólidos suspensos e matéria orgânica da água residuária.
<b>Primário avançado</b>	Reforço de remoção de sólidos suspensos e material orgânico da água residuária. Normalmente realizado por adição química ou filtração.
<b>Secundário</b>	Remoção do material orgânico biodegradável (em solução ou suspensão) e sólidos suspensos. A desinfecção é normalmente também na definição de tratamento secundário convencional.
<b>Secundário com remoção de nutrientes</b>	Remoção do material orgânico biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes (nitrogênio, fósforo, ou ambos nitrogênio e fósforo).
<b>Terciário</b>	Remoção de sólidos suspensos residual (depois do tratamento secundário), normalmente por filtração de média granulação ou “microscreens”. A desinfecção é também normalmente parte do tratamento terciário. Muitas vezes a remoção de nutrientes é incluída nessa definição.
<b>Avançado</b>	Remoção de material dissolvido e em suspensão remanescente depois do tratamento biológico quando necessário para as várias aplicações de reutilização da água.

O tipo de processo de tratamento de água depende das características física, química e biológica da água e para que finalidade essa água se destine. Sendo que cada unidade de tratamento de água residuária possui vantagens e desvantagens, como ilustrado na Tabela 2-2 exposto por ALLÈGRE *et al.* (2006).

Para o tratamento de água para beber normalmente são utilizados tratamentos convencionais como: triagem da água bruta (remoção de detritos grosseiros); Carvão ativado para remoção de gosto e odor causado por compostos químicos orgânicos; Adição de ácido sulfúrico ou soda cáustica para controle de pH; Coagulação – adição de sais coagulantes e polímeros para desestabilização de partículas coloidais e facilitar sua coagulação com outras partículas em suspensão; Desinfecção primária – adição de hipoclorito de sódio para inativação de microorganismos patogênicos;

Floculação – agitação da água coagulada para promover a coagulação de materiais suspensos; Sedimentação – em sequência a água floculada para promover a decantação de sólidos suspensos e floculados; Filtração – a movimentação da água através do tanque que contém areia ou betuminoso granular de carvão ativado (GAC), lignite GAC, ou antracito para reter sólidos remanescentes finos e bactérias; Desinfecção secundária – adição de hipoclorito de sódio para manter um cloro residual no sistema de distribuição; e a adição de soda cáustica para manter um pH entre 7,8 e 8,2 para controle de corrosão (STACKELBERG *et al.*, 2004).

**Tabela 2-2** – Vantagens e desvantagens dos tratamentos de águas residuárias (ALLÈGRE *et al.*, 2006)

Processos	Vantagens	Desvantagens
<b>Biodegradação</b>	Taxa de eliminação por substâncias oxidáveis entorno de 90%.	Baixa biodegradabilidade de corantes. Custos.
<b>Coagulação-floculação</b>	Eliminação de corantes insolúveis.	Produção de lodo. Custos.
<b>Adsorção carvão ativado</b>	Sólidos suspensos e substâncias orgânicas bem reduzidas.	Bloqueio do filtro. Custo do carvão ativado.
<b>Tratamento com ozônio</b>	Boa descoloração.	Não redução da DQO. Custo adicional.
<b>Processo eletroquímico</b>	Capacidade d adaptação para diferentes volumes e cargas de poluição.	Lodo de hidróxido de ferro.
<b>Osmose reversa</b>	Remoção de todos os sais minerais, corantes reativos hidrolisados e auxiliares químicos.	Alta pressão
<b>Nanofiltração</b>	Separação de compostos orgânicos de baixo peso molecular e íons bivalentes de sais monovalentes	/
<b>Ultrafiltração-microfiltração</b>	Baixa pressão.	Insuficiente qualidade da água residuária tratada.

A diversidade do setor industrial no Brasil tem sido um fator chave no amplo histórico de crescimento do tratamento da água industrial do mercado, com possibilidades de ser generalizada para ambos os sistemas convencional e avançada, tanto para água de processo como para sistemas de tratamento de águas residuárias (FROST & SULLIVAN LIMITED, 2009).

Processos químicos (coagulação-floculação) e biológicos (lodo ativado, reatores de leito sequencial, anaeróbico/anóxico) são amplamente utilizados para tratamento de aguas residuárias têxtil, no entanto, com sucesso bastante limitado, pois não atingem a degradação de cor devido ao fato do corante têxtil ser intensionalmente fabricado para

resistir a degradação biológica, fotolítica e química. A natureza do efluente têxtil depende da moda, técnica, tecnologia, fatores social e econômico, sendo que esses efluentes frequentemente requerem pré-tratamento de córrego segregado no processo, usando como alternativa processo oxidativo avançado (POA) que mais recentemente tem sido utilizado para tratar poluentes refratários e/ou tóxicos (Arslan-Alaton *et al.*, 2008).

### 2.2.1 Breve análise econômica de tratamento de água

Em WENZEL *et al.* (1996) foram apresentadas experiência dinamarquesa na recuperação e reutilização de água de processo de tingimento de malhas de algodão com corantes reativos, tendo a participação de várias empresas têxteis. A estratégia geral da investigação foi identificar as melhorias ambientais através de um processo passo a passo: 1 – *otimização de processos e economia de água*, 2 – *modernização potencial do equipamento de tingimento*, 3 – *economia ou substituições de produtos químicos* e 4 – *recuperação e reuso de água e produtos químicos*. Respeitando essa ordem prioritariamente para que não ocorra erro de investimento. A estratégia da pesquisa para a recuperação de água foi aplicada a recuperação e reutilização integrada no processo de tingimento. Nos processos de tingimento as características do efluente é a especificação fundamental do processo. Os pontos essenciais para a aplicabilidade de técnicas de recuperação de água estão na Tabela 2-3.

**Tabela 2-3** – Característica para aplicação das técnicas de recuperação de água (WENZEL *et al.*, 1996)

<b>Pontos</b>	<b>Características</b>
<b>Tipos de corante</b>	Vários tipos de corantes reativos com grupos cromóforos (700-1000 g mol <sup>-1</sup> )
<b>Salinidade</b>	Em torno de 40.000 – 80.000 mg L <sup>-1</sup>
<b>Temperatura</b>	Entre 50 – 60 °C
<b>Aditivos</b>	Vários tipos de dispersantes e agentes complexantes
<b>pH</b>	Próximo de 11

A comparação de quatro técnicas de recuperação de água no tingimento de malha de algodão está apresentada na Tabela 2-4.

As estimativas econômicas são expressas como US\$/m<sup>3</sup> de água de processo, incluindo tanto os custos de operação e custos de investimento amortizado em 5 anos.

Somente o equipamento de recuperação de água está incluído, não foram adicionados reservatórios, tubulações, etc. sendo igual para todas as soluções.

**Tabela 2-4** – Técnicas que foram utilizadas na recuperação de água (WENZEL *et al.*, 1996).

<b>Característica do efluente</b>	<b>Membrana de filtração</b>	<b>Precipitação química</b>	<b>Carvão ativado</b>	<b>Evaporação de contra-corrente</b>
<b>Alta concentração inicial de corante</b>	0	0	+	0
<b>Alta concentração de sal</b>	-	-	+	-
<b>Detergentes e outras DQOs</b>	- <sup>a</sup>	-	0	0
<b>Alta temperatura</b>	+	-	0	+
<b>pH</b>	(2)–7–9–(10)	(2)–9–(10)	2–10	(2)–7–(10)
<b>Custos</b>	±1 US\$/m <sup>3</sup>	±1–2 US\$/m <sup>3</sup>	±10–15 US\$/m <sup>3</sup>	±10–15 US\$/m <sup>3</sup>

Observação: 0, não influencia significativamente; +, influencia positiva; -, influência negativa

<sup>a</sup> composto específico, ex.: cátions podem influenciar negativamente

LIN & CHEN (1997a e 1997b) estudaram a purificação de efluentes de águas residuais têxteis por Fenton combinado e de troca iônica. Na Tabela 2-5 estão as alterações da qualidade da água, após várias etapas de tratamento.

**Tabela 2-5** – Variações na qualidade da água após várias etapas.

	<b>Efluente</b>	<b>Tratamento Fenton</b>	<b>Coagulação química</b>	<b>Processo eletroquímico</b>	<b>Troca iônica</b>	<b>Padrão de reuso</b>
<b>DQO (mg L<sup>-1</sup>)</b>	133 <sup>a</sup> ; 111 <sup>b</sup>	43,8 <sup>a</sup>	42,8 <sup>a</sup> ; 30,2 <sup>b</sup>	31,2 <sup>b</sup>	9,3 <sup>a</sup> ; 5 <sup>b</sup>	10 <sup>a</sup> ; 10 <sup>b</sup>
<b>Remoção de DQO (%)</b>	- <sup>a</sup> ; - <sup>b</sup>	67,1 <sup>a</sup>	67,8 <sup>a</sup> ; 72,8 <sup>b</sup>	71,9 <sup>b</sup>	93 <sup>a</sup> ; 95,5 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup> ; - <sup>b</sup>
<b>NTU</b>	9,4 <sup>a</sup> ; 9,3 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup> ; 0,9 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup> ; 0,6 <sup>b</sup>	1 <sup>a</sup> ; 1 <sup>b</sup>
<b>Condutividade (µmho cm<sup>-1</sup>)</b>	4500 <sup>a</sup> ; 4850 <sup>b</sup>	4960 <sup>a</sup>	5450 <sup>a</sup> ; 6020 <sup>b</sup>	5200 <sup>b</sup>	1 <sup>a</sup> ; 10 <sup>b</sup>	10 <sup>a</sup> ; 100 <sup>b</sup>
<b>Remoção de cor (%)</b>	- <sup>a</sup> ; - <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	97,7 <sup>a</sup> ; 97,3 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> ; 100 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup> ; - <sup>b</sup>
<b>Dureza (mg L<sup>-1</sup>)</b>	42,1 <sup>a</sup> ; - <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	97,7 <sup>a</sup> ; 61,7 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> ; 4,2 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup> ; 10 <sup>b</sup>
<b>Alcalinidade (mg L<sup>-1</sup>)</b>	310 <sup>a</sup> ; 360 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	72 <sup>a</sup> ; 176 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	4 <sup>a</sup> ; 4 <sup>b</sup>	50 <sup>a</sup> ; 50 <sup>b</sup>
<b>Concentração de Fe (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,15 <sup>a</sup> ; 0,28 <sup>b</sup>	0,98 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup> ; 0,25 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	0,03 <sup>a</sup> ; 0,05 <sup>b</sup>	0,1 <sup>a</sup> ; 0,1 <sup>b</sup>
<b>STD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2810 <sup>a</sup> ; 3860 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	3490 <sup>a</sup> ; 4390 <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	30 <sup>a</sup> ; 10 <sup>b</sup>	50 <sup>a</sup> ; 50 <sup>b</sup>
<b>SS (mg L<sup>-1</sup>)</b>	26,4 <sup>a</sup> ; 26,4 <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup> ; 0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>a</sup> ; 0 <sup>b</sup>	0 <sup>a</sup> ; 0 <sup>b</sup>

3 <sup>a</sup>LIN & CHEN (1997a)

4 <sup>b</sup>LIN & CHEN (1997b)

Estudo de caso foi feito por JEVONS (2000) no Reino Unido em uma empresa de tingimento de lã e de fiação na recuperação de água através de osmose reversa e injeção de dióxido de cloro. A base do projeto de recuperação de água pode ser visto na Tabela 2-6.

**Tabela 2-6** – Projeto base para sistema de remoção de água (JEVONS, 2000).

<b>Volume de alimentação</b>	<b>28,4 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup></b>
<b>Operacional da planta</b>	20 h/dia; 5 dias/semana; 48 semanas/ano
<b>Água recuperada</b>	95%
<b>Volume processado</b>	98064 m <sup>3</sup> /ano

Custos operacionais para o sistema de recuperação de água estudado por JEVONS (2000) estão na Tabela 2-7 em libras esterlinas (£), que equivale entorno de US \$1,61.

**Tabela 2-7** – Custos operacionais para de recuperação de água (JEVONS, 2000).

<i>Planta de osmose reversa</i>	£ 66.647/ano
<i>Tratamento de cores</i>	£ 37.058/ano
<i>Total do sistema</i>	£ 103.705/ano
<i>Custo do processo</i>	£ 1,06/m <sup>3</sup>
<i>Custo local sem recuperação de água*</i>	£ 2,06/m <sup>3</sup>

\*Compra de água, abrandada, descarte de efluente, sobretaxa de cor e recuperação de energia.

O consumo específico de matérias-primas e do perfil de emissão da companhia têxtil investigados, em comparação com outras fábricas de tecidos de acabamento de malha de fibras sintéticas é visto na Tabela 2-8 (SCHOEBERL *et al.*, 2004).

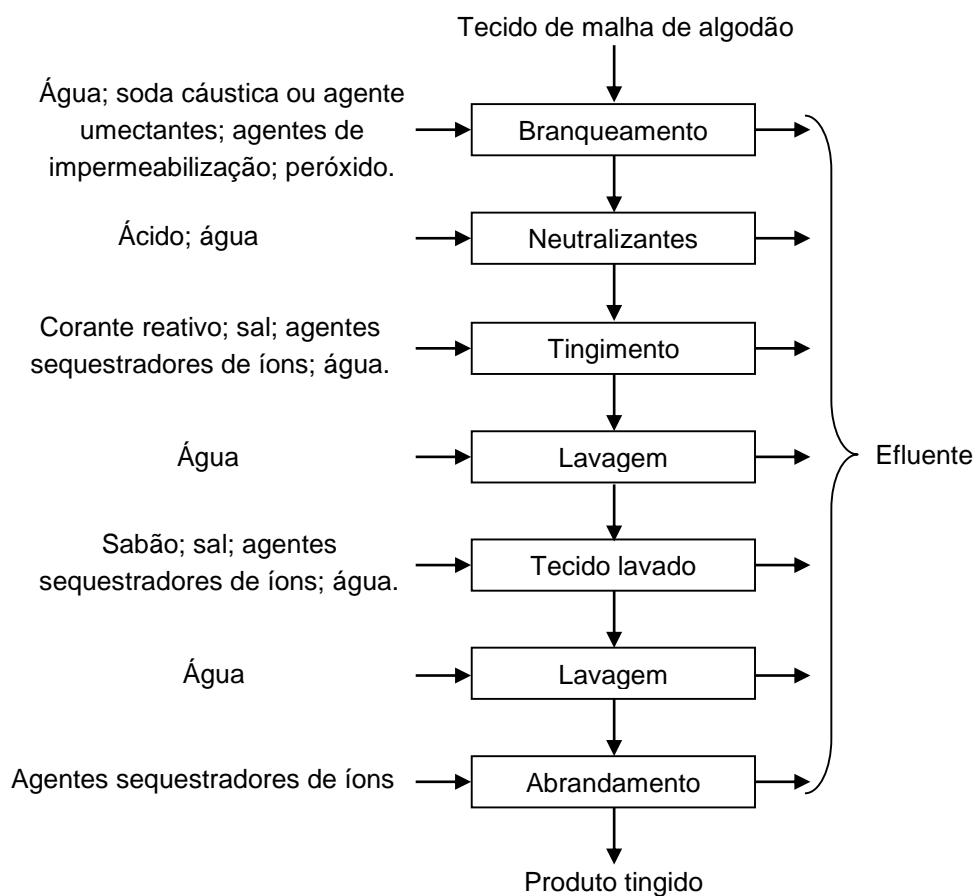
**Tabela 2-8** – Faixa típica de afluente em fabrica de tecidos.

<b>Entrada do processo</b>	<b>Empresa estudada</b>	<b>Faixa típica <sup>a</sup></b>
Água (L Kg <sup>-1</sup> )	23,7	35 – 225
Corante (g Kg <sup>-1</sup> )	14	15 – 50
Auxiliares (g Kg <sup>-1</sup> )	102	45 – 150
Químicos básicos (g Kg <sup>-1</sup> )	195	50 – 280
Energia elétrica (kWh Kg <sup>-1</sup> )	1,71	1,5 – 6,0
Combustível (kWh Kg <sup>-1</sup> )	5,1	2 – 11
<b>Saída de processo</b>		
Efluente (L Kg <sup>-1</sup> )	23,1	35 – 255
Carga de DQO (g Kg <sup>-1</sup> )	116	48 – 276

<sup>a</sup> Dados relatados por 13 empresas de acabamento final de fibras sintéticas

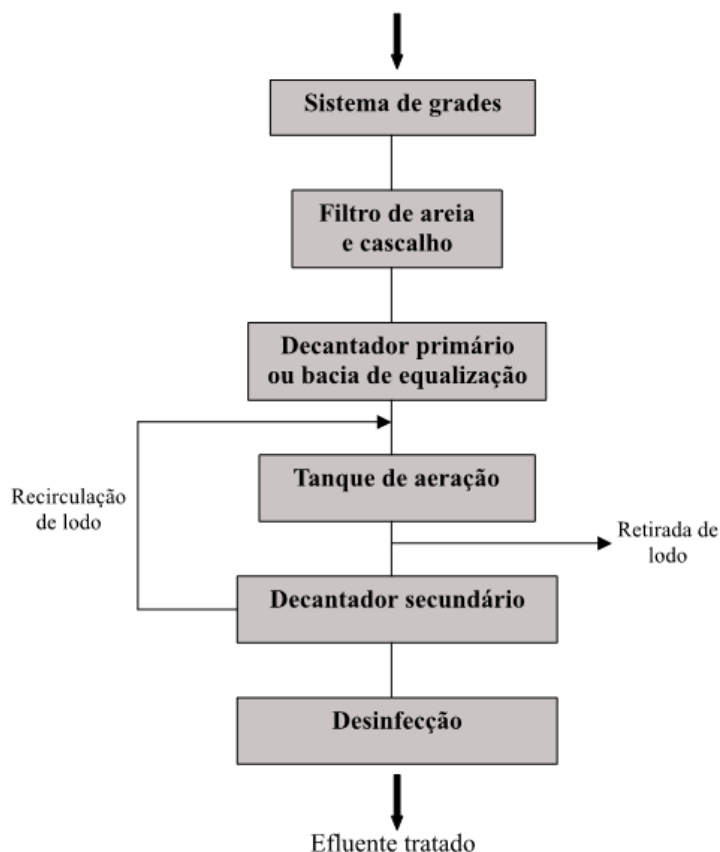
O fluxograma típico do processo de tingimento e acabamento de malharia são mostrados na Figura 2-6.

A qualidade das águas residuais têxtil é variável com o tempo e podem incluir muitos tipos de corantes, detergentes, compostos de sulfeto, solventes, metais pesados e sais inorgânicos, seus valores dependem do tipo de processo que gera o efluente (LU *et al.*, 2010).



**Figura 2-6** – Fluxograma típico de processo de tingimento e acabamento de malharia LU *et al.* (2010).

Os processos biológicos de lodos ativados são costumeiramente utilizados no tratamento de efluente têxtil (Figura 2-7). Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. No entanto, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (KUNZ *et al.*, 2002).



**Figura 2-7** – Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil (KUNZ *et al.*, 2002).

### 2.2.2 Toxicidade

O setor têxtil além de consumir grandes quantidades de água e energia produz também grandes volumes de efluentes tóxicos oriundos dos produtos utilizados no processo. A presença de agente tóxico pode ser detectado pelas mudanças causadas em um organismo com o uso de bioensaios.

Os bioensaios realizados com plantas oferecem vantagens sobre os microorganismos, pois podem ser mais sensíveis ao estresse ambiental, são de fácil manipulação e armazenamento, além disso, oferecem baixo custo e boa correlação em comparação a outros bioensaios dos efluentes (VALERIO, 2007).

A portaria normativa N° 84 de 15/10/1996 do IBAMA define a toxicidade aguda como a propriedade do agente tóxico de causar efeitos adversos a organismos vivos após um curto período de exposição dos mesmos a esse agente.

Na Tabela 2-9 estão as espécies recomendadas pela OECD “Guidelines for testing of chemicals” para a realização de bioensaios (KAPANEN & ITÄVAARA, 2001).

**Tabela 2-9 – Espécies recomendadas para bioensaios.**

Nome comum	Nome em latim	Nome comum	Nome em latim
Azevém	<i>Lolium perenne</i>	Napo	<i>Brassica rapa</i>
Arroz	<i>Oryza sativa</i>	Repolho chinês	<i>Brassica campestris var. chinesis</i>
Aveia	<i>Avena sativa</i>	Ervilhaca	<i>Vicia sativa</i>
Trigo	<i>Triticum aestivum</i>	Feijão-mungo	<i>Phaseolus aureus</i>
Sorgo	<i>Sorghum bicolor</i>	trevo vermelho	<i>Trifolium pratense</i>
Mostarda	<i>Brassica alba</i>	Fenacho	<i>Trifolium ornitho podioides</i>
Colza	<i>Brassica napus</i>	Alface	<i>Lactuca sativa</i>
Rabanete	<i>Raphanus sativus</i>	Agrião	<i>Lepidium sativum</i>

A toxicidade é expressa como CE<sub>50</sub>, é a concentração efetiva do agente tóxico na solução da amostra em teste que causa 50% de inibição no crescimento ou desenvolvimento da espécie estudada (GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

### 2.3 Processos oxidativos avançados (POA)

Recentes estudos mostram que os processos oxidativos avançados (POA) apresentam uma boa alternativa para tratamento de um grande número de compostos não biodegradáveis e de alta toxicidade (Arslan-Alaton *et al.*, 2009 e Carlos *et al.*, 2009). A oxidação catalítica de ácidos tartárico na presença de íon ferrosos e peróxido de hidrogênio foram relatados por Fenton a mais de um século e, somente, 40 anos após a primeira observação esse tipo de reação foi chamado de “reação de Fenton”. Os POA são técnicas baseadas na geração de espécies fortemente oxidantes. O processo implica na formação de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que é um agente oxidante muito forte, com potencial de oxidação de  $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ . Esses radicais são capazes de oxidar compostos orgânicos por remoção de hidrogênio desencadeando uma série de reações de degradação oxidativa que podem conduzir à completa mineralização do contaminante (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A grande vantagem dos POA, é que, durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais. Isto os coloca como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes (TROVÓ *et al.*, 2009).

Os POA podem ser divididos em dois sistemas, homogêneo e heterogêneo, podendo ocorrer formação de radicais hidroxilas na faixa de irradiação ultravioleta ou sem irradiação (HUANG<sup>a</sup> *et al.*, 2008), na Tabela 2-10 estão alguns exemplos.

Os agentes oxidantes  $H_2O_2$ ,  $O_3$  ou  $O_2$  são os mais utilizados e os processos  $TiO_2/H_2O_2/UV$  e de  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  são considerados pela literatura como os mais promissores para a remediação de águas contaminadas envolvendo a geração de radicais hidroxilas. Estes radicais extremamente instáveis e reativos atacam as moléculas orgânicas pela substituição do átomo de hidrogênio ou pela adição de  $O_2$ , sendo que as moléculas orgânicas podem ser totalmente mineralizadas a dióxido de carbono e água (Arslan-Alaton *et al.*, 2009).

**Tabela 2-10 – Sistemas de tratamentos por POA**

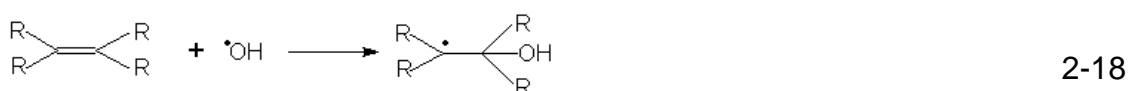
Sistemas de POA		Irradiação ultravioleta
Homogêneo	$O_3/UV$ $H_2O_2/UV$ $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ $O_3/H_2O_2/UV$ VUV	Com irradiação
	$O_3/H_2O_2$ $O_3/OH^-$ $H_2O_2/Fe^{2+}$	Sem irradiação
Heterogêneo	$TiO_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$	Com irradiação
	Eletro-Fenton	Sem irradiação

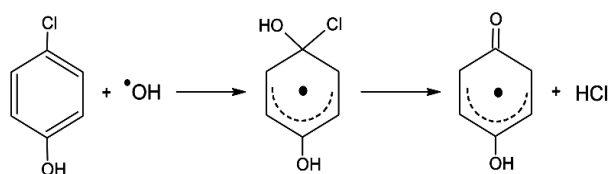
Fonte: Modificada de HIGARASHI (1999) e NOGUEIRA (1995).

Em NOGUEIRA *et al.* (2007) tem-se que o radical hidroxila reage de maneiras diferentes com o material orgânico contaminante, podendo ser por abstração de átomo de hidrogênio gerando radicais orgânicos (Equação 2-16). E por seguinte reação de adição de oxigênio originando radicais peróxidos, como observado na Equação 2-17.



Pode ser também por adição eletrofílica, onde os compostos orgânicos que contêm ligação  $\pi$  (geralmente com hidrocarbonetos insaturados e aromáticos) formam radicais orgânicos (Equação 2-18 e Equação 2-19).





2-19

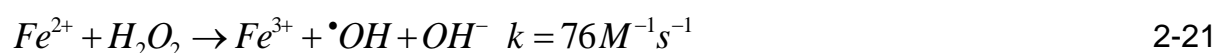
Ocorrem ainda reações de transferência eletrônica quando há desfavorecimento da adição eletrofílica e abstração de oxigênio (Equação 2-20).



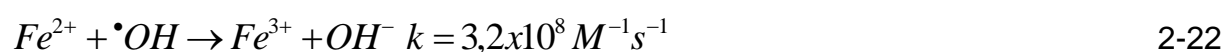
## 2.2 Fenton e foto-Fenton

Fenton e foto-Fenton são dois processos que envolvem a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido. Estudos mostram que o sistema Fenton representa uma alternativa simples e eficiente para descoloração de corantes reativos, no entanto, sua capacidade de mineralização é baixa, sendo este melhorado com a aplicação de radiação UV e/ou visível, dando-se o nome agora de foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

*Fenton* – Há mais de um século a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foram relatados por Fenton, mas somente quarenta anos após houve a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” (Equação 2-21). Foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, o qual é capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O processo Fenton consiste na formação do radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), que possui potencial de oxidação de 2,8 V, através de reações de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com íon ferroso (Sun *et al.*, 2007).

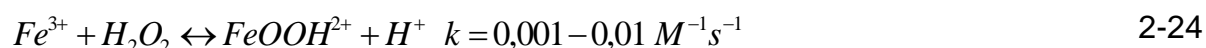
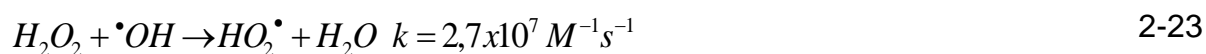


Na ausência de um substrato o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon  $Fe^{2+}$ , como ilustrado na Equação 2-22.



Segundo NOGUEIRA *et al.* (2007) as espécies de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em solução aquosa existem como aquo-complexos, sendo apresentadas sem as águas de hidratação para simplificação das equações.

O excesso de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) pode causar o sequestro do radical hidroxila formando o radical hidroperoxila ( $HO_2^{\bullet}$ ), como visto na Equação 2-23, que apresenta um menor potencial de redução ( $E^{\circ} = 1,42$  V). Nesse caso a concentração de  $Fe^{2+}$  no meio é baixa em relação ao  $Fe^{3+}$  já que a reação entre  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$  (Equação 2-24) é muito mais lenta que a decomposição de  $H_2O_2$  na presença de  $Fe^{2+}$  (Equação 2-21) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



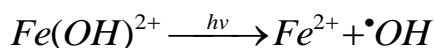
*Foto-Fenton* – a esse processo é adicionado luz em relação ao sistema Fenton sobre as reações de formação do radical hidroxila, que é gerado de acordo com a Equação 2-25 e a Equação 2-26 (LUCAS & PERES, 2006 e TAMIMI *et al.*, 2008):



Em solução aquosa íons férricos existem como aquo-complexos (por ex.  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  em pH zero) quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, tendo proporções dependentes do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise é mostrado na Equação 2-27 (foram omitidos águas de hidratação) formando radical hidroxila (Equação 2-28) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Sendo os complexos férricos irradiados, ocorre promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, implicando na redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  e oxidação do ligante formando o radical hidroxila (Equação 2-28) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



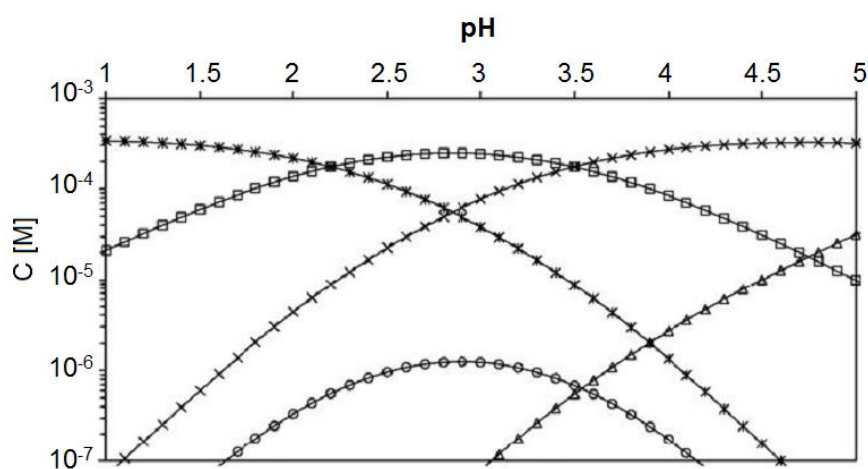
2-28

Assim é estabelecido um ciclo onde o íon ferroso é regenerado. A espécie  $Fe(OH)^{2+}$  apresenta máximo de absorção em comprimento de onda de 300nm estendendo-se até aproximadamente 400 nm, permitindo que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O processo foto-Fenton utilizando a irradiação solar como fonte de energia é interessante devido à sua capacidade de tratamento de efluentes com minimização dos custos energéticos, já que se utiliza uma fonte de energia gratuita. A utilização de UV-vis melhora significativamente a reação Fenton porque acelera a regeneração do íon ferroso a partir de diversos complexos de ferro, convertendo o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  (RUPPERT *et al.*, 1993).

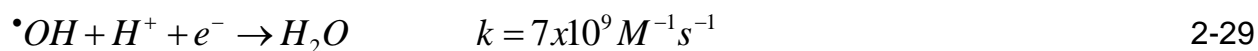
A fotólise do  $H_2O_2$  que gera dois radicais hidroxilas, conforme a Equação 2-25 pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. Porém sua baixa absorvidade de  $18 M^{-1} cm^{-1}$  em 254nm faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A importância do pH é evidenciada em diversos trabalhos da literatura no processo foto-Fenton. Observa-se na Figura 2-8 a distribuição das espécies férricas em dissolução em função do valor de pH do meio a  $20 mg L^{-1}$  e  $20^\circ C$ , tendo a espécie  $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$  em maior quantidade na faixa estreita de pH 2,5 e 3.



**Figura 2-8** – Distribuição de espécies férricas em dissolução aquosa em diferentes pH a uma concentração de  $20 mg L^{-1}$  a  $20^\circ C$ . \*  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  ×  $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$  □  $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$  ▲  $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]$  ○  $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$  (POKROVSKI *et al.*, 2003).

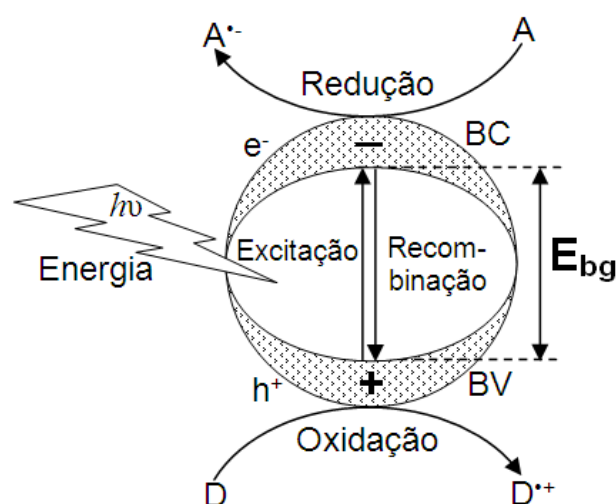
Em valores de pH acima de 3 ocorre precipitação de Fe (III), o que diminui a ação catalítica do ferro para decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Valores de pH menores que 2,5 também diminuem a velocidade de degradação do contaminante, pois altas concentrações de H<sup>+</sup> podem seqüestrar radicais hidroxilas, conforme apresentado na Equação 2-29 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Reatores fotocatalíticos solar para tratamento de água vêm sendo desenvolvidos e trabalhados a mais de 20 anos, tornando o sistema foto-Fenton, bastante atrativo no que diz respeito à eficiência de degradação de diferentes compostos orgânicos tóxicos. Sendo testado desde os diferentes complexos de ferro até a otimização de reatores que permitam uma melhor eficiência da irradiação solar incidente (FREITAS, 2008).

### 2.3 Fotocatálise

A fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental (NEUMANN & QUINA, 2002). A fotocatalise é uma técnica promissora para a remediação e limpeza do meio ambiente e a pesquisa nessa área têm sido extensivamente estudada nas últimas três décadas. Atualmente as principais pesquisas e desenvolvimento dessa técnica são para a purificação do ar e para o tratamento de efluentes (BAYARRI *et al.*, 2008). São processos baseados em absorção de radiação por parte de uma espécie fotossensível, que nesse caso é o catalisador (Aberola, 2008). Ocorre quando um semicondutor do tipo calcogênico (óxidos como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>, ou sulfetos como CdS ou ZnS.) é iluminado com fótons, proveniente de luz solar ou de fonte artificial, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência (BV), formando uma lacuna (h<sup>+</sup>), para a banda de condução (BC), contendo elétrons (e<sup>-</sup>). Este processo gera assim um par elétron-lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), chamada de energia de *Bandgap* (E<sub>bg</sub>) como ilustrado na Figura 2-9 (EPLING & LIN, 2002; HUANG<sup>a</sup> *et al.*, 2008; GAYA & ABDULLAH, 2008; RAJESHWAR *et al.*, 2008; EMELINE *et al.*, 2009).



**Figura 2-9** – Representativo de uma partícula de um semicondutor

Os compostos orgânicos são oxidados através da catálise de reações químicas ocorridas nos sítios de oxidação e redução promovida pelo par  $e^-/h^+$ , além de reduzir metais dissolvidos e/ou outras espécies presentes (VALENTE *et al*, 2005 e ZHANG *et al*, 2009). Porém o par  $e^-/h^+$  pode se recombinar, o que significa que o elétron da banda de condução perdeu energia e voltou ao seu estado original na banda de valência liberando calor, provocando uma inconveniência na medida em que reduz os sítios ativos, o qual reduz também o rendimento quântico do processo (SHIRAIISHI *et al*, 2008; AKPAN & HAMEED, 2009; SOUTAS *et al*, 2010; YU *et al*, 2010; VELLA *et al*, 2010).

Na Tabela 2-11 estão disponibilizados alguns compostos de semicondutores com suas respectivas energias de salto de banda (eV) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) correspondente a energia do salto de banda, também chamada de “bandgap”.

Em NOGUEIRA *et al*. (1997) citado em FERREIRA & DANIEL (2004) o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatálise por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo.

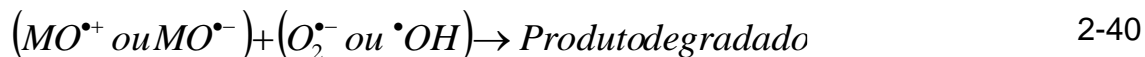
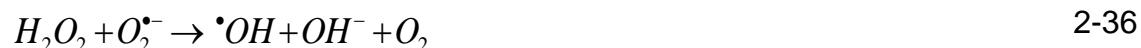
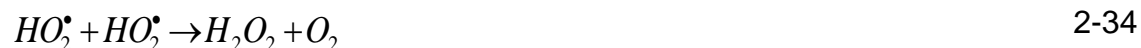
Como visto na Tabela 2-11 a energia requerida para ativar o  $TiO_2$  é por volta de 3,2 eV, o que equivale a radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isso permite como alternativa a utilização de luz solar como fonte de energia (FERREIRA & DANIEL, 2004).

**Tabela 2-11** – Alguns compostos de semicondutores

Compostos	E (eV)	λ (nm)	Compostos	E (eV)	λ (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375	SnO <sub>2</sub>	3,9	318
CdO	2,1	590	SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
CdS	2,5	497	TiO <sub>2</sub>	3,2	387
CdSe	1,7	730	WO <sub>3</sub>	2,8	443
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565	ZnO	3,2	390
GaAs	1,4	887	ZnS	3,7	336
GaP	2,3	540			

Fonte – Vazquez (2002)

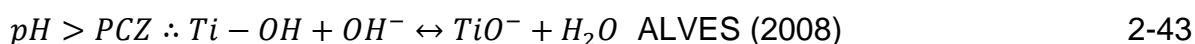
De maneira geral os mecanismos principais de oxidação fotocatalítica do material orgânico estão descritos nas equações seguintes (PALOMINOS *et al*, 2009, EPLING & LIN, 2002, REUTERGLRDH *et al*, 1997; HAN *et al*, 2009; MOZIA, 2010; VELLA *et al*, 2010):



A fotocatalise com TiO<sub>2</sub> vem sendo aplicada com bastante otimismo na tecnologia de oxidação avançada para a eliminação de contaminantes em baixa concentração (PALOMINOS *et al.*, 2009).

O pH da solução é um parâmetro importante já que os óxidos dos semicondutores possuem natureza anfótera, isto é, que pode se comportar como um ácido ou como

uma base. Isso faz com que a carga elétrica residual na superfície seja função da concentração de prótons, interferindo assim, na adsorção do composto a ser destruído sobre a superfície ativa do catalisador que é o primeiro passo para o desencadeamento de reações na interface do catalisador. Como o pH da solução é determinante na carga superficial do semiconductor, diversos autores mediram experimentalmente o ponto de carga zero (PCZ) do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25), obtendo-se valores entre 6,3 e 7,3. Um meio reacional com pH menor que o PCZ implica em carga superficial positiva (Equação 2-42), favorecendo a etapa de adsorção, enquanto que em pH acima do PCZ a carga superficial é negativa (Equação 2-43), o que desfavorece a etapa de adsorção (SCHRANK, 2003).



O fotocatalisador pode ser utilizado no reator de duas formas: em suspensão ou imobilizado. Em forma de suspensão tem como vantagem a grande área superficial do catalisador disponível para a reação como também a eficiência no processo de transferência de massa no sistema em comparação ao fotocatalisador imobilizado (SILVA, 2007). Para a utilização de alta eficiência do catalisador em suspensão é necessário que as partículas de  $\text{TiO}_2$  sejam pequenas para oferecer uma alta área superficial. A desvantagem desse processo é a necessidade de uma unidade de pós-tratamento para a recuperação do fotocatalisador em suspensão, sendo na maioria das vezes o  $\text{TiO}_2$  separado por filtração ou sedimentação, o qual, em escala industrial, requer um capital adicional, aumentando os custos do processo (SILVA, 2007).

## 2.4 Corantes

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI & ZANONE, 2000).

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil,

gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de mais de 700.000 toneladas no mundo e entorno de 26.500 toneladas somente no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002).

#### 2.4.1 Classificação dos corantes

De acordo com GUARATINI & ZANONI (2000) os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo como o corante é fixado à fibra têxtil, sendo os principais grupos de corantes classificados pela forma de fixação ilustrada na Tabela 2-12.

**Tabela 2-12 – Classificação dos principais corantes**

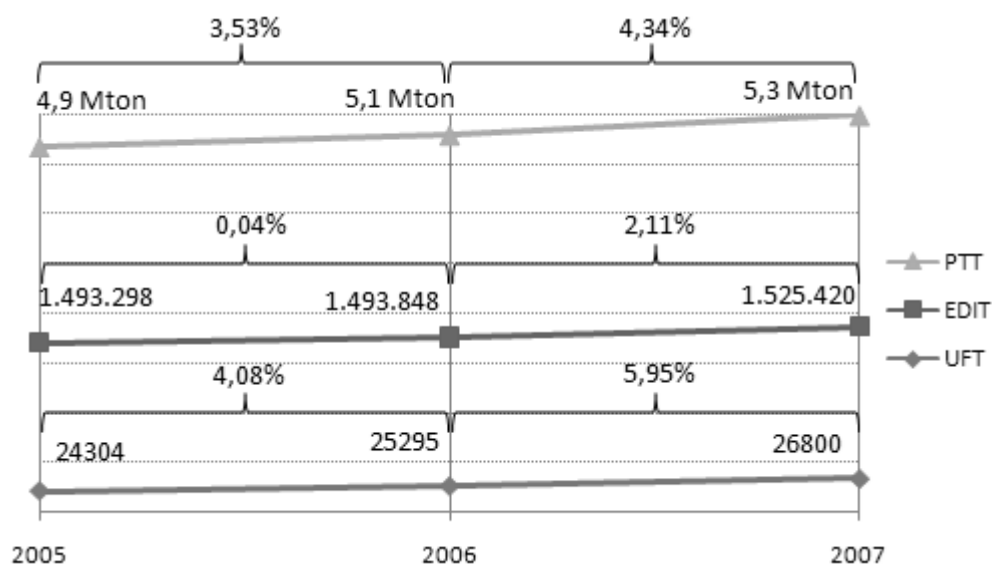
Corantes	Características
Reativos	São corantes contendo um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos aminos, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos aminos das poliamidas. Entre os corantes reativos os principais possuem o grupo cromóforo azo e antraquinona e grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Aplicação: algodão, lã, seda e nylon.
Diretos/ Substantivos	São corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de van der Waals. Estes corantes caracterizam-se por possuir mais de que um grupo azo em sua estrutura. Aplicação: algodão, rayon, nylon.
Azóicos/Naftóis	São compostos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Neste processo utiliza-se um agente de acoplamento (naftol) que se impregna na fibra de celulose e em seguida adiciona-se um sal de diazônio que reage com o mesmo. Aplicação: algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster.
Ácidos	São corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água. No processo de tintura, o corante neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo par de elétrons livres do grupo amino e carboxilato das fibras protéicas (lã, seda). Aplicação: nylon, lã e seda.
Sulfurosos	São corantes que após a aplicação se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-) os quais são altamente solúveis em água. Estes compostos têm sido utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores: preto, verde oliva, azul marinho. Aplicação: algodão e rayon.
Dispersos	São corantes insolúveis em água aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila. Aplicação: poliéster, poliamida, acetato e acrílico.
Pré-metalizados	São corantes que apresentam grupos hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tintura ocorre a partir da interação dos metais com os grupos portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras protéicas. Aplicação:
Básicos	São corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por interações eletrostáticas. Aplicação: nylon modificado – poliacrilonitrila, poliéster.
À tina/À cuba/Vat	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. Aplicação: algodão, rayon e lã.

**Fonte:** Adaptado de ALMEIDA (2006), KAMMRADT (2004) e BELTRAME (2006)

O processo têxtil pode ser dividido em cinco etapas distintas: beneficiamento (produção das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa) (HASSEMER, 2006).

#### 2.4.2 Setor têxtil

Na Figura 2-10 tem-se um parâmetro nacional da produção em mega toneladas de fiação, tecelagem, malharia e confecção. Na Figura 2-10 observa-se também o número de empregos e unidades fabris em relação à indústria têxtil.



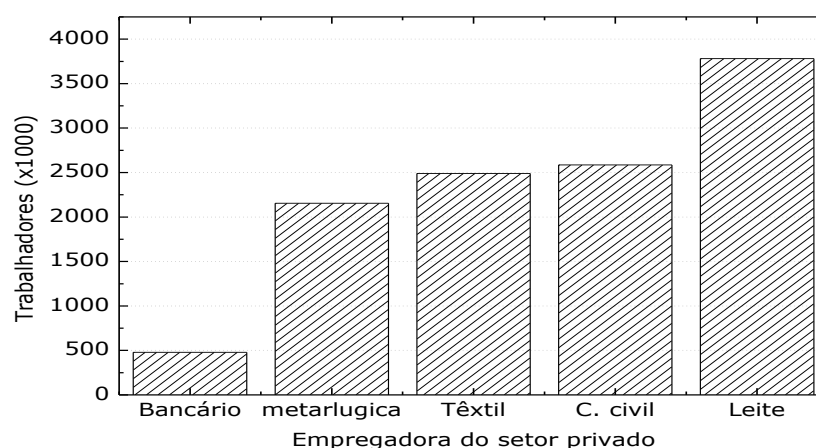
**Figura 2-10** – Relação entre aumento produtivo e número de empregos (PTT – Produção em mega toneladas total, EDIT – Empregos diretos na indústria total, UFT – Unidades fabris total) (dados da TEXTILIA, 2008).

Dados mais recentes da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) são observados na Tabela 2-13. É visto o crescimento do setor têxtil nos últimos anos no Brasil, e um grande crescimento no Pernambuco.

**Tabela 2-13 – Volume de vendas até junho de 2010 (ABIT, 2011).**

Índices de volume de vendas no comércio varejista						
Variável = Índice de volume de vendas no comércio varejista (Percentual)						
Tipos de índice = Variação acumulada no ano (base: igual período do ano anterior)						
Atividades = Tecidos, vestuário e calçados						
Brasil e Unidade da Federação	Período					
	2007	2008	2009	Jan-Jun 10	Apenas Jun 10	Últimos 12 meses
Brasil	10,6	4,87	-2,72	10,1	4,3	4,91
Ceará	11,48	4,07	-0,34	7,35	3,07	3,3
Pernambuco	3,24	-3,98	2,74	12,91	12,32	10,28
Bahia	19,39	-2,49	2,2	9,41	8,31	8,3
Minas Gerais	7,29	4,18	0,31	10,24	10,37	6,19
Espírito Santo	4,07	13,82	-9,59	4,13	12,18	-4,35
Rio de Janeiro	16,57	2,57	-11,77	10,87	14,8	-1,33
São Paulo	12,46	10,08	-3,32	9	-0,05	4,34
Paraná	5,16	4,52	-0,63	8,29	-1,41	5,37
Santa Catarina	15,92	3,85	4,38	7,99	-2,34	7,84
Rio Grande do Sul	6,78	1,23	-0,51	15,79	5,65	9,93
Goiás	3,27	1,71	1,53	13,76	8,93	8,85
Distrito Federal	5,84	1,37	1,36	3,08	1,13	3,13

Na Figura 2-11, com os dados do portal AGROLINK (2010), pode ser visto os setores privados que mais empregam no Brasil, sendo que o setor têxtil está em terceiro lugar com aproximadamente 2.500.000 trabalhadores.



**Figura 2-11 – Setores privados que mais empregam no Brasil (AGROLINK, 2011).** Fontes da AGROLINK: DIEESE/CUT (metalúrgicos), CAGED (bancários dez/2008 e construção civil), ABIT/MTE (têxtil) e LEITE BRASIL (leite).

Regionalmente temos o pólo de confecção no Pernambuco (Figura 2-12), situados nos municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru. Sendo que no município de Toritama tem-se 91% da ocupação da população no setor de confecção (SANTOS, 2006).

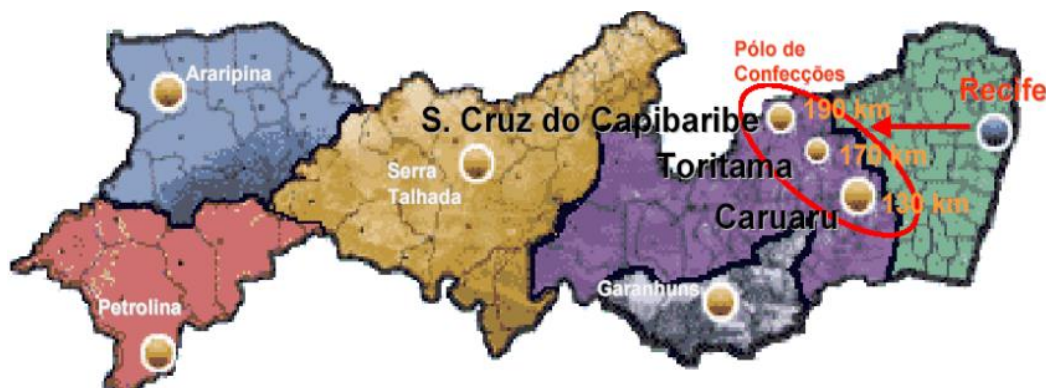


Figura 2-12 – Pólo de confecção do Pernambuco (SANTOS, 2006)

## 2.5 Modelagem

### 2.5.1 Cinética das reações

A modelagem matemática do sistema é fundamental para a simulação e projeto de unidades em escala real. A cinética de reações químicas de oxidação utilizando processo Fenton pode ser representada em função da concentração do contaminante e a taxa de reação de oxidação com UV pode apresentar a forma da Equação 2-44 (PUC, 2008 e CAETANO *et al.*, 2006).

$$\frac{dC_a}{dt} = k \times C_a \quad 2-44$$

Sendo:

$\frac{dC_a}{dt}$  – taxa de oxidação do contaminante a,  $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$k$  – constante da taxa de reação,  $\text{min}^{-1}$

$C_a$  – concentração do contaminante a,  $\text{mg L}^{-1}$

Na Equação 2-44 a concentração de contaminante é proporcional a taxa do contaminante em testes feitos por CAETANO (2006), a constante de taxa de reação ( $k$ ) pôde ser relacionada com uma equação semelhante à de Arrhenius para a temperatura da reação como mostra a Equação 2-45.

$$k = A \times e^{-a/P} \quad 2-45$$

$A$  – Fator exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )

$a$  – Parâmetro que depende do tipo de reação (W)

$P$  – Potência de radiação (W)

Para a modelagem de projeto é necessário a relação entre a radiação eletromagnética e sua energia, essa relação foi descoberta por Max Planck e Albert Einstein (Equação 2-46)

$$\text{Energia de um fóton} = E = h \times \nu \quad \text{BRADY et al. (2002)} \quad 2-46$$

$h$  – constante de Planck (J s)

$\nu$  – frequência da onda (Hz)

Ou ainda

$$\text{Energia de um fóton} = E = h \times c/\lambda \quad \text{BRADY et al. (2002)} \quad 2-47$$

$c$  – velocidade da luz ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\lambda$  – comprimento de onda (m)

Em ESPLUGAS *et al.* (2002), citado em FREITAS (2008), a avaliação dos processos testados foram comparados em termos de porcentagem de degradação do substrato orgânico após um determinado tempo de reação ou através de comparação dos parâmetros cinético como a constante de velocidade ( $k$ ) e tempos de meia-vida, sendo este último o mais indicado já que são parâmetros globais que incluem praticamente todos os fenômenos envolvidos nos processos avaliados, como as influências cinéticas, de radiação (neste caso os POAs), além dos efeitos do desenho do reator utilizado, além de servir de comparação entre outros POAs estudados. Continuando em FREITAS (2008), as reações envolvidas nos POAs geralmente são complexas tornando-se praticamente inviável um estudo rigoroso, porém as POAs normalmente seguem a lei de velocidade de reações de primeira ordem, onde existe uma proporcionalidade direta entre a velocidade de reação e a concentração dos reagentes.

ANOTAI *et al.* (2006) utilizou o modelo cinético da Equação 2-48 na degradação de anilina através de técnica Fenton. Sendo  $k$  a constante de velocidade e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  as ordens de reação.

$$\frac{dC}{dt} = k \times [Fe^{2+}]^{\alpha} \times [H_2O_2]^{\beta} \times [C]^{\gamma} \quad 2-48$$

Em WANG (2008) foram testadas equações cinéticas de primeira ordem (Equação 2-49), segunda ordem (Equação 2-50) e primeira ordem combinada (Equação 2-51) na descoloração de águas contaminadas com corante. Sendo  $C_o$  a concentração inicial de corante,  $C_{10}$  e  $C_{20}$  a concentração inicial de cada corante,  $k$ ,  $k_1$  e  $k_2$  as constantes de velocidade e  $t$  o tempo decorrido.

$$C = C_o \times e^{-k \times t} \quad 1^a \text{ ordem} \quad 2-49$$

$$C = \frac{C_o}{1 + k \times C_o \times t} \quad 2^a \text{ ordem} \quad 2-50$$

$$C = C_{10} \times e^{-k_1 \times t} + C_{20} \times e^{-k_2 \times t} \quad 1^a \text{ ordem} - \text{combinada} \quad 2-51$$

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood é utilizado em experimentos fotocatalíticos e as análises dos dados segundo esse modelo supõem que as reações são superficiais, o qual é bastante aceito. A velocidade da reação se define segundo a Equação 2-52. Onde  $i$  é o número de intermediários formados durante a degradação,  $k_r$  a constante de reação,  $K$  a constante de adsorção de orgânico no catalisador,  $C$  a concentração instantânea de orgânico,  $C_i$  é a concentração instantânea de cada intermediário do que se pode formar e  $K_i$  sua constante de adsorção sobre o catalisador (ALBEROLA, 2008).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \times K \times C}{1 + K \times C + \sum_{i=1}^m (K_i \times C_i)}, (i = 1, \dots, m) \quad 2-52$$

Considerando-se a concentração de intermediários da reação sempre baixa ( $C_i \ll C$ ), sendo admissível sempre que a concentração inicial de orgânicos for pequena, se pode reduzir o termo correspondente aos intermediários, obtendo-se a Equação 2-53.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \times K \times C}{1 + K \times C} \quad 2-53$$

Se a concentração inicial de contaminante é suficientemente pequena, o termo  $1 + K \times C$  pode aproximar para 1, chegando a Equação 2-54.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_r \times K \times t$$

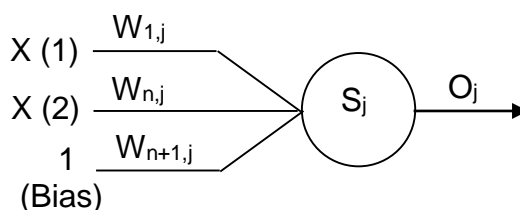
2-54

### 2.5.2 Redes neurais artificiais

Uma alternativa de aplicação mais prática de engenharia é a modelagem de reatores fotoquímicos com uso de redes neurais. As redes neurais artificiais (RNA's) são agora comumente utilizadas em muitas áreas da química, apresentando métodos que podem ser usados na resolução de problemas relacionados às mesmas. Os primeiros resultados de redes neurais foram publicados na metade do século passado (1943) por McCulloch e Pitts. As RNA's são uma promissora ferramenta de modelagem alternativa que não requer descrição matemática dos fenômenos envolvidos nos processos, sendo muito útil no uso de simulação e em sistemas fotoquímicos complexos (ALEBOYEH *et al.*, 2008).

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural são: análise do processo e construção da base de dados, configuração de uma estrutura de rede neural e, por último, treinamento ou aprendizado da rede.

A rede neural comumente empregada na modelagem e simulação de processos químicos é a "feedforward network" (abreviatura: FFNN). Nesta rede, os neurônios de uma camada são conectados a todos os neurônios da camada seguinte. Cada informação que sai de um neurônio de uma camada ( $i$ ) é ponderada por um dado peso ( $W_{i,j}$ ) e enviada a todos os neurônios da camada seguinte ( $j$ ). A convergência da rede neural está ligada à melhor escolha possível do conjunto de pesos  $W$ . A rede escolhida possui três camadas: a camada de entrada de dados, a camada oculta ("hidden layer") e a camada de saída. A camada de entrada não efetua nenhum processamento. A fim de se diminuir as dificuldades de convergência, todos os dados do conjunto de aprendizagem são normalizados. Além dos dados de entrada, alimenta-se também um valor de referência ("bias") à rede (ver Figura 2-13).



**Figura 2-13**– Representação de um neurônio  $j$  da estrutura da rede.

Todas as variáveis de entrada  $X_i$  são ponderadas com um valor  $W_{ij}$  e somadas, conforme a Equação 2-55.

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad 2-55$$

A saída do neurônio,  $O_j$ , é, então, calculada a partir da Equação 2-56.

$$O_j = f(S_j) \quad 2-56$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios pode ser dada por diferentes funções (KOVÁCS, 1996). Uma das mais utilizadas é a função ativadora sigmoideal, Equação 2-57.

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad 2-57$$

O treinamento de uma rede neural (ou aprendizado) consiste de uma adaptação dos pesos,  $W_{ij}$ , aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, de forma a minimizar o erro quadrático, expresso na forma da função  $E$ . Esta função representa o valor acumulado para todos os dados experimentais, (de 1 a  $\gamma$ ), das somas dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela rede neural, para todas as saídas da rede (de 1 a  $p$ ), conforme mostrado na Equação 2-58.

$$\min(E) = \min \left( \sum_{m=1}^{\gamma} \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right) \quad 2-58$$

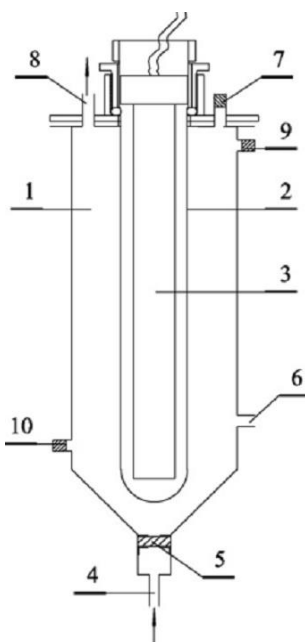
A minimização freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes. Desta forma, depara-se com as mesmas dificuldades associadas à otimização de processos, tais como: convergência, existência de mínimos locais, esforço computacional, entre outras. Para se obter o conjunto de pesos ( $W_{ij}$ ), é preciso ter, em primeiro lugar, um conjunto de dados formado por subconjuntos de pares (entrada e saída) do processo, que constituem o conjunto de aprendizado (learning set). Este conjunto deve ser montado de tal forma que se contemplem todas as informações relevantes do processo. Tendo esse conjunto de dados, utiliza-se um algoritmo de otimização, a fim de se obter o conjunto de pesos que satisfaça o critério dado pela Equação 2-58.

O algoritmo mais utilizado para determinar o conjunto de pesos ( $W$ ) é o de retropropagação (backpropagation), que é uma derivação do gradiente descendente (RUMELHART & MCCLELLAND, 1986). Este é obtido a partir da minimização do resíduo quadrático ( $E$ ) com respeito a  $W_{i,j}$ . Desta forma, o gradiente  $\delta E/\delta W_{i,j}$  pode ser calculado e, conseqüentemente, a direção a ser seguida no processo de minimização do resíduo.

## 2.6 Estado da arte

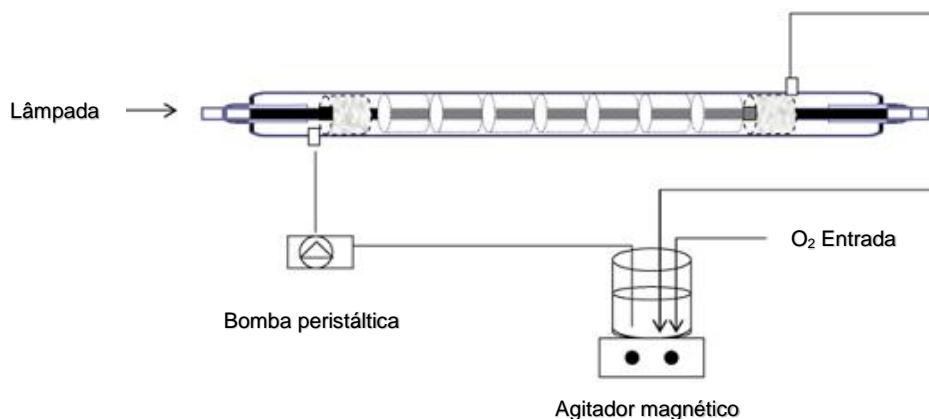
Há um crescente número de estudos na área de processos oxidativos avançados na decomposição de material orgânico. São utilizadas também as mais diversas configurações de reatores com variadas técnicas de oxidação avançada.

WANG *et al.* (2009) utilizou uma coluna de aço inoxidável cilíndrica com volume de 2 litros com utilização de lâmpada UV de baixa pressão de mercúrio (Figura 2-14), e combinações com  $H_2O_2$  e  $O_3$  atingindo até 90% na decomposição de dois ácidos.



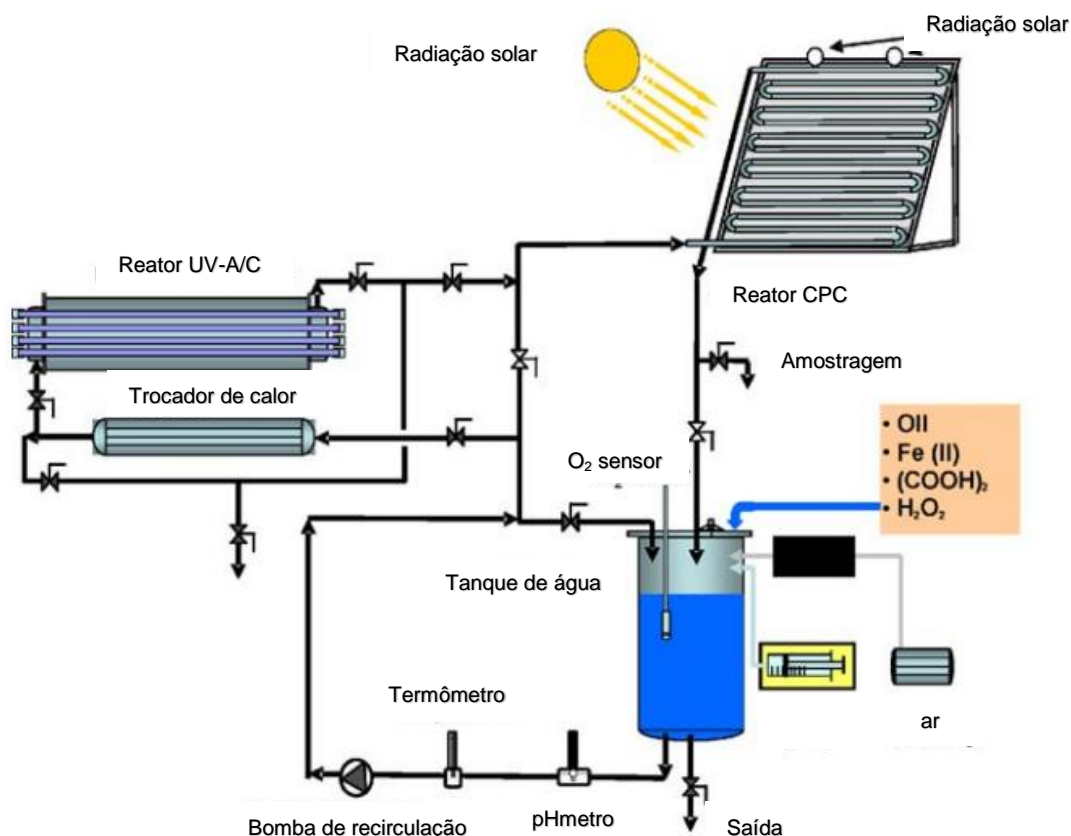
**Figura 2-14**– Reator cilíndrico de aço inoxidável: 1. Câmara de reação; 2. Poço de quartzo; 3. Lâmpada UV; 4. Entrada de ozônio; 5. Chapa porosa; 6. Local de amostragem e drenagem; 7. Entrada de água bruta; 8. Saída de gás; 9 e 10. Pontos de circulação de líquido (WANG *et al.*, 2009).

PALOMINOS *et al.* (2008) observou a degradação fotocatalítica do ácido oxolínico em um reator anular usando anéis de vidro sinterizado como suporte para o  $TiO_2$  P25 Degussa (Figura 2-15).



**Figura 2-15**– Reator fotocatalítico utilizado por PALOMINOS *et al.* (2008).

MONTEAGUDO *et al.* (2010) testou um reator coletor parabólico composto (CPC) solar em conjunto com um reator UV-A/C numa planta piloto para degradar o corante laranja II (Orange II).



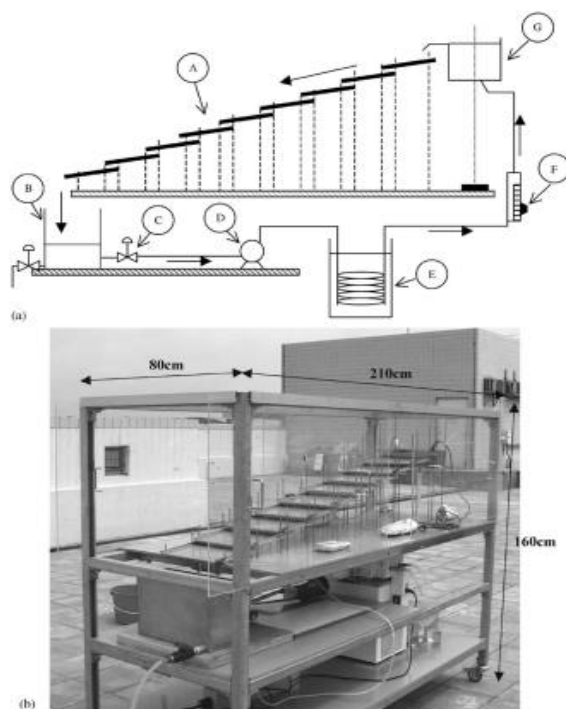
**Figura 2-16**– Planta piloto CPC e UV-A/C na degradação de corante (MONTEAGUDO *et al.*, 2010).

Os reatores tipo coletores de calha parabólica (PTC - Parabolic-trough collectors) também são utilizados para processos oxidativos avançados como visto em FERNÁNDEZ-GARCÍA et al. (2010) (Figura 2-17).



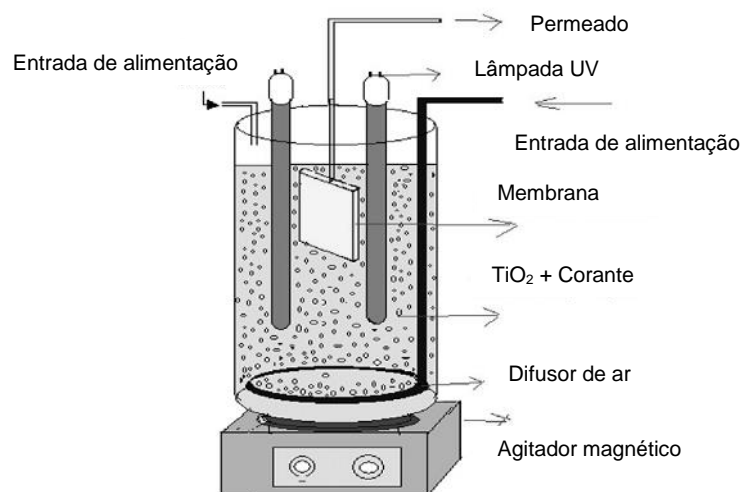
**Figura 2-17**– Coletores de calha parabólica (PTC).

CHAN *et al.* (2003), estudaram um reator fotocatalítico de cascata de película fina para a oxidação do ácido benzóico utilizando luz solar (Figura 2-18). O reator é constituído de placa de aço inoxidável revestido com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).



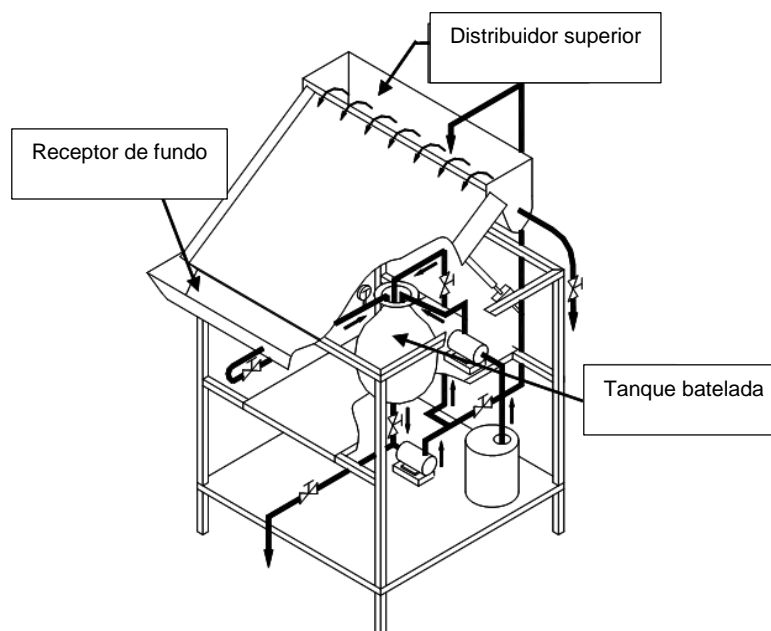
**Figura 2-18**– (a) Esquema do reator fotocatalítico de cascata: A, placas revestidas com  $\text{TiO}_2$ ; B, tanque com válvula de dreno; C, controle; D, bomba centrífuga; E, tanque com serpentina de resfriamento; F, rotâmetro; G, reservatório de líquido. (b) Escala piloto do reator em cascata (CHAN et al, 2003).

DAMODAR & YOU (2010) estudaram a degradação fotocatalítica do Reactive Black 5 com  $\text{TiO}_2$  com lâmpadas UV e utilizando membrana filtrante para separação do catalisador (Figura 2-19).



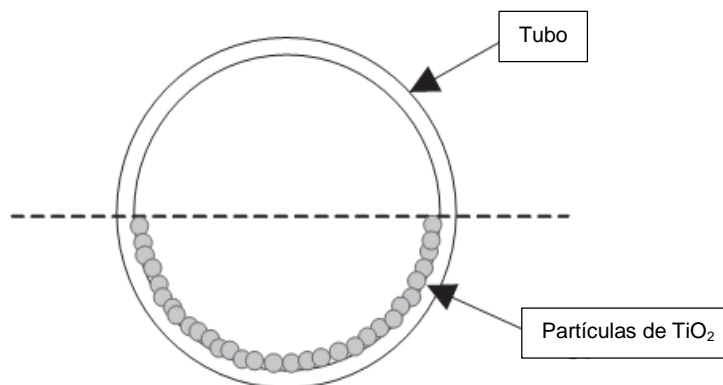
**Figura 2-19**– Esquema do reator fotocatalítico com membrana filtrante (DAMODAR & YOU, 2010).

Na plataforma de Almería na Espanha Gernjak et al. (2003) testou um reator solar de filme inclinado (FFR – Falling Film Reactor) no tratamento de água contaminada com poluentes fenólicos.



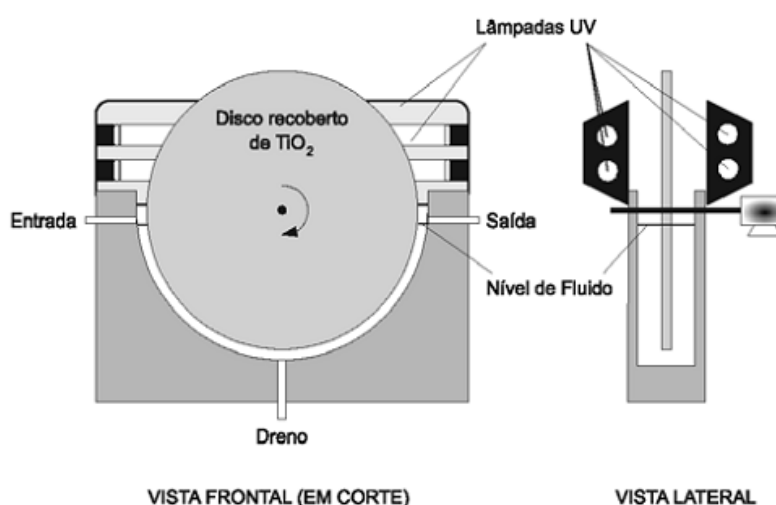
**Figura 2-20**– Esquema do FFR (GERNJAK et al., 2003).

MOZIA et al. (2007) utilizou degradação fotocatalítica num reator tubular com  $\text{TiO}_2$  fixado no tubo de quartzo (Figura 2-21) para a fotodegradação do corante ácido vermelho 18 (Acid Red 18).



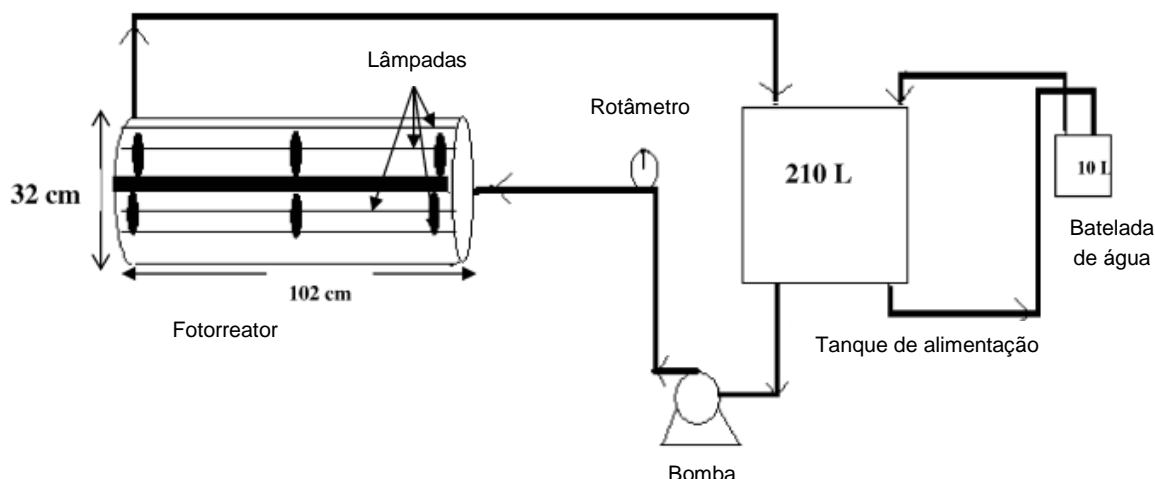
**Figura 2-21**– Esquema do fotocatalisador fixado no tubo de quartzo

VIANNA et al. (2008) testaram um reator com disco rotatório de baixa velocidade para a degradação de corantes ácidos. O fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa foi imobilizado no disco de alumínio jateado com vidro.



**Figura 2-22**– Reator fotocatalítico com disco rotatório (VIANNA et al., 2008)

TABRIZI & MEHRVAR (2006) realizaram a degradação fotoquímica do linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) utilizando um fotoreator cilíndrico em uma planta-piloto (Figura 2-22).



**Figura 2-23**– Esquema da planta-piloto com reator fotoquímico cilíndrico (TABRIZI & MEHRVAR, 2006)

Em 2006 LUCAS e PERES realizaram testes para descolorização e mineralização de uma solução sintética de remazol preto B através de processo Fenton e foto-Fenton. Neste teste foi utilizado o fotorreator *Heraeus*. É um reator cilíndrico com capacidade de 800ml feito de vidro borossilicato utilizando lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Aqui foram encontradas as condições ótimas nas seguintes proporções (em molar)  $[H_2O_2]_0/[RB5]_0$  de 4,9:1 e  $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$  de 9,6:1 e pH = 3. Obtendo-se 97,5% e 98,1% para a degradação cor com Fenton e foto-Fenton respectivamente em 30 minutos de reação. E para a mineralização ocorreu uma redução de 21,6% de carbono orgânico total (COT) para o Fenton e 46,4% para o foto-Fenton, ambos em uma hora de processo.

LUCAS & PERES (2007) testaram os processos de Fenton/UV-C e ferrioxalato/ $H_2O_2$ /Solar na descolorização e mineralização do corante remazol preto B. Observando-se a degradação de corante em 30 minutos de processo de 98,1% e 93,2% e mineralização (conversão de COT) de 46,4% e 29,6% para os processos Fenton/UV-C e ferrioxalato/ $H_2O_2$ /Solar respectivamente. Para tal foi utilizado o fotorreator *Heraeus* para o processo Fenton/UV-C e um reator de vidro coberto externamente com papel alumínio e exposto ao sol para o processo ferrioxalato/ $H_2O_2$ /Solar.

No estudo comparativo de HUANG<sup>b</sup> *et al.* (2008) foram utilizados os processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton para a mineralização do corante remazol preto B. Utilizou-se aqui uma concentração inicial de corante igual a 10.000 mg/l. Com 22.000 mg/l de  $H_2O_2$  e 500 mg/l de  $Fe^{2+}$  ocorre a mineralização de 68,5% do corante com o

processo Fenton com o tempo de 7,5h de teste. Para o processo eletro-Fenton tem-se 92,7% de mineralização com 3h de teste e 98,6% para o processo foto-Fenton, também com 3h de processo. Para todos os testes foi utilizado uma solução de 1,5 l de volume e pH = 2-3.

Em DAUD & HAMEED (2010) realizaram testes para descolorização do remazol preto B utilizando o processo Fenton-like com Fe (III) imobilizado em Montmorilonita k10. Para isso utilizou-se de um reator de batelada agitado a 130 rpm por 150 minutos, com concentração inicial de corante igual a 50 mg/l. Utilizou-se também 12 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 3,5 g/l de catalisador, conseguindo assim 99% de degradação de remazol preto B.

Em CHEN *et al.* (2010) a mineralização de corante remazol preto B através do processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de catalisador magnético. Utilizou-se como catalisador magnético o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Obteve-se melhor resultado para o processo O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concentração inicial de corante de 50 mg/l, pH = 3, concentração de SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0,1 g/l, taxa de O<sub>3</sub> igual a 0,3 mmol/min e de 0,15 mmol/min para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Atingindo nessas condições 91,1% de mineralização (conversão de COT) em 60 minutos.

DAMODAR & YOU (2010) estudou a degradação do remazol preto B através de processo fotocatalítico utilizando-se de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 como catalisador. Para tanto foi utilizado-se de duas lâmpadas UV-C (15 W, 254 nm), um reator de 3 litros e membrana de politetrafluoroetileno. Teve-se como resultado 82% de COT removido em 210 min de operação e a uma degradação de corante de 99,99%.

MONTEAGUDO *et al.* (2008) estudou a descolorização e mineralização do azo corante laranja II (Orange II) por processo foto-Fenton solar (SPF) e ferrioxalato-assistido solar foto-Fenton (SPFox). Utilizando-se de reator concentrador parabólico composto (CPC) solar obteve-se 100% de descolorização em ambos os processos. Já para a mineralização obteve-se 80% de remoção para o processo SPFox e de 50% para o SPF com corante de concentração inicial a 25 ppm em 120 min de operação. Sendo as condições ótimas do SPF de 450 ppm para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,6 ppm para Fe(II) e pH = 3. Para o SPFox tem-se as condições ótimas em 120ppm para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 12 ppm para Fe(II) e pH 3.

Com o avanço na área de processos oxidativos avançados ocorreu aumento no interesse comercial dessa área, na Tabela 2-14 estão algumas empresas que trabalham com produtos relacionados.

**Tabela 2-14** – Empresas relacionadas a processos oxidativos avançados

EMPRESA	ENDEREÇO ELETRÔNICO
OZOMAX INC	<a href="http://www.ozomax.com/">http://www.ozomax.com/</a>
TREATEC 21 INDUSTRIES LTD	<a href="http://www.treatec21.com/Eng/">http://www.treatec21.com/Eng/</a>
LENNTECH	<a href="http://www.lenntech.com/library/oxidation/oxidation.htm">http://www.lenntech.com/library/oxidation/oxidation.htm</a>
KURION	<a href="http://www.kurion.co.uk/">http://www.kurion.co.uk/</a>
VANOX™	<a href="http://www.water.siemens.com/en/products/physical_chemical_treatment/advanced_oxidation/Pages/vanox.aspx">http://www.water.siemens.com/en/products/physical_chemical_treatment/advanced_oxidation/Pages/vanox.aspx</a>
CONDIAS	<a href="http://condias.de/cms/front_content.php?idart=11&amp;changelang=2">http://condias.de/cms/front_content.php?idart=11&amp;changelang=2</a>
OHP® PROCESS	<a href="http://www.fmcforet.com/tecnologiasoxidacion/Oxidaci%C3%B3nH%C3%B3meda/ProcesoOHP/tabid/3716/language/en-GB/Default.aspx">http://www.fmcforet.com/tecnologiasoxidacion/Oxidaci%C3%B3nH%C3%B3meda/ProcesoOHP/tabid/3716/language/en-GB/Default.aspx</a>
SPARTAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES	<a href="http://www.spartanwatertreatment.com/ozone-generator-products.html">http://www.spartanwatertreatment.com/ozone-generator-products.html</a>
ONION ENTERPRISES	<a href="http://www.enviroyellowpages.com/clients/1940/index3.htm">http://www.enviroyellowpages.com/clients/1940/index3.htm</a>
HANOVIA	<a href="http://www.hanovia.com/">http://www.hanovia.com/</a>
TAKUMA Co., Ltd.	<a href="http://www.gec.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_4/html/Doc_485.html">http://www.gec.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_4/html/Doc_485.html</a>
LIFETECH	<a href="http://www.lifetechozone.com/">http://www.lifetechozone.com/</a>
ESCO INTERNATIONAL	<a href="http://www.escouk.com/">http://www.escouk.com/</a>
HERAEUS NOBLELIGHT	<a href="http://www.heraeus-noblelight.com/en/home/noblelight_home.aspx">http://www.heraeus-noblelight.com/en/home/noblelight_home.aspx</a>

## CAPÍTULO 3

### 3. Tratamento de corante *Reactive Black 5* por processo foto-Fenton aplicado em reator PTC utilizando lâmpada de luz negra

#### 3.1 Materiais e metodologia para o reator PTC–Lâmpada

O reator PTC – *Parabolic-Trough Concentrators* foi confeccionado utilizando calhas de lâmpada fluorescente revestido com material refletivo (alumínio) para melhor aproveitamento da luz. Os testes com o reator PTC para luz artificial (PTC–Lâmpada) foram realizados com 4 calhas constituídas de tubos de vidro de quartzo localizado na parte inferior. Na parte superior de cada calha foi sobreposta outra calha com lâmpadas Philips de luz negra (UV-A, 315-400 nm) de 40W cada, como pode ser visto na Figura 3-1.

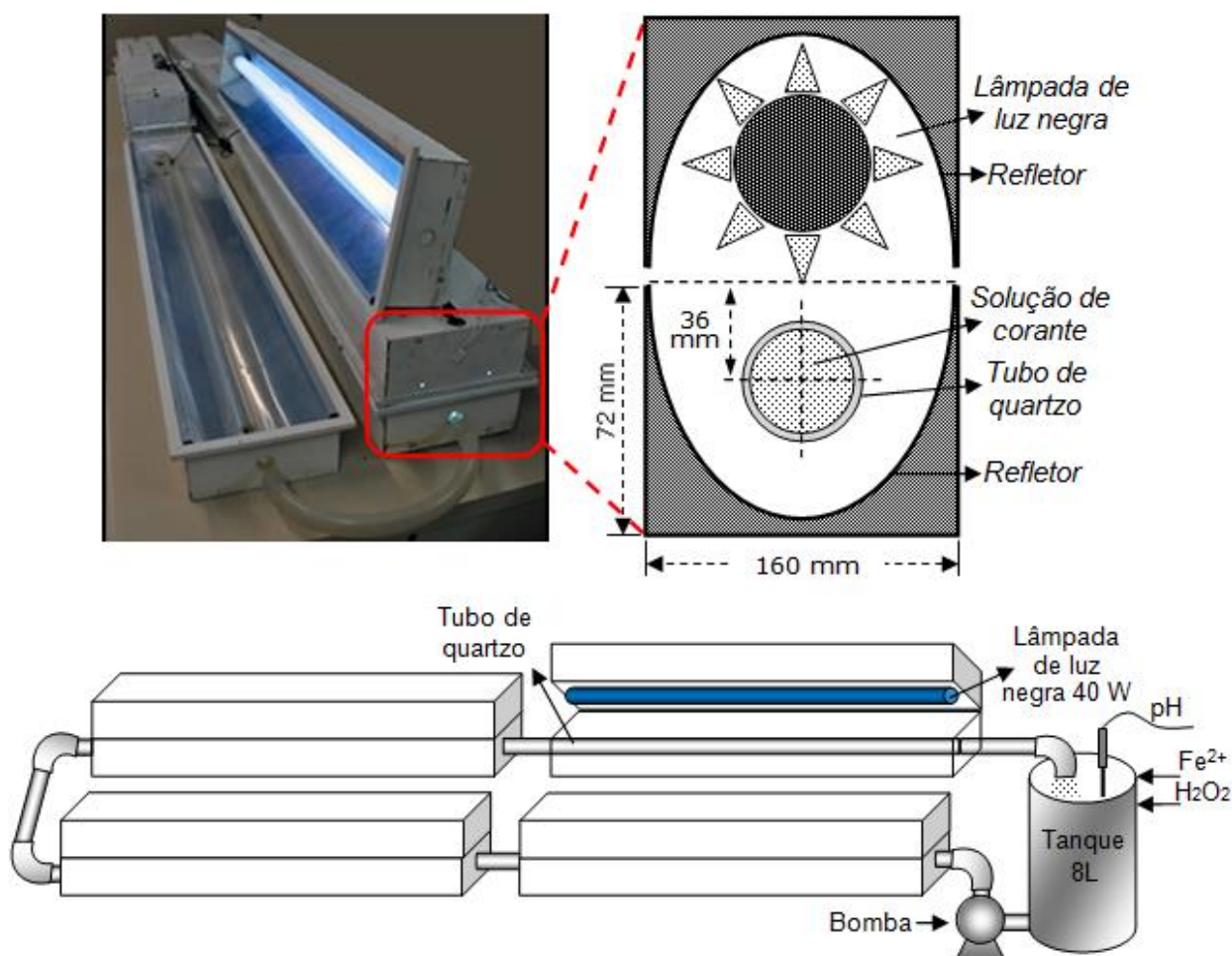


Figura 3-1 – Esquema do reator PTC-Lâmpada utilizado para os testes com lâmpadas de luz negra.

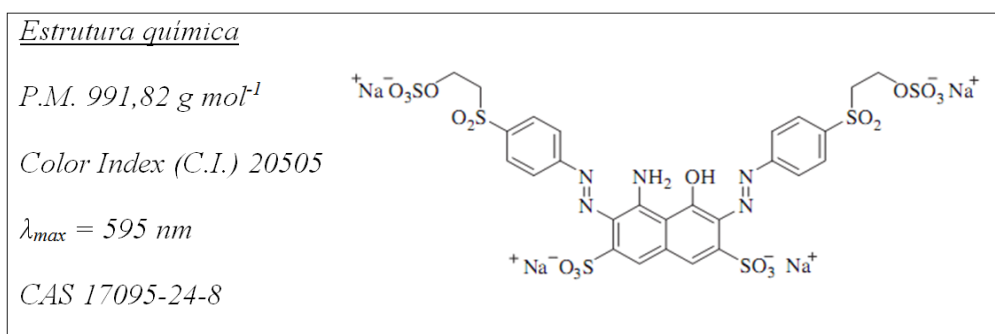
Na Tabela 3-1 estão as especificações para o reator PTC.

**Tabela 3-1** – Dados específicos do reator em teste.

Dimensionamento do reator solar	
Número total de tubos	4
Comprimento total de um tubo	1210 mm
Comprimento irradiado de um tubo	1196 mm
Diâmetro externo do tubo	16 mm
Diâmetro interno do tubo	14 mm
Área total irradiada de um tubo	0,06 m <sup>2</sup>
Área total irradiada do reator	0,24 m <sup>2</sup>
Volume total do reator	0,86 L
Volume total irradiada do reator	0,74 L
Vazão	6 L min <sup>-1</sup>

Foi utilizado ainda um tanque com 8 litros de solução sintética de corante remazol preto B 133% (C.I. *Reactive Black 5* – RB5) (Figura 3-2), fornecido pela DyStar (Brasil), recirculada pelo sistema com fluxo de 6 L min<sup>-1</sup>. Para análise quantitativa de corante foi utilizado um espectrofotômetro biochrom da série Libra S12 e para análise de carbono orgânico total (COT) um MULTI N/C 3100 ANALYTIC JENA. Os reagentes necessários durante o experimento foram: corante remazol preto B 133% (DyStar) (C.I. *Reactive Black 5* – RB5 (C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S<sub>6</sub>Na<sub>4</sub>), P.M.=986, C.I. 20505, CAS 17095-24-8). Os reagentes utilizados durante o experimento foram: peróxido de hidrogênio 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Vetec (≥30%, P.M.= 34,02), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) F. Maia (95 – 98%), sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) P.A. ACS (≥98%, P.M.=126,04), iodeto de potássio (KI) P.A. Nuclear (99,0 – 101,5%, P.M.=166,0), hidróxido de sódio (NaOH) Merck (≥99%, P.M.=40,0) e sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) P.A. – ACS Dinâmica.

O sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) foi utilizado como fonte de íons ferroso (Fe<sup>2+</sup>), o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para formação *in-situ* de radicais hidroxila e o corante RB5 para preparação de efluente sintética. O pH foi controlado entre 2,5–3,0 com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e hidróxido de sódio (NaOH) quando necessário. A solução inibidora foi preparada com concentração de 0,1 N de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KI e NaOH, sendo utilizada para cessar a reação nas amostras nos tempos predeterminados de coleta através do consumo de peróxido de hidrogênio pelas espécies redutoras presentes, como também, pela precipitação do ferro. A remoção do ferro precipitado foi feita por filtração utilizando membrana filtrante Millipore de 0,45 µm.



**Figura 3-2** – Estrutura molecular do corante reativo remazol preto B.

Nesse trabalho foram feitas análise de degradação do corante, pela análise espectrofotométrica, e conversão de carbono orgânico total (COT) através do analisador de COT.

Para análise dos efeitos das concentrações iniciais de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e corante RB5 foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup> como também para o estudo de otimização do processo oxidativo avançado.

Na indústria têxtil pode se trabalhar com uma faixa de concentração de corante entre 10 e 10.000 mg L<sup>-1</sup>, dependendo do processo, sendo que cerca de 10 a 20% se perde no efluente industrial (Flores *et al.*, 2008). Assim optou-se por trabalhar com variação da concentração inicial de corante para avaliar seu efeito no processo de tratamento do efluente têxtil. Para o teste inicial utilizou-se uma concentração mínima de corante remazol preto B de 15 mg L<sup>-1</sup> e máxima de 99 mg L<sup>-1</sup>. As variáveis de concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e íon ferroso também foram avaliadas. Para o peróxido de hidrogênio foi feito uma estimativa baseada na quantidade de carbono orgânico total (COT) contido no efluente utilizando a Equação 2-14.

$$COT = \frac{12 \cdot x}{12 \cdot x + y + 16 \cdot z} \text{ mgC} / \text{mgC}_x\text{H}_y\text{O}_z \quad 2-14$$

Sendo a equação molecular do corante C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub> e concentração inicial igual a 15 mg L<sup>-1</sup>, substituindo na Equação 2-14 tem-se:

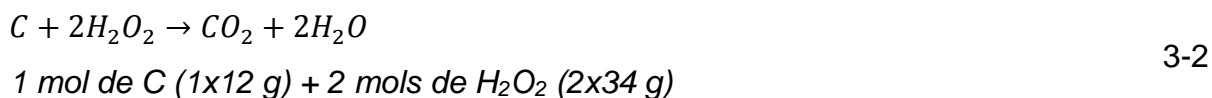
$$COT = \frac{12 \times 26}{12 \times 26 + 21 + 16 \cdot 19} \text{ mgC} / \text{mgC}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_{19} \times 15 \text{ mg Corante L}^{-1}$$

$$COT = 7,35 \text{ mgC L}^{-1}$$

Então com uma reação hipotética de degradação do carbono pelo radical hidroxila (Equação 3-1) é obtido uma proporção molar de radical hidroxila e carbono de 4:1, respectivamente.



Levando-se em consideração que o radical hidroxila é proveniente da reação do peróxido de hidrogênio com o íon ferroso (Equação 2-21) e da regeneração do íon ferroso (Equação 2-28) chega-se a Equação 3-2.



Assim a proporção estequiométrica mássica de peróxido de hidrogênio e carbono é igual a 5,3:1, respectivamente. Então para a concentração inicial de corante igual a 15 mg L<sup>-1</sup> (0,015 mM) com COT calculado igual a 7,35 mgC L<sup>-1</sup> a concentração inicial estimada de peróxido de hidrogênio é igual a  $7,35 \times 5,3 = 38,9 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1} = 1,14 \text{ mM}$ , dando uma relação molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[RB5]<sub>0</sub> igual a 76:1. Em LUCAS e PERES (2006) foram encontradas condições ótimas de operação na degradação de corante (RB5) em foto-reator *Heraeus* com relação molar de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> igual a 9,6:1 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[RB5]<sub>0</sub> igual a 4,9:1, com alta degradação do corante (98,1%) porém baixa mineralização (46,4%). Em HUANG<sup>b</sup> *et al.* (2008) realizou estudo de degradação do corante RB5 com tubo cilíndrico Pyrex e lâmpada UVA de 15 W, utilizando uma relação molar de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>: [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> igual a 72:1 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[RB5]<sub>0</sub> igual a 64:1, removendo até 98,6% da demanda química de oxigênio (DQO). É visto que para mineralização e remoção de DQO os valores ficam próximos ao calculado. No entanto para estudo dos efeitos da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e corante optou-se por uma faixa ampla de proporção molar entre as concentrações iniciais das variáveis estudadas. Na Tabela 3-2 estão os níveis do planejamento com as variáveis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,7 – 10,3 mM ou 24 – 350 mg L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (0,1 – 2,1 mM ou 5,6 – 117 mg L<sup>-1</sup>) e o remazol preto B (0,015 – 0,1 mM ou 15 – 99 mg L<sup>-1</sup>) com os ensaios que foram realizados. Assim garante uma variação de relação molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> de 0,33 a 103 e um variação da relação [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[RB5]<sub>0</sub> de 7 a 686. Os valores codificados que estão entre parêntesis na Tabela 3-2, sendo representado por X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub> para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> e RB5 respectivamente, são calculados com as equações  $X_1 = (C(H_2O_2, \text{mg L}^{-1}) - 187)/163$ ,

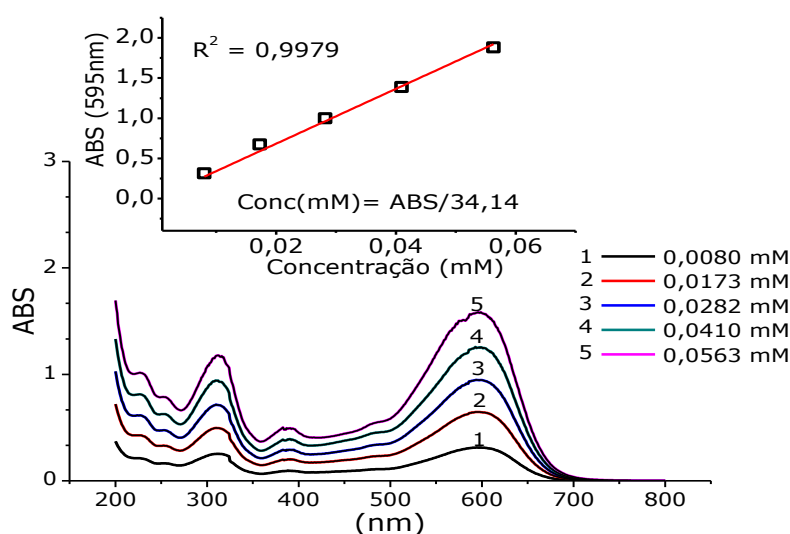
### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

$X_2 = (C(Fe^{2+}, mg L^{-1}) - 61,3)/55,7$  e  $X_3 = (C(RB5, mg L^{-1}) - 57)/42$ . Sendo  $C(H_2O_2, mg L^{-1})$  a concentração de peróxido de hidrogênio,  $C(Fe^{2+}, mg L^{-1})$  a concentração de íon ferroso e  $C(RB5, mg L^{-1})$  a concentração de corante RB5.

**Tabela 3-2** – Planejamento experimental fatorial  $2^3$   $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  para o reator PTC

Ensaio	Variáveis		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
	$H_2O_2$ (mg $L^{-1}$ )	$Fe^{2+}$ (mg $L^{-1}$ )	RB5 (mg $L^{-1}$ )
1	24 (-1)	5,6 (-1)	15 (-1)
2	350 (1)	5,6 (-1)	15 (-1)
3	24 (-1)	117 (1)	15 (-1)
4	350 (1)	117 (1)	15 (-1)
5	24 (-1)	5,6 (-1)	99 (1)
6	350 (1)	5,6 (-1)	99 (1)
7	24 (-1)	117 (1)	99 (1)
8	350 (1)	117 (1)	99 (1)
9	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
10	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
11	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)

Para acompanhamento da degradação de cor foram preparadas soluções de concentração conhecida de corante (RB5) e plotado um gráfico de absorvância vs comprimento de onda, onde se observa o pico máximo de absorção em um comprimento de onda  $\lambda_{max} = 595$  nm. A partir da absorção no comprimento de onda em 595 nm foi plotado uma curva de concentração, absorvância vs concentração de RB5, como observado na Figura 3-3.



**Figura 3-3** – Curva de concentração do corante.

Com o gráfico da Figura 3-3 obteve-se a Equação 3-3, com a qual pode ser calculada a concentração do corante em solução a partir da absorbância. Sendo observados dois picos de absorção, um devido ao grupo azo (-N=N-) em 595nm, e em 310nm devido aos anéis aromáticos adjacentes do RB5 (LUCAS e PERES, 2006; DAFALE *et al.*, 2008 e TUC *et al.*, 2009). Nesse caso o pico utilizado para determinação de cor é o do grupo azo.

$$Conc(RB5) = \frac{Abs(595nm)}{34,14} (mM) \quad 3-3$$

Os tempos de coletas foram 1, 3, 6, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. O pequeno intervalo de inicial de tempo justifica-se pela rápida cinética no início da degradação de material orgânico utilizando técnica foto-Fenton. O peróxido de hidrogênio foi adicionado ao reator simultaneamente com o acionamento das lâmpadas de luz negra.

### **3.2 Resultados e discussão para o reator PTC–Lâmpada**

Os resultados foram avaliados através da resposta de conversão de COT e leitura espectrofotométrica. As respostas de conversão de COT e degradação de cor serviram de parâmetro para avaliar a influência das concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> e RB5 sobre o processo foto-Fenton no tratamento de efluente sintético têxtil.

A conversão de COT está representada em porcentagem, de acordo com a Equação 3-4. Sendo *COT* o carbono orgânico total instantâneo e *COT<sub>o</sub>* o carbono orgânico total inicial.

$$COT(\%) = \left(1 - \frac{COT}{COT_o}\right) \times 100 \quad 3-4$$

A degradação de RB5 também está representada em porcentagem conforme a Equação 3-5. Sendo *C<sub>RB5</sub>* a concentração de corante RB5 instantânea calculada pela Equação 3-3 e *C<sub>BR5o</sub>* a concentração inicial de do corante RB5.

$$RB5(\%) = \left(1 - \frac{C_{RB5}}{C_{RB5o}}\right) \times 100 \quad 3-5$$

Na Tabela 3-3 é observada a análise de variância (ANOVA) obtida através dos ensaios do planejamento experimental (Tabela 3-2). A porcentagem de variação

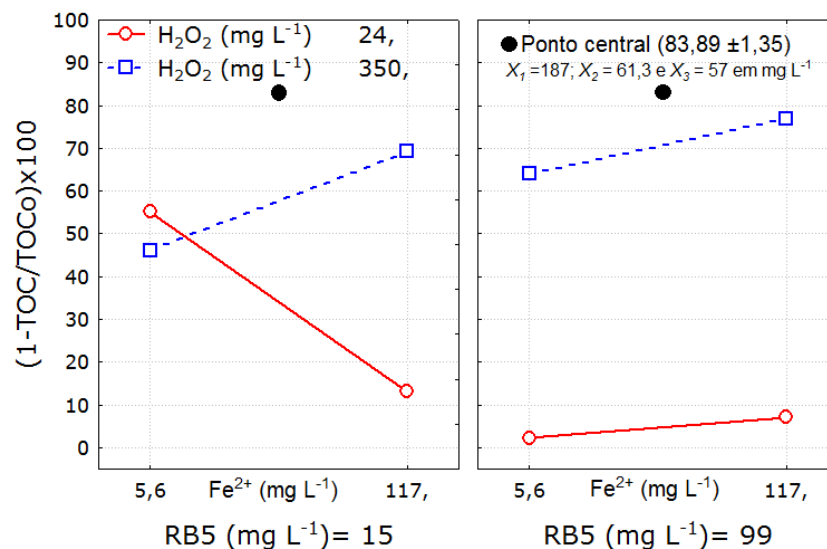
### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

explicada pela regressão, dada pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total, foi igual a 57,77%. Esse valor deve ser comparado ao valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro. O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,96%. Comparando a variável explicada do modelo (57,77%) com valor máximo explicável (99,96%) é visto uma inadequação ou falta de ajuste do modelo, que pode ser comprovada com a razão da média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro igual a 1167,88 que é um valor muito alto comparado com  $F_{2,2} = 19,00$  (no nível de 95% de confiança). Isso quer dizer que o modelo linear não descreve satisfatoriamente a superfície de resposta.

**Tabela 3-3** – Análise de variância para planejamento  $2^3$  do reator PTC-Lâmpada.

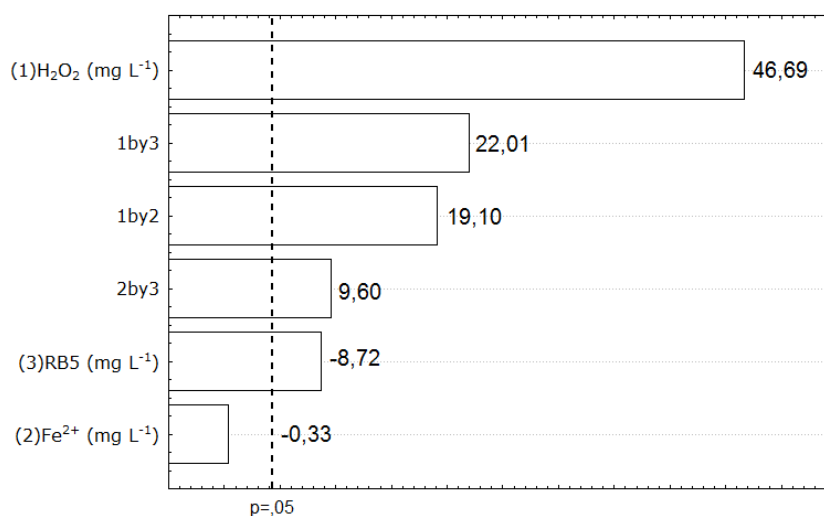
Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	5868,33	6	5868,33
Resíduos	4289,78	4	1072,445
Falta de ajuste	4286,11	2	2143,056
Erro puro	3,67	2	1,835
Total	10158,12	10	
% Variação explicada: 57,77			
% Máxima de variação explicada: 99,96			

Na Figura 3-4 são observados todos os resultados dos ensaios planejados da Tabela 3-2. Pode ser visto que há uma grande influência do peróxido de hidrogênio e um alto efeito de interação com o corante RB5 e o  $Fe^{2+}$ , pois as linhas nos diferentes níveis de peróxido de hidrogênio se cruzam. Para concentração alta de corante RB5 é visto que as linhas de níveis do peróxido de hidrogênio são praticamente paralela o que implica dizer baixa interação entre o  $H_2O_2$  e o  $Fe^{2+}$ . É possível observar que conversão de COT no ponto central é mais elevado comparado aos níveis estudados. Esse fato indica uma região de não linearidade, como já foi visto pelo estudo da ANOVA, e uma região de otimização do sistema.



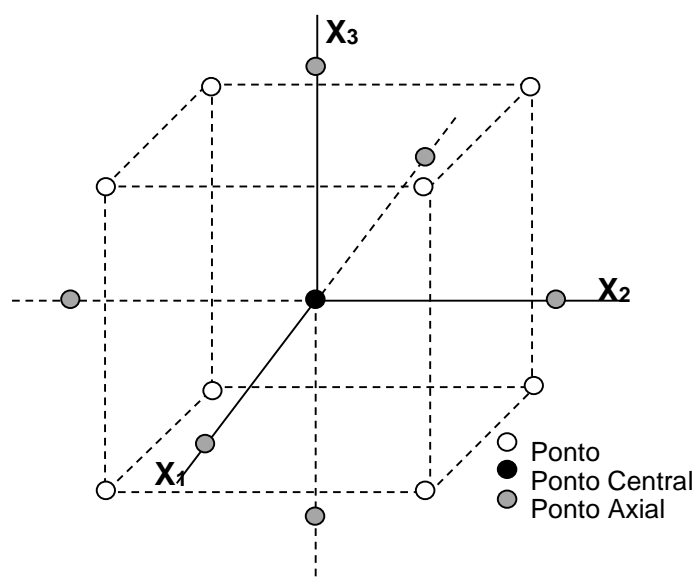
**Figura 3-4** – Variação de resposta com os níveis dos três fatores ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e RB5) para reator PTC-Lâmpada em planejamento fatorial  $2^3$ .

No diagrama de Pareto, Figura 3-5, pode ser observado os feitos que são estatisticamente significativos. É visto nesse caso que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  não é significativa, porém possui grande importância na interação com o peróxido de hidrogênio e o corante RB5.



**Figura 3-5** – Diagrama de Pareto em função dos valores da estatística de teste  $t$  para reator PTC-Lâmpada em planejamento fatorial  $2^3$ .

Como já foi mencionado o modelo linear não serve, então foi utilizado um modelo quadrático. Na Figura 3-6 mostra o plano rotativo experimental que foi realizado em um delineamento composto central rotacional (DCCR), o qual consiste em 17 experimentos. Sendo, para 3 variáveis ( $n = 3$ ) e 2 níveis (baixo (-1) e alto (+1)), 8 pontos fatoriais ( $2^3$ ) e 6 pontos axiais ( $2 \times 3$ ) com 3 pontos centrais (tréplicas).



**Figura 3-6** – Diagrama esquemático do delineamento composto central rotacional (DCCR) em função de  $X_1$  (concentração inicial de  $H_2O_2$ ),  $X_2$  (concentração inicial de  $Fe^{2+}$ ) e  $X_3$  (Concentração inicial de RB5) de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais (fatores fixos: pH = 2,5 – 3,0, volume total = 8 L, vazão = 6 L min<sup>-1</sup>).

A equação polinomial do DCCR é mostrada na Equação 3-6, onde  $Y$  é a resposta predita,  $b_0$  a constante,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  os coeficientes lineares,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  e  $b_{23}$  os coeficientes de produto cruzado, e  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{33}$  são os coeficientes quadráticos.

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad 3-6$$

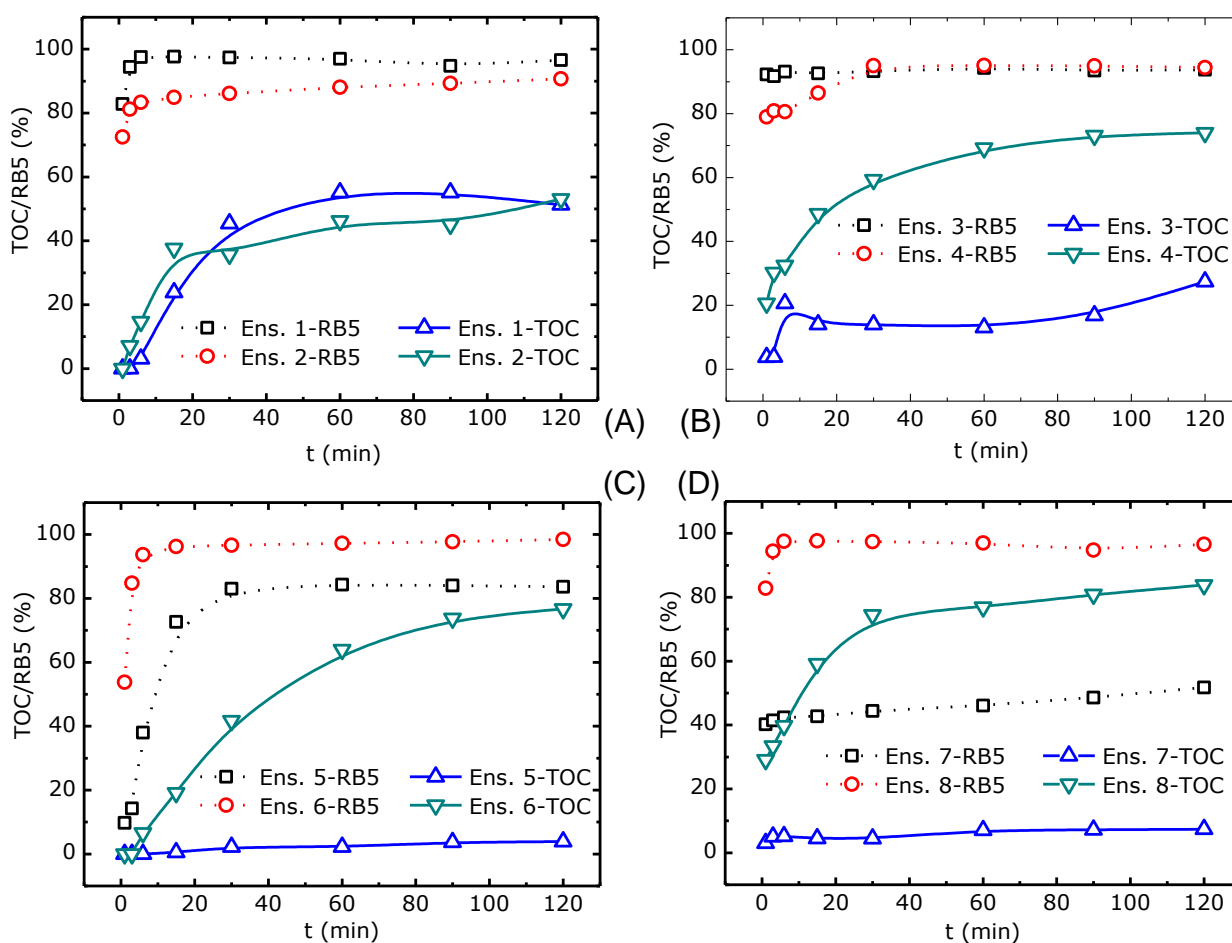
Na Tabela 3-4 está o novo planejamento experimental com DCCR, sendo acrescentada apenas a região rotacional.

**Tabela 3-4** – Planejamento experimental (DCCR)  $\text{H}_2\text{O}_2$ /  $\text{Fe}^{2+}$ /UV para o reator PTC.

Ensaio	Variáveis		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	RB5 (mg L <sup>-1</sup> )
1	24 (-1)	5,6 (-1)	15 (-1)
2	350 (1)	5,6 (-1)	15 (-1)
3	24 (-1)	117 (1)	15 (-1)
4	350 (1)	117 (1)	15 (-1)
5	24 (-1)	5,6 (-1)	99 (1)
6	350 (1)	5,6 (-1)	99 (1)
7	24 (-1)	117 (1)	99 (1)
8	350 (1)	117 (1)	99 (1)
9	105,5 (-1/2)	61,3 (0)	57 (0)
10	268,5 (1/2)	61,3 (0)	57 (0)
11	187 (0)	33,5 (-1/2)	57 (0)
12	187 (0)	89,2 (1/2)	57 (0)
13	187 (0)	61,3 (0)	36 (-1/2)
14	187 (0)	61,3 (0)	78 (1/2)
15	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
16	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
17	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)

### 3.2.1 Efeito da concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2$ com o reator PTC–Lâmpada

Na Figura 3-5 é observada a conversão de COT e a degradação de cor (RB5) em relação ao tempo para os Ensaio 1 a 8 do planejamento experimental (Tabela 3-2). Na Figura 3-5 (A) observa-se que para os Ensaio 1 e 2, foram utilizadas as menores concentrações iniciais de íon ferroso e corante, tendo a concentração inicial de peróxido de hidrogênio pouca interferência no final do processo. No entanto, o Ensaio 2 possui inicialmente uma melhor conversão de COT, isso ocorre devido à grande geração de radical hidroxila na partida do processo, porém com o decorrer do tempo quantidades excessivas de radicais livres podem provocar reações paralelas com o próprio peróxido de hidrogênio (Equação 2-23) tendo efeito negativo no processo (PRIMO *et al.*, 2008; GHALY *et al.*, 2001). É visto também que rapidamente ocorre a degradação de cor, isso é devido à ação inicial e rápida do processo Fenton (SUN *et al.*, 2007). Tendo assim 96,6% e 90,6% de degradação de cor no Ensaio 1 e Ensaio 2 respectivamente nos 10 minutos iniciais de reação.



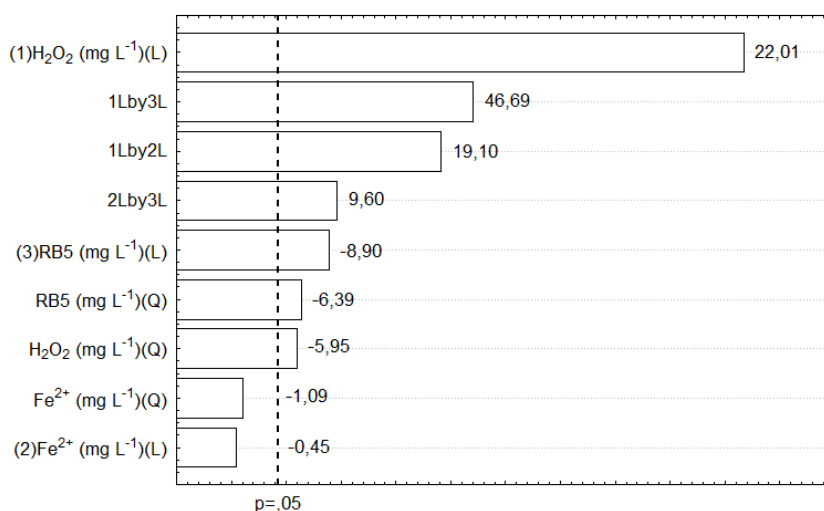
**Figura 3-7** – Efeitos da alta ( $\uparrow$ ) 350 mg L<sup>-1</sup> ou baixa ( $\downarrow$ ) 24 mg L<sup>-1</sup> concentração inicial de  $H_2O_2$  na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 ( $\downarrow$ ) e Ens. 2 ( $\uparrow$ ) com  $Fe^{2+}$  (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (B) – Ens. 3 ( $\downarrow$ ) e Ens. 4 ( $\uparrow$ ) com  $Fe^{2+}$  (117 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (C) – Ens. 5 ( $\downarrow$ ) e Ens. 6 ( $\uparrow$ ) com  $Fe^{2+}$  (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>). (D) – Ens. 7 ( $\downarrow$ ) e Ens. 8 ( $\uparrow$ ) com  $Fe^{2+}$  (117 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>).

Na Figura 3-8 é observado o diagrama de Pareto ilustrando ordenadamente o efeito das concentrações iniciais de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  e corante RB5. É visto que a concentração inicial de  $H_2O_2$  possui maior influência no processo foto-Fenton com o reator PTC-Lâmpada. Também pode ser observado no diagrama de Pareto que as interações nas concentrações iniciais de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e RB5, e  $Fe^{2+}$  e RB5, possuem relevância na técnica foto-Fenton como reator PTC-Lâmpada.

Na Figura 3-7 (B), com os Ensaios 3 e 4, pode ser observada agora a grande influência da concentração inicial do peróxido de hidrogênio no processo para a conversão de COT. No Ensaio 4 a concentração inicial de peróxido de hidrogênio é 350 mg L<sup>-1</sup> e no Ensaio 3 é igual a 24 mg L<sup>-1</sup>, sendo que as concentrações iniciais de íon ferroso e RB5 nos dois ensaios são as mesmas. Assim a proporção de peróxido de

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

hidrogênio para íon ferroso cai bastante no Ensaio 3, ou seja, tem-se pouco peróxido de hidrogênio para muito íon ferroso o que, além de gerar menos radicais hidroxilas, pode favorecer a reação do radical hidroxila com o íon ferroso formando íon hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) e íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Equação 2-22) (PRIMO *et al.*, 2008). Consequentemente ocorre queda na eficiência do Ensaio 3 para a remoção de COT.



**Figura 3-8** – Diagrama de Pareto para o reator PTC-Lâmpada em planejamento 2<sup>3</sup> DCCR.

Para a degradação de cor nos Ensaios 3 e 4 obteve-se praticamente o mesmo patamar de 94%, como se ver na Figura 3-7 (B). É Observado que mesmo para o Ensaio 3, com 27% de conversão de COT, alcançou a mesma degradação de cor do Ensaio 4 (Figura 3-7) que teve uma conversão de COT igual a 73%. Isso indica que os radicais livres atacam primeiramente as estruturas maiores e a ligações mais fracas, como a do grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), pois possui dupla ligação que são mais fáceis de serem quebradas (LUCAS & PERES, 2006).

É observada agora a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na Figura 3-7 (C) para os Ensaios 5 e 6, com menor concentração inicial de íon ferroso ( $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e alta concentração inicial de corante ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nessas condições o Ensaio 6 permitiu o aumento na eficiência de conversão de COT e degradação de cor, pois com a grande concentração de substrato (corante) o radical hidroxila oxida o material orgânico, não dando preferência a reação do peróxido de hidrogênio com o radical livre. Para o Ensaio 5 há pouca geração de radical hidroxila devido a baixa concentração inicial de peróxido de hidrogênio, praticamente não permite a mineralização do material orgânico (SUN *et al.*, 2007).

Ainda na Figura 3-7 (C) observa-se o patamar de 83% de degradação de cor no Ensaio 5 e para o Ensaio 6 uma degradação de cor igual a 98%. É visto que há grande degradação de cor em ambos os ensaios mostrando que alta degradação de cor não garante a conversão de COT e que o ataque do radical hidroxila ao material orgânico ocorre preferencialmente a estruturas maiores, nesse caso, ao corante RB5 como visto também nos Ensaios 3 e 4.

Analisando os Ensaios 7 e 8, observado na Figura 3-7 (D), que possuem concentrações iniciais íon ferroso e corante igual a  $117 \text{ mg L}^{-1}$  e  $99 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. O Ensaio 8 possui maior percentual de conversão de COT devido a alta concentração inicial de peróxido de hidrogênio, ferro e corante. Porém a baixa concentração inicial de peróxido de hidrogênio no Ensaio 7 não permitiu alta produção de radicais livres acarretando na baixa eficiência de conversão de COT (GHALY *et al.*, 2001).

Na Figura 3-7 (D) observa-se a degradação de cor de 52% e 97% para os Ensaios 7 e 8 respectivamente. A alta degradação de cor do Ensaio 8 se justifica pela alta concentração inicial de peróxido de hidrogênio, em combinação com altas concentrações de íon ferroso e corante. Para o Ensaio 7 foram utilizadas as mesmas concentrações iniciais de íon ferroso e corante, porém baixa concentração inicial de peróxido de hidrogênio, favorecendo a reação do radical hidroxila com o íon ferroso (Equação 2-23), o que causou a queda na eficiência no processo (LUCAS & PERES, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004).

### **3.2.2 Efeito da concentração inicial de $\text{Fe}^{2+}$ com o reator PTC–Lâmpada**

Para a análise da interferência do íon ferroso no processo foram analisados os dados do planejamento experimental que variam a concentração inicial de íons ferroso permanecendo constante a concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e corante RB5.

Nos Ensaios 1 e 3 a conversão de COT é maior no Ensaio 1 que possui menor concentração de íon ferroso (Figura 3-9 (A)). No Ensaio 3 a eficiência no processo diminui devido à grande concentração de íon ferroso, pois este promove a reação com radical livre com o íon ferroso (ver Equação 2-22), tendo produto indesejado como o íon hidroxila e o íon férrico (TOKUMURA *et al.*, 2008; MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008).

Nos ensaios 1 e 3 da Figura 3-9 (A) foram obtidos 97% e 94% para a degradação de cor respectivamente. Aqui ocorre o mesmo efeito discutido nos Ensaios

3 e 4 da Figura 3-7 (B), sendo obtidas degradações próximas de cor. No entanto para ocorreu grande diferença do Ensaio 1 para o Ensaio 2 na conversão de COT (Figura 3-9 (A)).

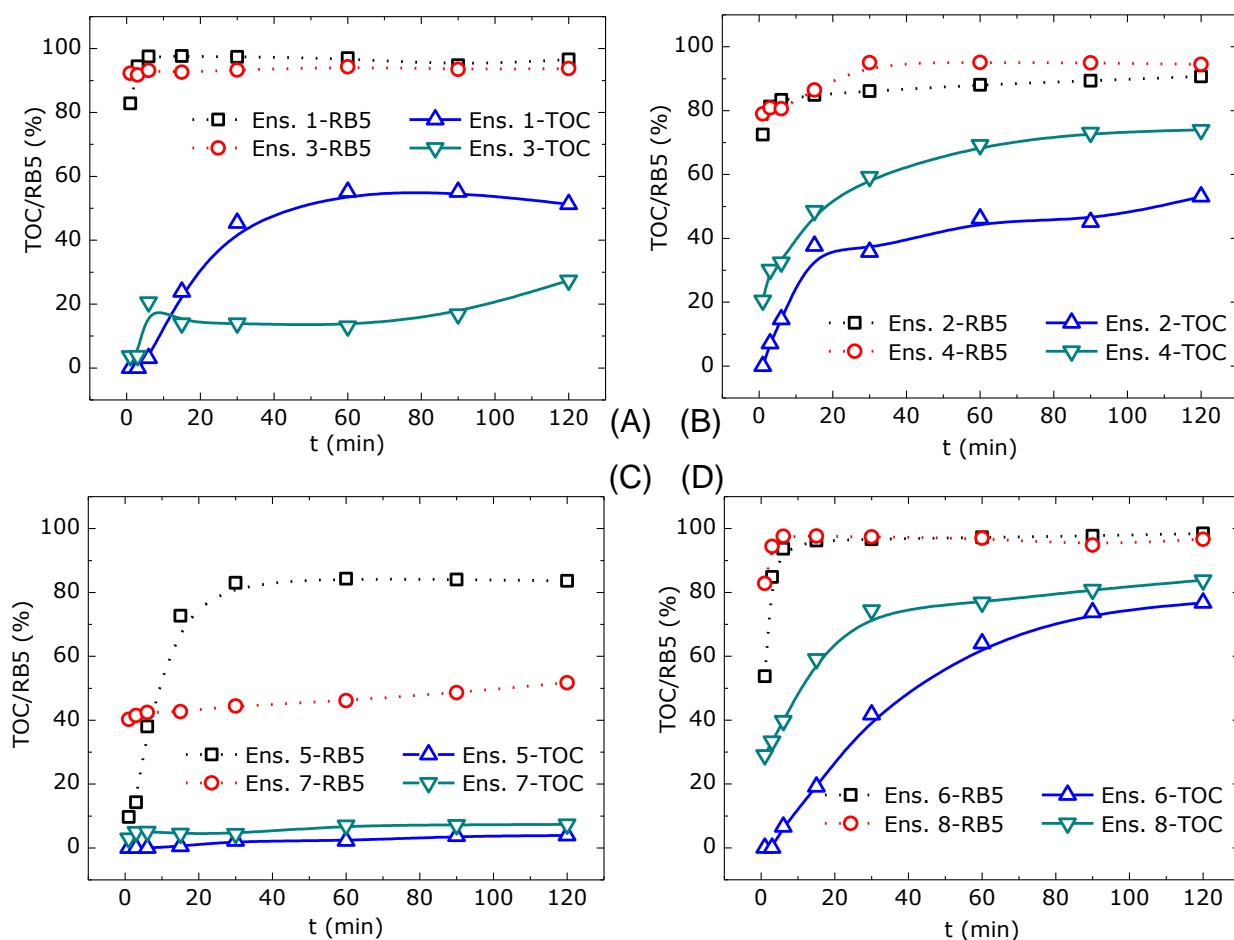
Na Figura 3-9 (B) é observado que o Ensaio 4 possui alta concentração inicial de íon ferroso. E devido à alta concentração inicial de peróxido de hidrogênio ocorreu uma conversão de COT igual a 74%. No Ensaio 2, o qual foi utilizado baixa concentração de íon ferroso, pode ter ocasionado a reação do radical hidroxila com o íon ferroso (Equação 2-22) ou com o próprio peróxido de hidrogênio (Equação 2-23) causando reações paralelas indesejáveis, resultando na queda da eficiência de conversão de COT (TOKUMURA *et al.*, 2008).

Na Figura 3-9 (C) com os Ensaios 5 e 7, com baixa concentração inicial de peróxido de hidrogênio e alta concentração inicial de corante foi observada a conversão de COT iguais a 4% e 7% respectivamente. Apesar de serem resultados baixos, no Ensaio 7 há conversão de quase o dobro de COT do Ensaio 5 tendo em ambos os casos há baixa formação de radical hidroxila para a grande quantidade de concentração inicial de corante, o que justifica a baixa eficiência de conversão de COT.

É visto na Figura 3-9 (C) que a degradação de corante no Ensaio 5 é de 84% e no Ensaio 7 a degradação máxima é de 52% em 120 min. Aqui pode ser observado com mais clareza a influência negativa do excesso de íon ferroso, que favorece a reação paralela indesejável do radical hidroxila com o  $\text{Fe}^{2+}$  gerando íon hidroxila e  $\text{Fe}^{3+}$  no processo foto-Fenton (SUN *et al.*, 2007).

Nos ensaios da Figura 3-9 (B), são observadas degradações de cor iguais a 91% e 94% para os Ensaios 2 e 4 respectivamente. Porém para a conversão de COT essa diferença é maior, 53% e 74% para os Ensaios 2 e 4 respectivamente (Figura 3-9 (B)).

São observados nos Ensaios 6 e 8 da Figura 3-9 (D) que em ambos os casos foram utilizadas altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e de corante. Essa combinação proporcionou uma maior conversão de COT, já que os radicais hidroxilas formados são utilizados para a degradação do material orgânico e assim evitando o favorecimento de reações paralelas indesejáveis. Sendo que para o Ensaio 6 ocorre menor e mais lentamente conversão de COT devido a baixa concentração de íon ferroso.



**Figura 3-9** – Efeitos da alta ((↑) 117 mg L<sup>-1</sup>) ou baixa ((↓) 5,6 mg L<sup>-1</sup>) concentração inicial de Fe<sup>2+</sup> na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 (↓) e Ens. 3 (↑) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (B) – Ens. 2 (↓) e Ens. 4 (↑) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (C) – Ens. 5 (↓) e Ens. 7 (↑) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>). (D) – Ens. 6 (↓) e Ens. 8 (↑) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>).

Com a alta geração de radicais hidroxilas foi possível a degradação da alta concentração inicial de corante, conforme é visto na Figura 3-9 (D). Assim é obtido 97% da degradação de cor em 15 minutos de processo.

### 3.2.3 Efeito da concentração inicial de corante (RB5) com o reator PTC–Lâmpada

Para estudar a interferência do corante RB5 foram analisados os ensaios que possuem a mesma concentração inicial de peróxido de hidrogênio e íon ferroso, variando apenas concentração de corante RB5.

Na Figura 3-10 (A) é observada a conversão de COT dos Ensaios 1 e 5. Sendo que a concentração inicial do corante no Ensaio 1 é de 15 mg L<sup>-1</sup> e para o Ensaio 5 é de 99 mg L<sup>-1</sup>. Em proporção percentual tem-se aproximadamente 15% do material

orgânico no Ensaio 1 em relação ao Ensaio 5. No Ensaio 1 é observado a conversão de COT entorno de 54% e no Ensaio 5 uma conversão de COT igual a 4%. Esses valores correspondem a mineralização de 8 mg L<sup>-1</sup> e 4 mg L<sup>-1</sup> de RB5 para os Ensaios 1 e 5, respectivamente. A menor mineralização do material orgânico no Ensaio 5 é justificada pela cor escura do corante, dificultando a foto-redução do íon férrico devido a absorção de luz pelo corante (SUN *et al.*, 2007; LUCAS & PERES, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004).

É observado ainda na Figura 3-10 (A) que o comportamento das curvas para a degradação de cor dos Ensaios 1 e 5, observando as diferenças de concentração do corante, são semelhantes. Como no Ensaio 1 a concentração inicial de corante é baixa a degradação se torna muito mais rápida do que no Ensaio 5.

As curvas de conversão de COT dos Ensaios 2 e 6 são ilustradas na Figura 3-10 (B). Apesar de o Ensaio 2 ter menor concentração inicial de RB5, teve menor conversão de COT do que o Ensaio 6. Proporcionalmente se tem uma mineralização de RB5 de 7,8 mg L<sup>-1</sup> e 74 mg L<sup>-1</sup> para os Ensaios 2 e 6, respectivamente. Isso se deve a grande geração de radical hidroxila e pouco substrato no Ensaio 2, o qual proporciona a reação do radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio (Equação 2-23) e com o íon ferroso (Equação 2-22) podendo gerar radical hidroperoxila, íon hidroxila e íon férrico, fazendo com que o processo perca eficiência.

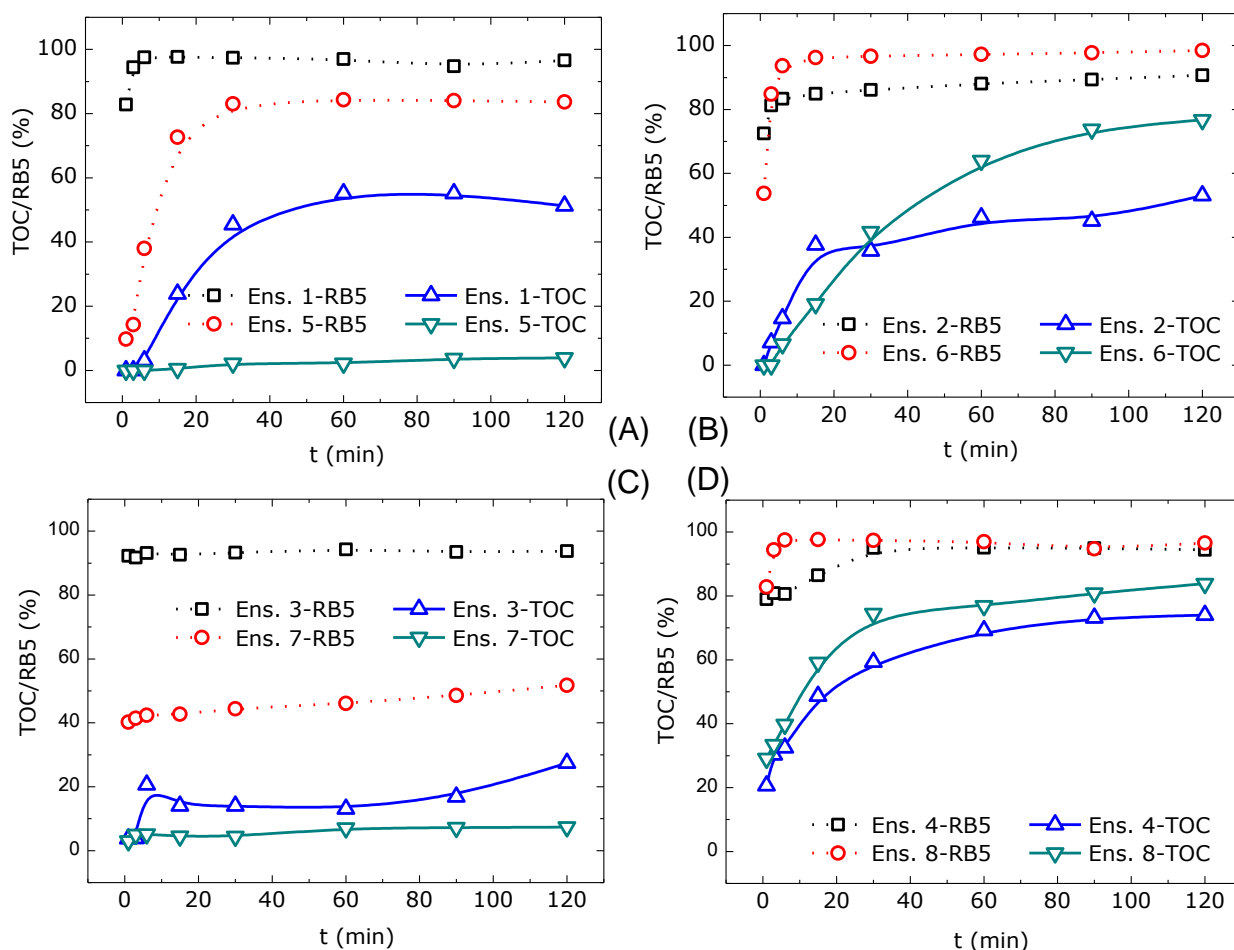
Mesmo com alta concentração de corante, ocorre maior degradação de cor no Ensaio 6 em comparação ao Ensaio 2 como se observa na Figura 3-10 (B). Como há maior concentração de corante no Ensaio 6, e a concentração de peróxido de hidrogênio é alta, evita-se que o radical hidroxila reaja paralelamente com outros compostos, que não seja o material orgânico.

Na Figura 3-10 (C) é observada as curvas de conversão de COT para os Ensaios 3 e 7. No Ensaio 3 ocorre mineralização de 4 mg L<sup>-1</sup> de RB5 e no Ensaio 7, onde tem maior concentração inicial de corante, tem mineralização igual a 8 mg L<sup>-1</sup>. Isso é devido a baixa concentração de radical hidroxila no meio e a grande quantidade de íon ferroso, sendo essa proporção não favorável para o bom desempenho do reator fotoquímico.

Para a degradação de cor é observado melhor resultado para o Ensaio 3, como é visto na Figura 3-10 (C), que possui menor concentração de corante. É observado também que a reação é rápida, já no primeiro minuto há degradação de 92% da cor no

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

Ensaio 3, e o sistema praticamente estabiliza. Ocorre o mesmo para o Ensaio 7, porém com degradação de 40,2% no primeiro minuto.



**Figura 3-10** – Efeitos da alta ( $\uparrow$ ) 99 mg L<sup>-1</sup> ou baixa ( $\downarrow$ ) 15 mg L<sup>-1</sup> concentração inicial de RB5 na conversão de COT e degradação de cor (RB5) com o reator PTC-L. (A) – Ens. 1 ( $\downarrow$ ) e Ens. 5 ( $\uparrow$ ) com  $H_2O_2$  (24 mg L<sup>-1</sup>) e  $Fe^{2+}$  (5,6 mg L<sup>-1</sup>). (B) – Ens. 2 ( $\downarrow$ ) e Ens. 6 ( $\uparrow$ ) com  $H_2O_2$  (350 mg L<sup>-1</sup>) e  $Fe^{2+}$  (5,6 mg L<sup>-1</sup>). (C) – Ens. 3 ( $\downarrow$ ) e Ens. 7 ( $\uparrow$ ) com  $H_2O_2$  (24 mg L<sup>-1</sup>) e  $Fe^{2+}$  (117 mg L<sup>-1</sup>). (D) – Ens. 4 ( $\downarrow$ ) e Ens. 8 ( $\uparrow$ ) com  $H_2O_2$  (350 mg L<sup>-1</sup>) e  $Fe^{2+}$  (117 mg L<sup>-1</sup>).

Na Figura 3-10 (D) para os Ensaios 4 e 8, foram utilizadas altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e de íon ferroso. Aqui se observa o caso onde se tem grande geração de radical hidroxila, sendo que no Ensaio 4 possui baixa concentração de corante. Isso proporciona a reação do radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio ou com o íon ferroso, o qual são reações paralelas indesejáveis, promovendo uma mineralização de 11 mg L<sup>-1</sup> de RB5. Para o Ensaio 8, com alta concentração de corante, ocorre uma mineralização de 84 mg L<sup>-1</sup> de RB5.

Na degradação de cor é atingido praticamente o mesmo patamar de remoção para os Ensaios 4 e 8 como se ver na Figura 3-10 (D). Foi observada apenas uma defasagem no tempo do Ensaio 4, que possui menor concentração de corante. Nesse

caso a baixa concentração de corante no Ensaio 4 favorece reações indesejadas do radical hidroxila, retardando assim o processo de degradação do corante.

### 3.2.4 Otimização para o reator PTC–Lâmpada

A otimização foi realizada no programa Statistica 7 utilizando a função *desirability*, que, de modo geral, consiste em transformar cada resposta em uma função individual *desirability*  $d_i$  que varia entre 0 e 1 ( $0 < d_i < 1$ ), sendo as variáveis independentes escolhidas de modo a ter maior *desirability* global (Equação 3-7). Essa metodologia foi utilizada por JEONG & KIM (2009); AGGARWAL *et al.* (2008); DAS *et al.* (2009); TORRADES *et al.* (2003) entre outros.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m)^{\frac{1}{m}} \quad 3-7$$

Onde  $m$  é o número de variáveis de resposta.

A função *desirability* é calculada da seguinte maneira: se o valor alvo  $T$  para a resposta  $y$  for o valor máximo temos a Equação 3-8.

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left( \frac{y-L}{T-L} \right)^s & L \leq y \leq T \\ 1 & y > T \end{cases} \quad 3-8$$

Sendo

$L$  – menor valor aceitável para a resposta.

$s$  – peso ( $s > 1$  – ênfase aos pontos próximos ao valor alvo;  $s < 1$  – menos importância ao valor alvo e  $s = 1$  – função *desirability* é linear).

Se o valor alvo  $T$  para a resposta  $y$  for o valor mínimo temos a Equação 3-9.

$$d = \begin{cases} 0 & T < y \\ \left( \frac{U-y}{U-T} \right)^t & T \leq y \leq U \\ 1 & y > U \end{cases} \quad 3-9$$

Sendo

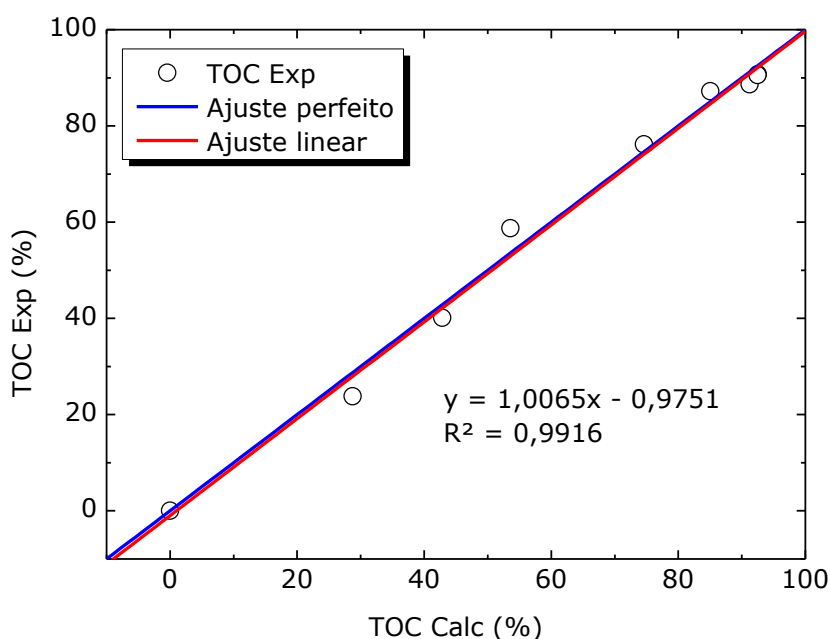
$U$  – maior valor aceitável para a resposta.

$t$  – peso (para  $t = 1$  – função *desirability* é linear).

Temos agora a função *desirability* bilateral, sendo que o valor desejado  $T$  está localizado entre os dois limites inferior ( $L$ ) e superior ( $U$ ) de acordo com a Equação 3-10.

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left( \frac{y-L}{T-L} \right)^s & L \leq y \leq T \\ \left( \frac{U-y}{U-T} \right)^t & T \leq y \leq U \\ 1 & y > U \end{cases} \quad 3-10$$

Os resultados extraídos da função *desirability* e comparados aos dados experimentais no ponto ótimo são observados no gráfico de paridade na Figura 3-11. Foram utilizadas duas linhas para avaliar a predição, uma é o ajuste perfeito (dados simulados = dados experimentais) no qual todos os dados de um modelo ideal devem ficar. O outro é a linha que melhor ajusta aos dados do gráfico de dispersão com a equação  $y = a \times x + b$ , sendo este obtido com análise de regressão baseado nos erros mínimos quadráticos. Para o gráfico da Figura 3-11 o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi igual a 99,16%.



**Figura 3-11** – Gráfico de paridade do reator PTC–Lâmpada com valores de conversão COT experimental ( $COT_{Exp}$  (%)) e COT calculado com a função *desirability* ( $COT_{Calc}$  (%)).

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

Na Tabela 3-5 estão as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e de corante remazol preto B, encontradas com a função *desirability*, para a conversão de COT. Os dados extraídos da função *desirability* ficaram próximos do teste experimental realizado nas condições ótimo como é visto na Figura 3-11, com coeficiente de correlação igual a 0,9825, tendo conversão máxima de COT experimental de 90% em 90 minutos de reação.

**Tabela 3-5** – Variáveis otimizadas para a conversão de COT no reator PTC com Lâmpada.

Reagente	mg L <sup>-1</sup> [mM] <sub>o</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	288 [8,47] <sub>o</sub>
Fe <sup>2+</sup>	78 [1,40] <sub>o</sub>
C <sub>28</sub> H <sub>11</sub> O <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S <sub>6</sub> Na <sub>4</sub>	55,4 [0,056] <sub>o</sub>

As proporções de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e corante RB5 em concentração molar no ponto otimizado para conversão de COT é de aproximadamente 150/25/1 respectivamente.

Os dados experimentais foram tratados estatisticamente utilizando a ferramenta computacional Statistica 7. A Equação 3-11 representa o modelo matemático para conversão de COT [*Y*<sub>COT</sub> (%)] com o tempo de reação de 90 min. Sendo *X*<sub>1</sub>=H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>), *X*<sub>2</sub>=Fe<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>) e *X*<sub>3</sub>=RB5 (mg L<sup>-1</sup>).

$$\begin{aligned} Y_{TOC}(\%) = & 34,01(\pm 2,51) + 0,24608(\pm 0,0446).X_1 - 0,00070(\pm 0,00012).X_1^2 \\ & - 0,16876(\pm 0,12518).X_2 - 0,00110(\pm 0,00101).X_2^2 + 0,78888(\pm 0,20384).X_3 \\ & - 0,01137(\pm 0,00178).X_3^2 + 0,00101(\pm 0,00005).X_1.X_2 \\ & + 0,00154(\pm 0,00007).X_1.X_3 + 0,00197(\pm 0,00020).X_2.X_3 \end{aligned} \quad 3-11$$

Na Tabela 3-6 são apresentados os dados de análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> DCCR. A variável explicada do modelo quadrático foi igual a 96,39% e o valor máximo explicável igual a 99,97% indicando bom ajuste do modelo. A razão da média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro é igual a 51,09 que é muito menor que a do modelo linear (1167,88) e um pouco mais elevado que *F*<sub>5,2</sub> = 19,30 (no nível de 95% de confiança), obtendo assim um ajustamento no modelo da equação quadrática. Sendo a razão da média quadrática devido à regressão e a média quadrática do resíduo igual a 187,03 que é muito mais elevado que *F*<sub>1,7</sub>=5,59, o que mostra que nossa equação é altamente significativa. Assim o modelo quadrático descreve satisfatoriamente a superfície de resposta.

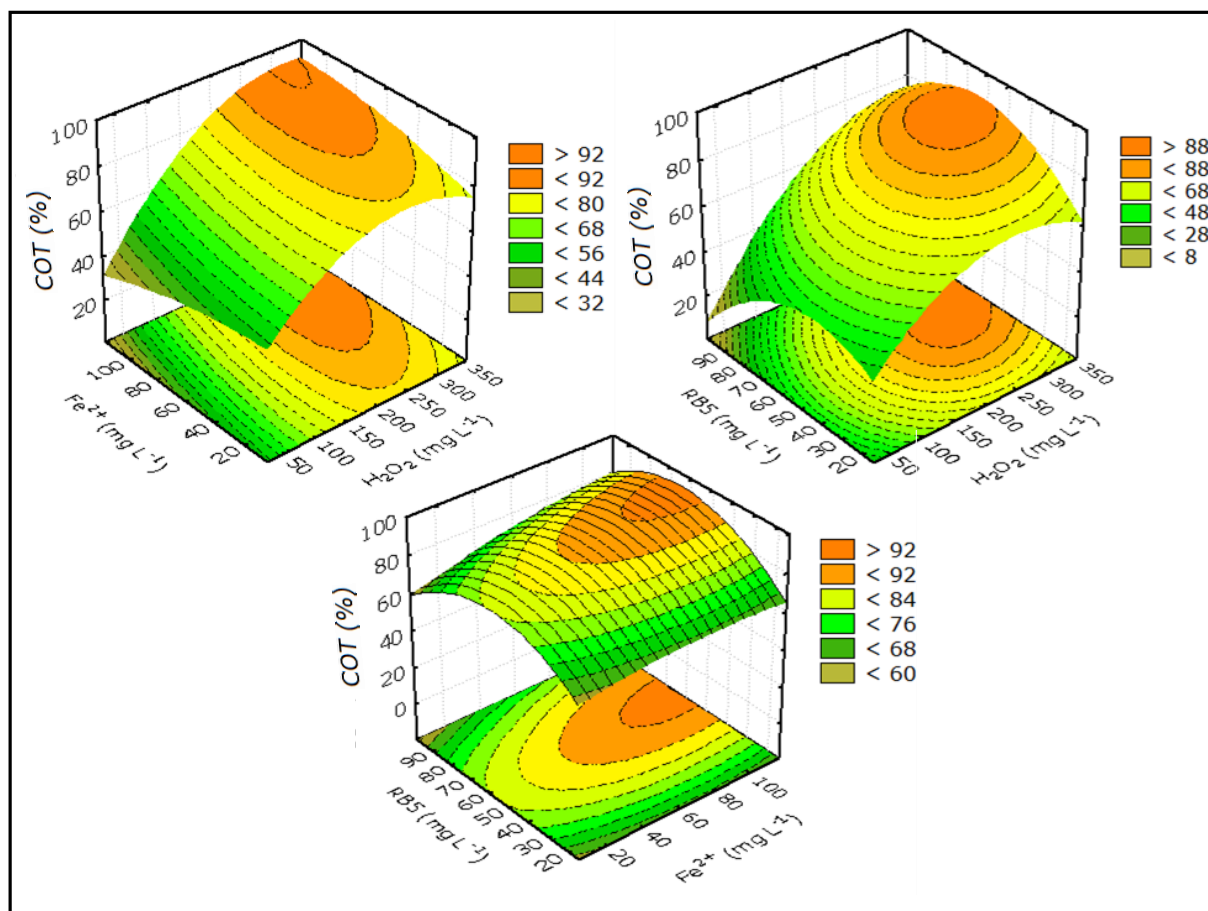
**Tabela 3-6** – ANOVA para planejamento  $2^3$  DCCR para o reator PTC-Lâmpada.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	12622,91	9	12622,91
Resíduos	472,44	7	67,49
Falta de ajuste	468,77	5	93,753
Erro puro	3,67	2	1,835
Total	13094,91	16	

% Variação explicada: 96,39

% Máxima de variação explicada: 99,97

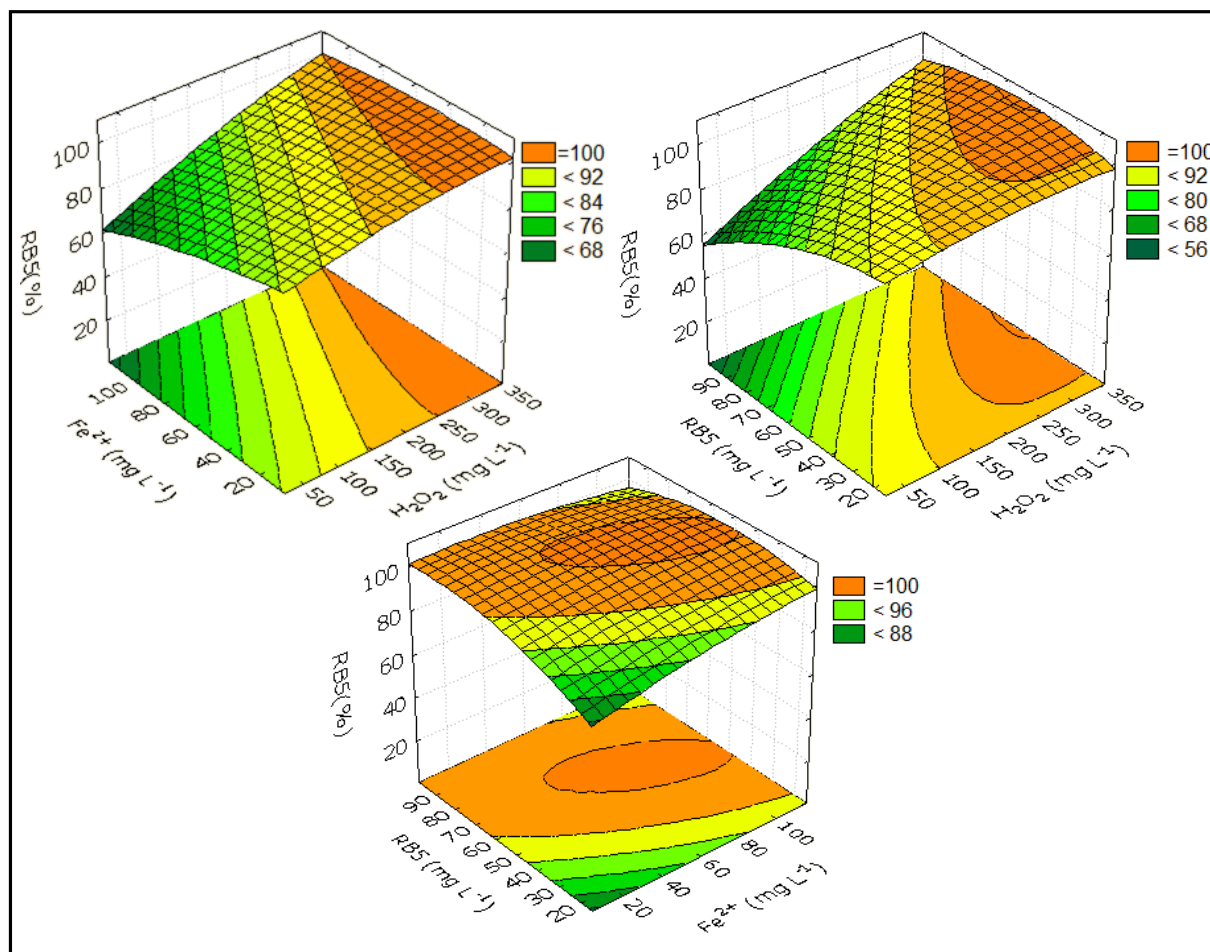
Na Figura 3-13 é observada a conversão de COT (%) de acordo com o modelo matemático da Equação 3-11, para o tempo de 60 minutos.



**Figura 3-12** – Superfície de resposta para conversão de COT no reator PTC - Lâmpada.

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

A degradação de cor foi observada através de leitura espectrofotométrica, no pico de interesse (595nm). Cálculos sobre a área entre 500nm e 700nm da curva de absorbância também foram feitos e comparando este com a leitura dos picos chegou-se praticamente ao mesmo valor de degradação de cor. Na Figura 3-13 é visto a superfície de resposta para a degradação de cor.



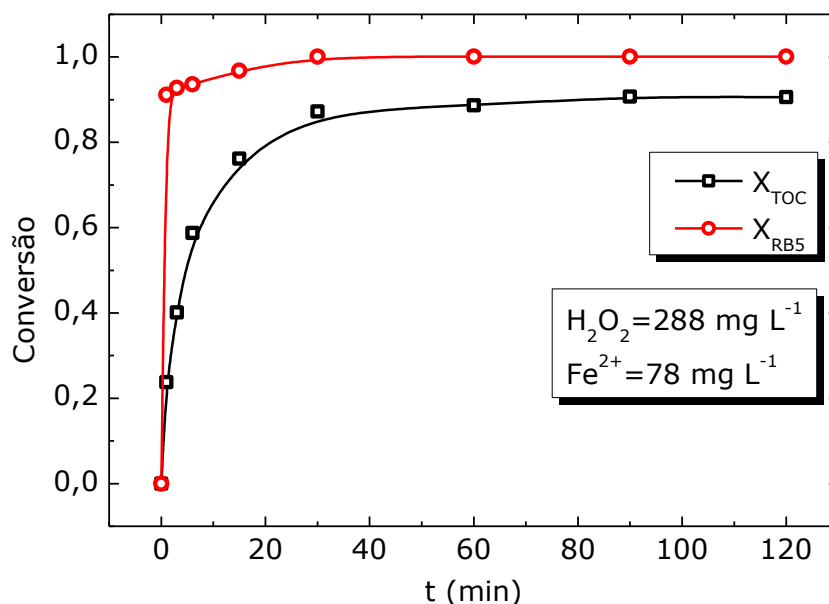
**Figura 3-13** – Superfície de resposta para degradação de cor RB5(%) no reator PTC – Lâmpada.

Na Tabela 3-7 estão às concentrações otimizadas para a degradação de cor. As condições ótimas para a degradação de cor para as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e Corante em valores de proporção molar respectivamente são 120/22/1. Essa proporção molar é próxima da conversão otimizada para a conversão de COT que foi igual a 150/25/1.

**Tabela 3-7** – Variáveis otimizadas para degradação de cor no reator PTC–Lâmpada.

Reagente	mg L <sup>-1</sup> [mM] <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	350 [10,29] <sub>0</sub>
Fe <sup>2+</sup>	105,9 [1,90] <sub>0</sub>
C <sub>28</sub> H <sub>11</sub> O <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S <sub>6</sub> Na <sub>4</sub>	85,7 [0,086] <sub>0</sub>

Foi observado que independente da quantidade de reagentes, dentro dos limites utilizados, sempre ocorrerá degradação de cor. Na Figura 3-14 é observada a conversão de COT,  $X_{COT}$  ( $1-COT/COT_0$ ,  $COT$  e  $COT_0$  são as concentrações de carbono orgânico total instantânea e inicial, respectivamente) e degradação de RB5,  $X_{RB5}$  ( $1-C/C_0$ ,  $C$  e  $C_0$  são as concentrações de corante RB5 instantânea e inicial, respectivamente).



**Figura 3-14** – Conversão de COT ( $X_{COT}=1-COT/COT_0$ ) e degradação de RB5 ( $X_{RB5}=1-C/C_0$ ).

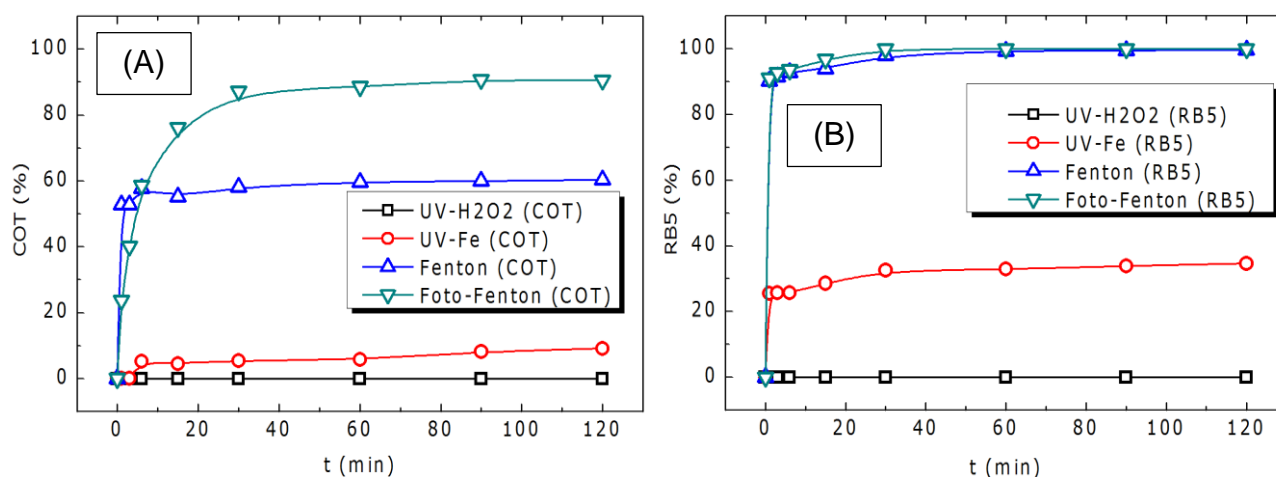
Pode-se fazer alguns comparativos dos resultados obtidos por outros autores de acordo com o processo aplicado, como se observa na Tabela 3-8. O contaminante utilizado nesses trabalhos foi o corante reativo remazol preto B.

Tendo aqui nesse trabalho exposto os resultados para foto-Fenton com lâmpada de luz negra com 100% de degradação de corante remazol preto B e mineralização de 90% do composto orgânico nos tempos de 3 e 90 minutos respectivamente. Ao comparar os resultados obtidos aos trabalhos da Tabela 3-8, o processo foto-Fenton com reator PTC mostra-se promissor para fins de degradação do corante remazol preto B.

**Tabela 3-8 – Degradação de corante por POA**

Processo	Reator	Degradação de cor	Remoção de COT	Referência
Foto-Fenton	Heraeus (Anular)	98,1%	46,4%	LUCAS & PERES, 2006.
Ferrioxalato/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Solar	Heraeus (Anular)	93,2%	29,6%	LUCAS e PERES, 2007.
Eletro-Fenton	Tanque de recirculação	-	92,7%	HUANG <sup>b</sup> <i>et al.</i> , 2008.
Foto-Fenton	Tanque de recirculação	-	98,6%	HUANG <sup>b</sup> <i>et al.</i> , 2008.
Fenton-like	Tanque agitado	99%	-	DAUD & HAMEED, 2010.
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Catalisador	Batelada	-	91,1%	CHEN <i>et al.</i> , 2010
TiO <sub>2</sub> /UV-C	Batelada	99,99%.	82%	DAMODAR & You, 2010.
Foto-Fenton	CPC (Solar)	100%	50%	MONTEAGUDO <i>et al.</i> , 2008
Foto-Fenton (ferrioxalato)	CPC (Solar)	100%	80%	MONTEAGUDO <i>et al.</i> , 2008

Neste trabalho também foram realizados testes para as técnicas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>, Fenton para comparação com a técnica foto-Fenton, como pode ser visto na Figura 3-15. Esses testes foram feitos com os valores otimizados de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (288 mg L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (78 mg L<sup>-1</sup>) e corante RB5 (55,4 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 3-15 – (A) Conversão de COT ( $COT(\%) = (1 - COT/COT_0) \times 100$ ). (B) Degradação de RB5 ( $RB5(\%) = (1 - C/C_0) \times 100$ ) para as técnicas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>, Fenton e foto-Fenton.**

Para as técnicas utilizadas, mostradas na Figura 3-15, é observado que o melhor resultado foi obtido com a técnica foto-Fenton para conversão de COT.

### 3.2.5 Cinética da reação para mineralização do corante RB5 com reator PTC-Lâmpada

Neste trabalho para o estudo cinético foram utilizados os resultados de conversão de COT do corante RB5 obtidos com o reator PTC-Lâmpada com técnica foto-Fenton. Durante a degradação do corante causada pelos radicais hidroxilas gerados durante o processo foto-Fenton, o corante pode oxidar por abstração de prótons produzindo radicais orgânicos ( $R^{\bullet}$ ) altamente reativos, e os radicais orgânicos podem ser ainda mais oxidados e degradados (WU *et al.*, 2010). Os processos oxidativos avançados são definidos como os processos que envolvem espécies altamente reativas, oxidando vários complexos orgânicos. Alguns estudos propõem mecanismos de reações, não sendo rigorosamente derivadas as equações de taxa a partir de seus mecanismos propostos, isso ocorre devido à complexidade dos mecanismos e cinética das reações envolvidas na degradação de poluentes (CHANG *et al.*, 2010). Dessa maneira as modelagens para processos oxidativos avançados podem simular os dados experimentais mais matematicamente do que quimicamente.

Para a taxa de reação do processo foto-Fenton realizado nesse trabalho foi proposto o modelo da Equação 3-12. Sendo  $k$  a constante de velocidade  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  as ordens de reação e  $[Fe^{2+}]_0$  e  $[H_2O_2]_0$  as concentrações iniciais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio e  $[C]$  a concentração de corante RB5 no decorrer do tempo.

$$\frac{dC}{dt} = k \times [C]^{\alpha} \times [H_2O_2]_0^{\beta} \times [Fe^{2+}]_0^{\gamma} \quad 3-12$$

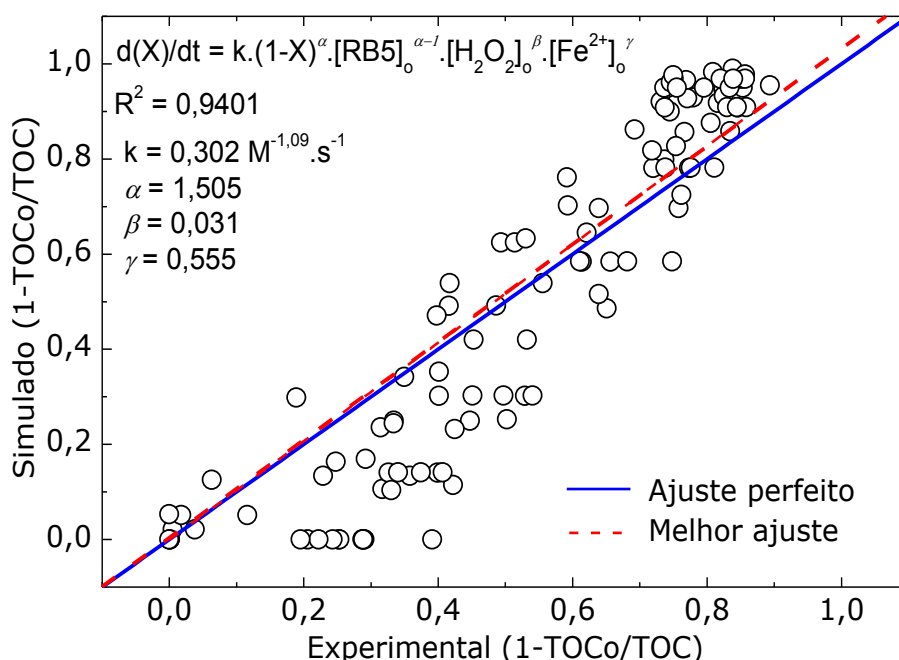
O acompanhamento dos compostos orgânicos gerados pela degradação do corante RB5 foi feito pela análise de COT. Então para a normalização dos dados optou-se por trabalhar com conversão de COT de acordo com a Equação 3-13.

$$X_{TOC} = 1 - \frac{TOC}{TOC_0} \quad 3-13$$

Sendo  $X_{COT}$  a conversão de carbono orgânico total,  $COT$  o carbono orgânico total instantâneo e  $COT_0$  o carbono orgânico total inicial. Considerando agora que  $C = C_0 \times (1 - X_{TOC})$ , sendo  $C_0$  a concentração inicial de corante RB5. Derivando  $C$  em função de  $X_{COT}$  obtêm-se  $dC = C_0 \times dX_{TOC}$ , substituindo na Equação 3-12 chega-se a Equação 3-14.

$$\frac{dX_{TOC}}{dt} = k \times (1 - X_{TOC})^{\alpha} \times [C]_0^{\alpha-1} \times [H_2O_2]_0^{\beta} \times [Fe^{2+}]_0^{\gamma} \quad 3-14$$

Na Figura 3-16 é mostrada a comparação entre os valores experimental e predito da conversão de COT utilizando o modelo da Equação 3-14. Foram utilizadas duas linhas para avaliar a predição, uma é o ajuste perfeito (dados simulados = dados experimentais) no qual todos os dados de um modelo ideal devem ficar. O outro é a linha que melhor ajusta aos dados do gráfico de dispersão com a equação  $y = a \times x + b$ , sendo este obtido com análise de regressão baseado nos erros mínimos quadráticos. Para o gráfico da Figura 3-16 o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi igual a 94,01%.

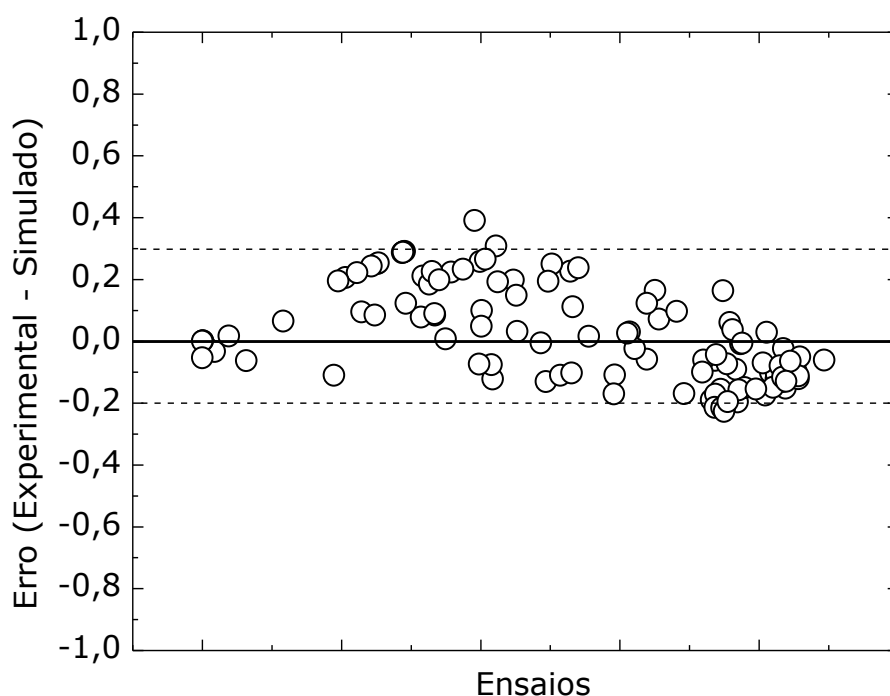


**Figura 3-16** – Gráfico de comparação entre os valores simulado e experimental de conversão de COT em reator PTC-Lâmpada.

A distribuição dos resíduos ( $err$ ) são as diferenças entre os valores experimentais e os valores correspondentes que estão previstos pelo modelo da Equação 3-14, assim, representam a variação que não é explicada pelo modelo. Sendo  $m$  o número do ensaio,  $Exp$  o valor experimental e  $Calc$  o valor calculado.

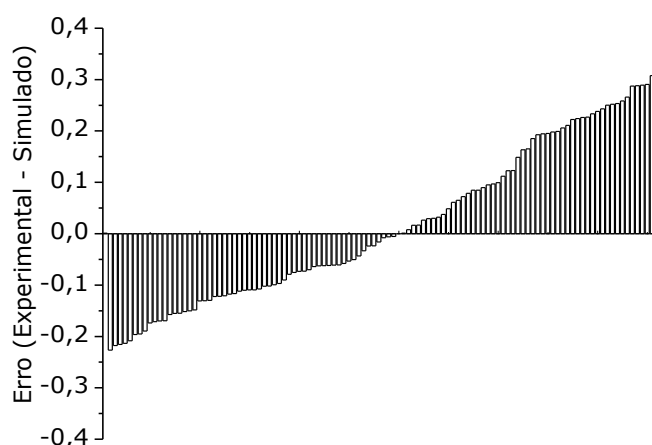
$$err_m = Exp_m - Calc_m \quad 3-15$$

Na Figura 3-17 é observado que os resíduos ficam praticamente entre os valores -0,2 e 0,3 e uma distribuição residual uniforme.



**Figura 3-17** – Gráfico de distribuição de resíduos entre os valores experimentais e calculados.

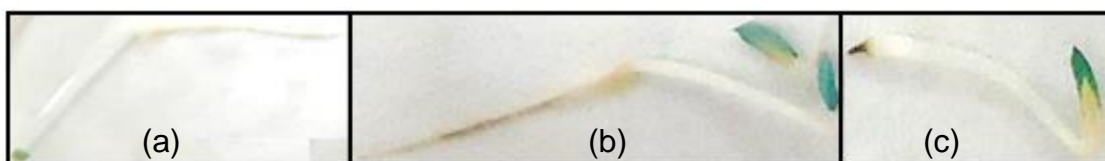
Na Figura 3-18 está a distribuição de resíduos entre os valores experimentais e calculados de forma ordenada, dos menores valores aos maiores valores, observando-se uniformidade na distribuição.



**Figura 3-18** – Distribuição ordenada dos resíduos em relação aos valores experimentais e calculados.

### 3.2.6 Fitotoxicidade

O teste de fitotoxicidade foi realizado para se verificar os efeitos do efluente tratado sobre uma planta. A planta escolhida aqui foi a alface (*Lactuca Sativa*), pois oferecem vantagens como mais sensibilidade ao estresse ambiente e é de fácil manipulação e estoque. Para avaliação da fitotoxicidade foram observadas a germinação da semente de alface, comprimento da raiz e as raízes necrosadas (Figura 3-19), o qual a alface foi exposta a diferentes concentrações de solubilidade do efluente sintético tratado.



**Figura 3-19** – Sementes de alface germinadas. (a) raiz saudável, (b) raiz necrosada, (c) ausência de raiz.

Foi calculado também o  $CE_{50}$  que é concentração efetiva do suposto agente tóxico da solução que causa 50% de inibição no crescimento da semente de alface após 120h ou 5 dias. A resposta do  $CE_{50}$  pode ser comparada com os valores da Tabela 3-9, do manual do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) parte D, para determinar a faixa de toxicidade da amostra.

**Tabela 3-9** – Classificação de toxicidade

$CE_{50}$ (% da amostra original)	Classificação da amostra
$\leq 25$	Muito tóxica
25 - 50	Tóxica
51 - 75	Moderadamente tóxica
$\geq 75$	Levemente tóxica

Para realização do teste foi colocado em cada placa de Petri um papel de filtro. Devidamente identificado cada placa de Petri com a diluição e amostra correspondente. O papel de filtro foi saturado com 2 ml das amostras a serem estudadas, evitando bolhas de ar, com a pinça ou palito colocado cada semente no lugar. Cada placa continha 10 sementes. As placas de Petri foram fechadas com filme plástico para não ocorrer perda de umidade e estocados em local escuro por 120 h ou 5 dias a temperatura de 25 °C. Este experimento foi feito em tréplica.

As concentrações de efluente tratado utilizadas no teste foram 6,25%, 25%, 50%, 100% e o controle (0). Para análise de sensibilidade da semente de alface foi realizado

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

o controle positivo foram utilizadas as concentrações de zinco (Zn) de 0,5; 1,5; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Para o controle positivo foram colocadas 10 sementes de alface em cada placa com 2 mL de solução de Zn.

Na Tabela 3-10 são observadas as respostas para as germinações e para as germinações sem anomalias que representam as que germinaram sem problemas de necrose ou ausência de raiz.

**Tabela 3-10 – Germinação da semente de alface**

	<b>N° de germinações</b>	<b>N° de germinações sem anomalias</b>
Controle (0)	22	21
6,25%	20	18
25,0%	24	20
50,0%	24	18
100,0%	17	10
<b>Controle positivo com zinco (Zn) (10 sementes para cada amostra)</b>		
0,5 mg L <sup>-1</sup>	9	9
1,5 mg L <sup>-1</sup>	7	6
2,5 mg L <sup>-1</sup>	5	5
5,0 mg L <sup>-1</sup>	9	2
10,0 mg L <sup>-1</sup>	9	1

Levando-se em consideração somente os números de germinações as concentrações do efluente tratado não apresentaram concentrações letais para a semente de alface. Da mesma maneira ocorreu para o controle positivo.

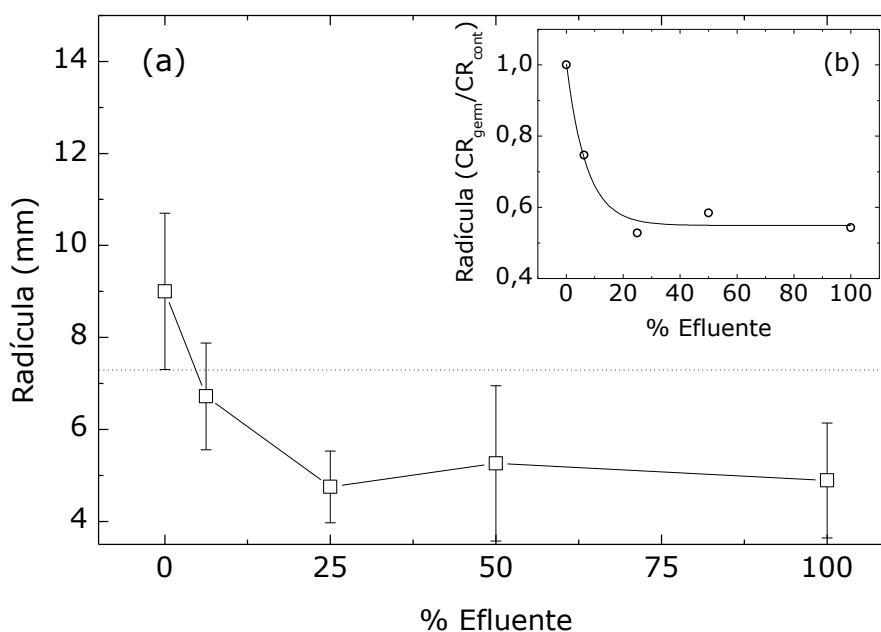
Agora para o cálculo do CE<sub>50</sub>, que leva em consideração os números de sementes germinadas com problemas de necrose e não formação da raiz, foi utilizado o programa Trimmed Spearman-Kärber (TSK) versão 1.5. Na Tabela 3-11 estão as respostas de CE<sub>50</sub> para o efluente tratado com o reator PTC-L com o valor de 95,76% do efluente. Isto significa que 95,76% da concentração do efluente tratado podem causar algum tipo de anomalia na planta. Comparando o valor de 95,7% com a Tabela 3-10 este efluente está classificado como levemente tóxico.

Para o teste de sensibilidade observou-se que 3,27 mg L<sup>-1</sup> de zinco é suficiente para promover 50% de anomalia na amostra estudada. É visto na Tabela 3-11 a resposta para o efluente tratado com o reator PTC-Lâmpada e o controle positivo, observando o intervalo de confiança do estudo.

**Tabela 3-11** – Resposta de  $CE_{50}$  do efluente tratado com o reator PTC-Lâmpada e o controle positivo.

	<b><math>CE_{50}</math></b>	<b>Confiança</b>
<b>% Efluente</b>	95,76%	95% Confiança inferior 70,14% 95% Confiança superior 130,75%
<b>Controle positivo</b>	3,27 mg L <sup>-1</sup>	95%Confiança inferior 2,15 mg L <sup>-1</sup> 95%Confiança superior 4,98 mg L <sup>-1</sup>

Na Figura 3-20 observa-se o comprimento das radículas das sementes de alface depois de 5 dias. É visto que há um decaimento na média do comprimento das raízes das amostras contendo o efluente tratado ( $CR_{germ}$ ) comparado a média comprimento das raízes da amostra de controle ( $CR_{cont}$ ).

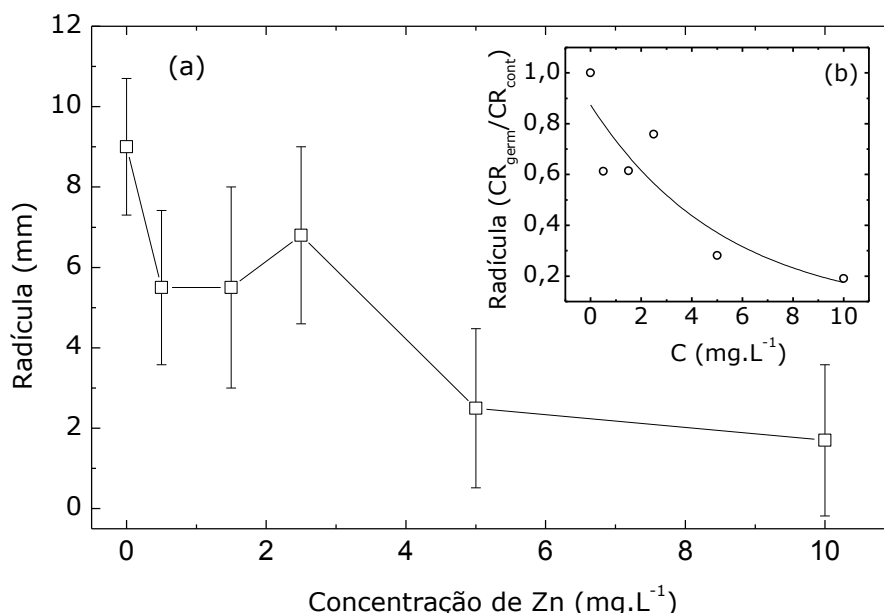


**Figura 3-20** – Comprimento das raízes nas diferentes concentrações do efluente. (a) Comprimento da raiz vs % Efluente; (b)  $CR_{germ}/CR_{cont}$  vs % Efluente.  $CR_{germ}$  – média do comprimento das raízes no efluente diluído;  $CR_{cont}$  – média do comprimento das raízes do controle.

No entanto o desvio padrão dos comprimentos das radículas é alto, variando de 16% até 32% do comprimento da raiz, sendo que a influência do efluente no crescimento da raiz não chega a 50%. Dessa maneira pode-se considerar que o efluente sintético tratado possui uma influência negativa muito baixa sobre o crescimento das raízes.

O efeito do teste de sensibilidade (controle positivo) sobre o comprimento das raízes é visto na Figura 3-21. Utilizando o comprimento das raízes como parâmetro de anomalia causada à alface por um agente tóxico, no caso aqui o zinco, e utilizando o

programa Trimmed Spearman-Kärber (TSK) versão 1.5 encontramos um CE50 de 3,35 mg L<sup>-1</sup> (confiança 95%, 2,96 mg L<sup>-1</sup> – 3,78 mg L<sup>-1</sup>), ou seja, essa é a concentração necessária de zinco para que ocorra 50% de redução no comprimento das raízes do alface.



**Figura 3-21** – Comprimento das raízes no teste de sensibilidade com zinco (Zn). (a) Comprimento da raiz vs % Efluente; (b) CR<sub>germ</sub>/CR<sub>cont</sub> vs Concentração de zinco em mg.L<sup>-1</sup>. CR<sub>germ</sub> – média do comprimento das raízes no efluente diluído; CR<sub>cont</sub> – média do comprimento das raízes do controle.

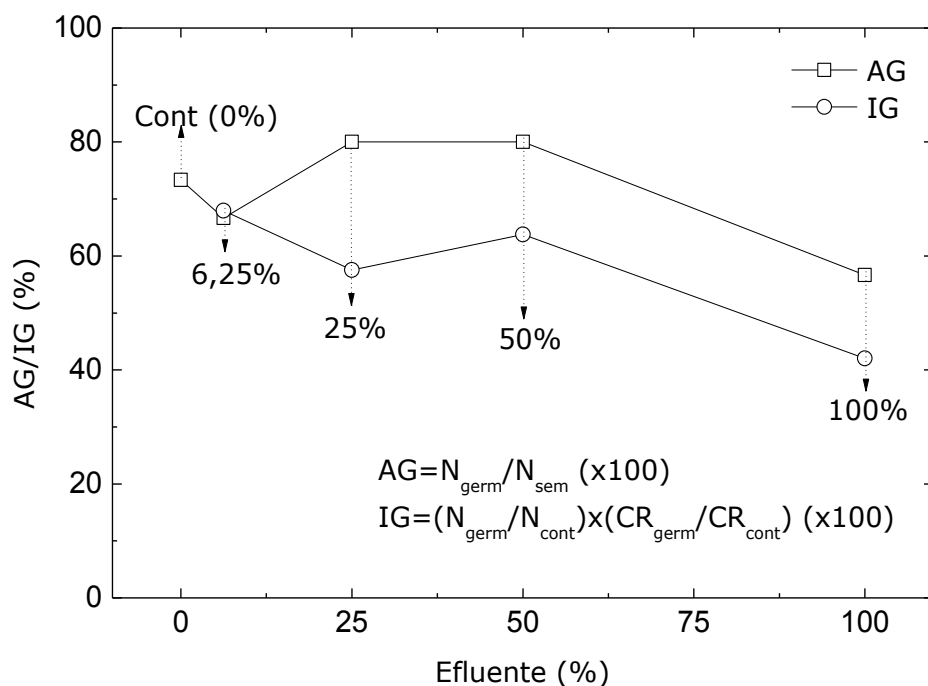
Na Figura 3-22 tem-se a porcentagem de germinação (AG) e o índice de germinação (IG) que correlaciona a germinação e o comprimento da raiz através da Equação 3-16 e Equação 3-17 respectivamente.

$$AG(\%) = \frac{N_{germ}}{N_{sem}} \cdot 100 \quad 3-16$$

$$IG(\%) = \frac{N_{germ}}{N_{cont}} \cdot \frac{CR_{germ}}{CR_{cont}} \cdot 100 \quad 3-17$$

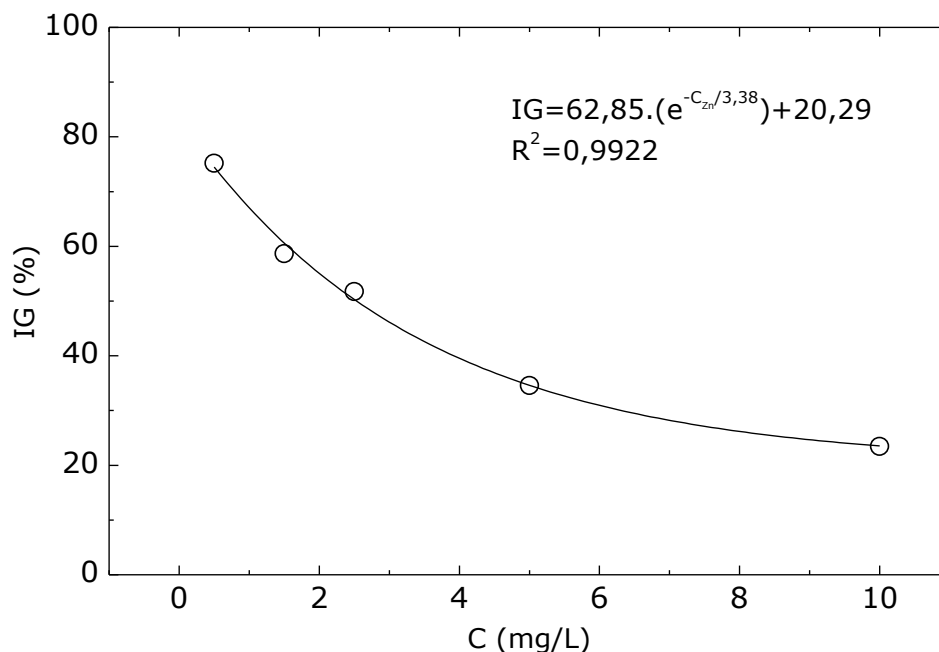
Sendo  $N_{germ}$  a média do número de sementes germinadas do efluente diluído,  $N_{sem}$  o número total de sementes;  $N_{cont}$  a média do número de sementes germinadas do controle,  $CR_{germ}$  a média do comprimento das raízes no efluente diluído e  $CR_{cont}$  a média do comprimento das raízes do controle. Observa-se que a o índice de germinação para o efluente tratado sem diluição é de 42%. TIQUIA *et al.* (1996) diz que índice de germinação acima de 80% indica o desaparecimento da fitotoxicidade no

composto. Dessa forma o efluente tratado demonstra muito baixa influência com relação ao índice de germinação.



**Figura 3-22** – Porcentagem e índice de germinação em relação ao efluente tratado diluído. AG – porcentagem de sementes germinadas;  $N_{germ}$  – média do número de sementes germinadas;  $N_{sem}$  – número de sementes;  $N_{cont}$  – média do número de sementes germinadas do controle;  $CR_{germ}$  – média do comprimento das raízes no efluente diluído;  $CR_{cont}$  – média do comprimento das raízes do controle.

O índice de germinação também foi calculado para o teste de sensibilidade com diferentes concentrações de zinco, como pode ser visto na Figura 3-23. Considerando-se o padrão máximo de concentração de zinco para lançamento de efluentes de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , de acordo com a resolução CONAMA nº 430 de 2011, obtém um índice de germinação igual a 34,54%.



**Figura 3-23** – Porcentagem e índice de germinação em relação teste de sensibilidade da semente de alface com zinco. IG – índice de germinação;  $C_z$  – concentração de zinco ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 3.2.7 Tratamento de efluente real em reator PTC com lâmpada de luz negra utilizando técnica foto-Fenton

Foi realizado teste com efluente real para observar comportamento da técnica foto-Fenton no reator PTC com lâmpada na conversão de COT. Para tanto foi utilizado efluente de uma indústria de confecção localizada em Natal-RN. De acordo com as informações da empresa foram utilizados os seguintes produtos, observados na Tabela 3-12, para o tingimento de 3 kg de malha.

Na indústria de processamento de malhas é utilizado em torno de 100 litros de água para cada quilograma de malha. Sendo assim, foram utilizados então para 3 kg de malha 300 litros de água, dando uma concentração de corante no tingimento da malha igual a  $1100 \text{ mg L}^{-1}$ . Foi feita uma leitura espectrofotométrica do efluente desse tingimento fornecido pela empresa, observando uma concentração do corante remazol preto B igual a  $270 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Tabela 3-12** – Produtos utilizados no tingimento da malha.

Reagente	Massa (g)	Atuação
Preto Remazol B	330,0	Tingimento da malha. É o corante que conduz a formação de fortes ligações com a fibra, apresentando uma boa solidez. Os corantes reativos são os mais utilizados devido à obtenção de tintos com brilho excepcional, boa igualização e excelente solidez.
Biavin	9,0	Deslizante e antiquebradura - ação sobre a fibra. Proporciona ao material bom deslizamento e evita quebradura, através da diminuição do atrito mecânico. Sendo ideal para misturas de qualidades sensíveis principalmente sobre materiais de microfibra de PES tratados em maquinários com alta turbulência e elevada temperatura
Meropan	30,0	Colóide protetor com propriedades sequestrantes. Ótimo dispersante de substâncias acompanhantes do algodão. Sequestrante de íons de cálcio e magnésio, contudo não influencia os íons metálicos que compõem alguns corantes. Não tem efeito retardante e é absolutamente isento de espuma. Facilita a remoção de corantes não fixados.
Sal	2250,0	O sal ajuda na transferência de massa do corante do banho para a fibra, facilitando assim, o processo de adsorção
Barrilha	150	A barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) atua na operação de branqueamento.
Soda Cáustica	66,0	preparação ou pré-tratamento, que tem como objetivo eliminar todas as impurezas do substrato (tecido), tais impurezas são: as ceras, as pectinas naturais, os óleos lubrificantes, as parafinas, as gomas etc. Estas impurezas podem ser tanto naturais como artificiais.

Para tratamento do efluente real foram utilizadas as concentrações proporcionais otimizadas para conversão de COT observadas na Tabela 3-5. Os valores das concentrações utilizadas podem ser vistas na Tabela 3-13.

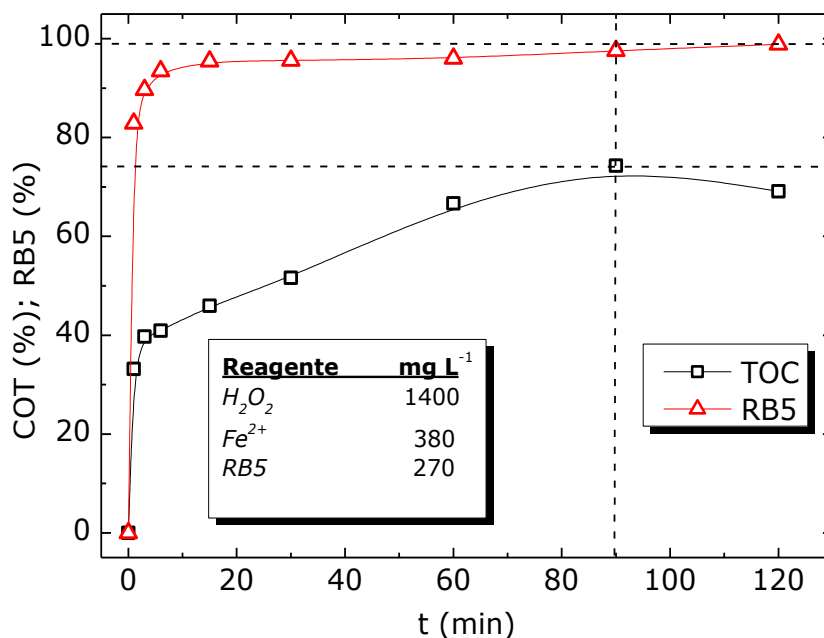
**Tabela 3-13** – Concentrações utilizadas no tratamento de efluente real para a conversão de COT no reator PTC com lâmpada.

Reagente	mg L <sup>-1</sup>
$\text{H}_2\text{O}_2$	1400
$\text{Fe}^{2+}$	380
$\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{S}_6\text{Na}_4$	270

Na Figura 3-24 são observadas as curvas de conversão de COT (COT (%)) e a de degradação do corante RB5 (RB5 (%)). É visto que a conversão máxima de COT ocorre em 90 minutos de operação com conversão igual a 74,0%, ocorrendo degradação quase que completa do corante. Comparando o resultado da conversão de

### Capítulo 3: Reator PTC com lâmpada de luz negra (PTC–Lâmpada)

COT do efluente real com o efluente produzido em laboratório (90%) é observada uma queda. Isso pode ser atribuído aos reagentes utilizado no tingimento da malha que promovem sequestros do radical hidroxila promovendo reações paralelas indesejáveis.

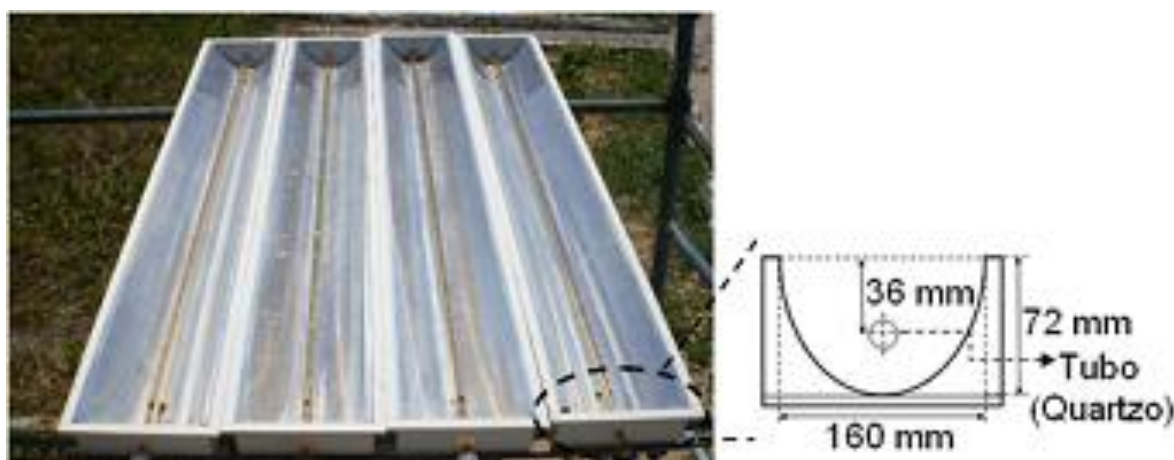


**Figura 3-24** – Conversão de COT (COT (%)) e degradação de corante remazol preto B (RB5 (%)) para efluente real utilizando reato PTC com lâmpada de luz negra.

## CAPÍTULO 4

### 4. Tratamento de corante *Reactive Black 5* por processo foto-Fenton aplicado em reator PTC utilizando radiação solar

O reator PTC (Parabolic-Trough Concentrators) solar é o mesmo utilizado com lâmpadas de luz negra (Figura 3-1), porém, ao invés das lâmpadas, as calhas com os tubos de quartzo foram expostas ao sol (Figura 4-1).



**Figura 4-1** – Esquema do Reator parabólico solar (PTC–Solar).

Nesse teste também foi utilizado um tanque que suporta 8 litros de solução de corante remazol preto B e através de uma bomba circula o efluente de corante RB5 pelo sistema.

#### 4.1 Materiais e metodologia para o reator PTC – Solar

Utilizou-se corante remazol preto B 133% (C.I. *Reactive Black 5* – RB5) (Figura 3-2), fornecido pela DyStar (Brasil), recirculada pelo sistema com fluxo de  $6 \text{ L min}^{-1}$ . Para análise quantitativa de corante foi utilizado um espectrofotômetro biochrom da série Libra S12 e para análise de carbono orgânico total (COT) um MULTI N/C 3100 ANALYTIC JENA. Os reagentes necessários durante o experimento foram: corante remazol preto B 133% (DyStar) (C.I. *Reactive Black 5* – RB5 ( $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{S}_6\text{Na}_4$ ), P.M.=986, C.I. 20505, CAS 17095-24-8). Os reagentes utilizados durante o experimento foram: peróxido de hidrogênio 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Vetec ( $\geq 30\%$ , P.M.= 34,02), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) F. Maia (95 – 98%), sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) P.A. ACS ( $\geq 98\%$ , P.M.=126,04), iodeto de potássio (KI) P.A. Nuclear (99,0 – 101,5%, P.M.=166,0),

#### Capítulo 4: Reator PTC com luz solar (PTC–Solar)

hidróxido de sódio (NaOH) Merck ( $\geq 99\%$ , P.M.=40,0) e sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) P.A. – ACS Dinâmica. As amostras foram retiradas nos seguintes tempos: 0, 3, 6, 15, 30, 60, 120, 180, 240 min.

Foram realizados testes para avaliar a influência da vazão sobre o sistema. Para isso foi feito um planejamento de  $2^3$  com as variáveis independentes mostradas na Tabela 4-1. As concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos foram os mesmos utilizados no reator PTC-Lâmpada.

**Tabela 4-1**– Planejamento experimental  $2^3$  para reator PTC-Solar com as variáveis  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e vazão.

Ensaio	Variáveis		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Vazão (L min <sup>-1</sup> )
1	24 (-1)	5,6 (-1)	1 (-1)
2	350 (1)	5,6 (-1)	1 (-1)
3	24 (-1)	117 (1)	1 (-1)
4	350 (1)	117 (1)	1 (-1)
5	24 (-1)	5,6 (-1)	6 (1)
6	350 (1)	5,6 (-1)	6 (1)
7	24 (-1)	117 (1)	6 (1)
8	350 (1)	117 (1)	6 (1)
9	187 (0)	61,3 (0)	3,5 (0)
10	187 (0)	61,3 (0)	3,5 (0)
11	187 (0)	61,3 (0)	3,5 (0)

Para otimização dos reagentes na reação foto-Fenton foi realizado um planejamento experimental fatorial de  $2^3$  com delineamento composto central rotacional (DCCR). Na Tabela 4-2 têm-se os ensaios que foram realizados com planejamento aplicado ao DCCR para o teste com reator solar. A vazão escolhida será a que oferecer melhor condições de trabalho do planejamento da Tabela 4-1.

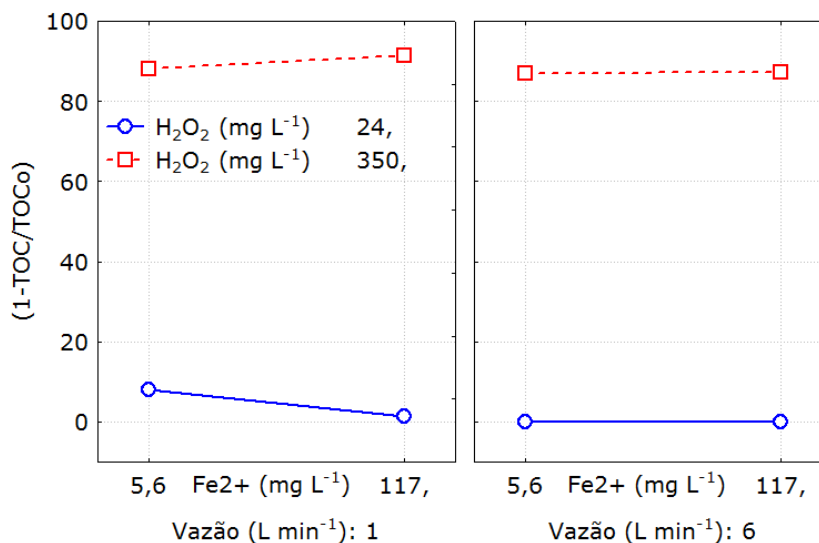
#### 4.2 Resultados e discussões para o reator PTC – Solar

Com base na resposta de carbono orgânico total (COT) e da leitura espectrofotométrica do corante no comprimento de onda de 595nm foram encontradas as concentrações iniciais otimizadas de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e corante para a remoção de COT e degradação de cor.

**Tabela 4-2**– Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e corante RB5 para o reator PTC–Solar.

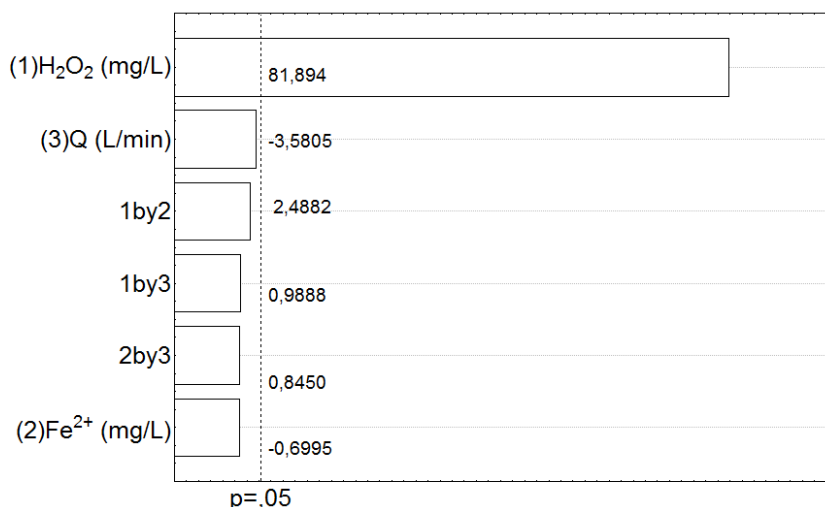
Ensaio	Variáveis		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	RB5 (mg L <sup>-1</sup> )
1	24 (-1)	5,6 (-1)	15 (-1)
2	350 (1)	5,6 (-1)	15 (-1)
3	24 (-1)	117 (1)	15 (-1)
4	350 (1)	117 (1)	15 (-1)
5	24 (-1)	5,6 (-1)	99 (1)
6	350 (1)	5,6 (-1)	99 (1)
7	24 (-1)	117 (1)	99 (1)
8	350 (1)	117 (1)	99 (1)
9	105,5 (-1/2)	61,3 (0)	57 (0)
10	268,5 (1/2)	61,3 (0)	57 (0)
11	187 (0)	33,5 (-1/2)	57 (0)
12	187 (0)	89,2 (1/2)	57 (0)
13	187 (0)	61,3 (0)	36 (-1/2)
14	187 (0)	61,3 (0)	78 (1/2)
15	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
16	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
17	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)

Na Figura 4-2 pode ser observado o gráfico com os resultados para os ensaios da Tabela 4-1. É visto que a vazão possui muito pouca influência no processo, como também a sua interação com o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso. A concentração de íons ferrosos também possui baixa influência no sistema, assim como suas interações com a vazão e o peróxido de hidrogênio, isso pode ser observado na Figura 4-2 através das linhas de níveis do peróxido de hidrogênio que são praticamente paralelas. A maior influência foi causada pela variação da concentração de peróxido de hidrogênio promovendo grande distanciamento entre as linhas de níveis.



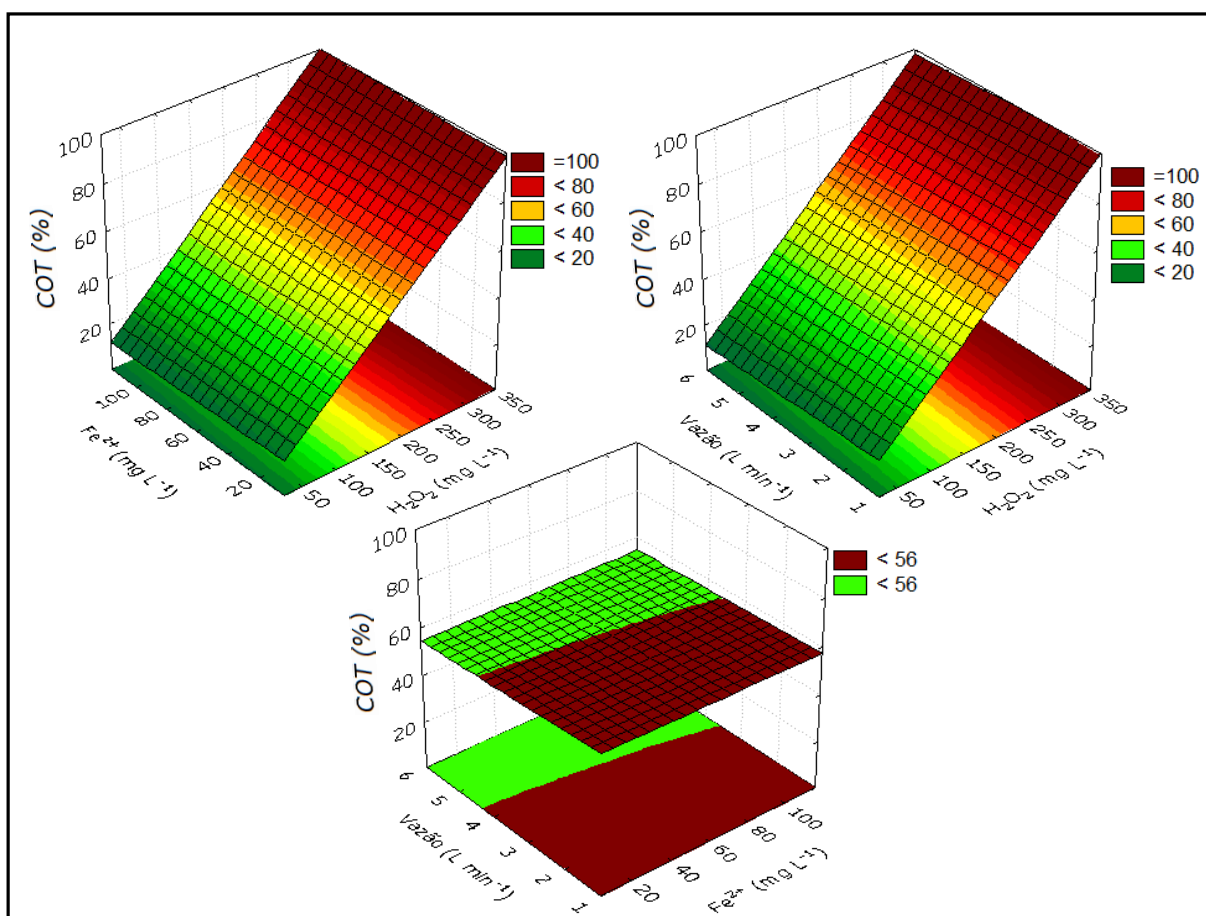
**Figura 4-2** – Variação de resposta com os níveis dos três fatores (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> e vazão) para reator PTC-Solar em planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Na Figura 4-3 é visto o diagrama de Pareto que indica que há grande influência do peróxido de hidrogênio no processo. E ainda que a concentração de íons ferrosos, vazão e suas interações não possuem influência significativa sobre o sistema.



**Figura 4-3** – Diagrama de Pareto em função dos valores da estatística de teste *t* para reator PTC-Solar em planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com os parâmetros H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Vazão e suas interações.

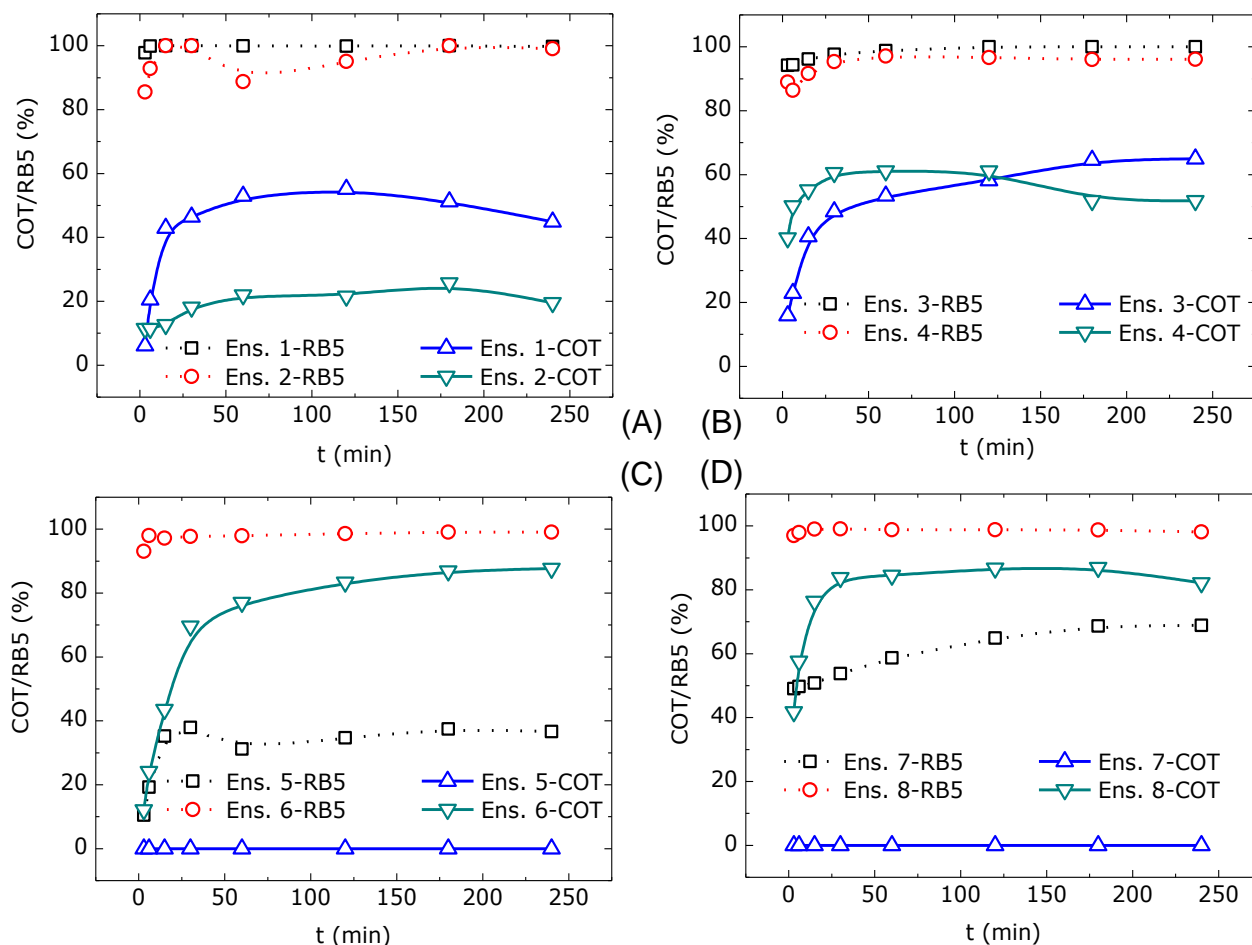
Na Figura 4-4 são apresentadas as superfícies de resposta de modelo linear dos ensaios da Tabela 4-1, ilustrando a tendência de conversão de COT (COT (%)), onde é confirmada falta de influência significativa da concentração de íons ferrosos e a vazão no sistema.



**Figura 4-4** – Superfície de resposta de modelo linear com as variáveis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> e vazão para reator PTC-Solar em planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Para os testes de avaliação da influência da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> e corante RB5 com o planejamento experimental da Tabela 4-2 utilizando vazão de efluente contaminado com corante RB5 igual a 6 L min<sup>-1</sup>.

Na Figura 4-5 temos os gráficos de remoção de COT e degradação de cor (RB5) em função do tempo para avaliação do efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Na Figura 4-5 (A) utilizando-se baixas concentrações iniciais de íon ferroso e corante o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio teve um efeito negativo na remoção de COT, isso pode ter ocorrido devido ao excesso de peróxido de hidrogênio que causa reações desfavoráveis ao processo.



**Figura 4-5** – Remoção de COT e degradação de cor (RB5) para análise da concentração inicial de  $H_2O_2$  com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 ( $\sim 24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 2 ( $\sim 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $Fe^{2+}$  ( $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e RB5 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). (B) – Ens. 3 ( $\sim 24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 4 ( $\sim 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $Fe^{2+}$  ( $117 \text{ mg L}^{-1}$ ) e RB5 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). (C) – Ens. 5 ( $\sim 24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 6 ( $\sim 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $Fe^{2+}$  ( $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e RB5 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ). (D) – Ens. 7 ( $\sim 24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 8 ( $\sim 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $Fe^{2+}$  ( $117 \text{ mg L}^{-1}$ ) e RB5 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ).

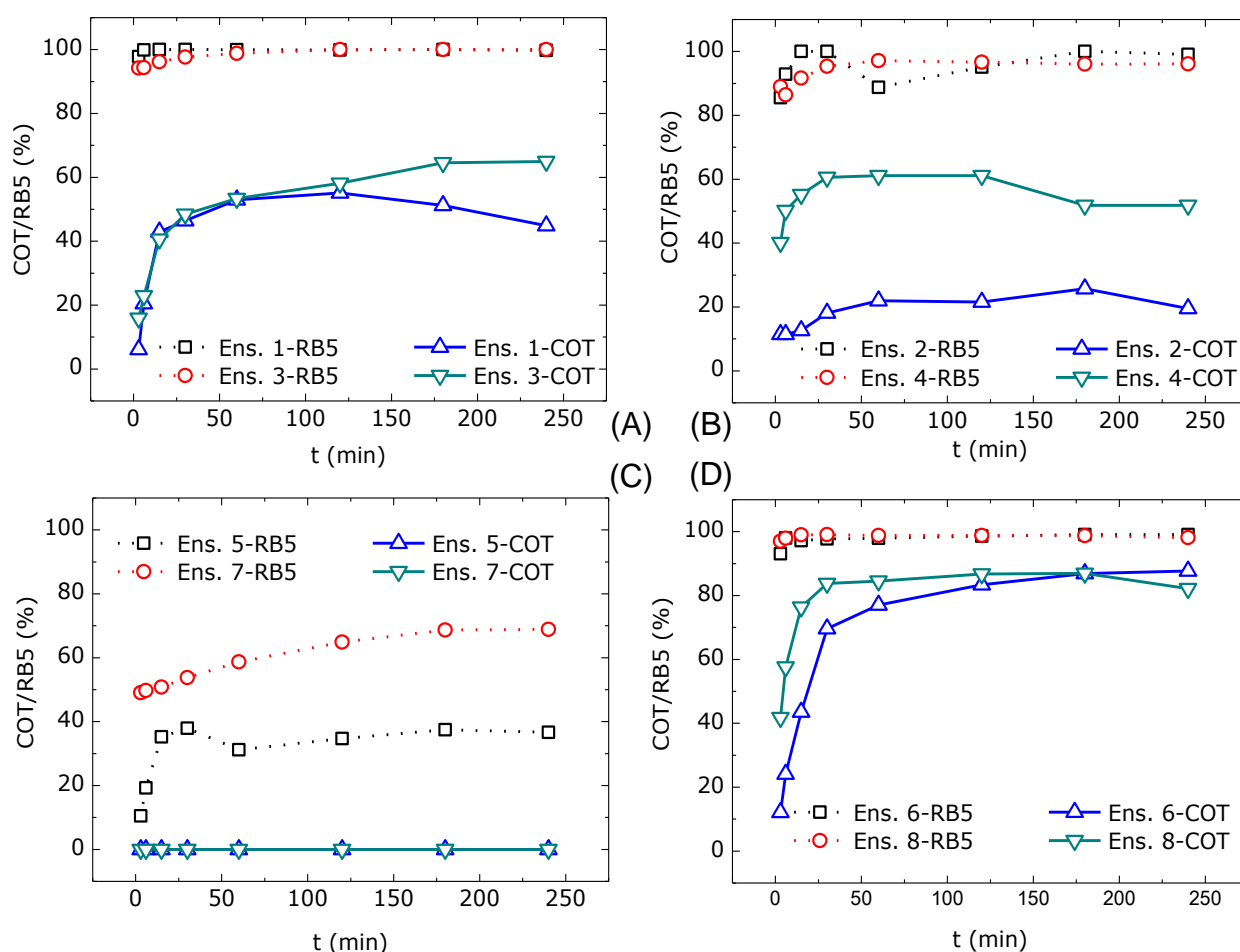
Para a Figura 4-5 (B) a qual foram utilizadas concentrações iniciais alta de íon ferroso e baixa concentração de corante a variação de concentração inicial de peróxido de hidrogênio não teve grande influência. Já para as condições utilizadas na Figura 4-5 (C) onde se utilizou baixa concentração de íon ferroso e alta concentração de corante ocorreu grande influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, tanto para remoção de COT como para a degradação de cor. Ocorreu o mesmo para altas concentrações de íon ferroso e corante como pode ser visto na

Figura 4-5 (D). No caso de excesso de peróxido de hidrogênio pode provocar reações paralelas de radical hidroxila com o próprio peróxido de hidrogênio tendo efeito negativo no processo (GHALY et al., 2001; PRIMO et al., 2008).

Na Figura 4-6 observam-se os efeitos causados pela variação da concentração inicial do íon ferroso nos diferentes ensaios. Na Figura 4-6 (A) observa-se uma

#### Capítulo 4: Reator PTC com luz solar (PTC–Solar)

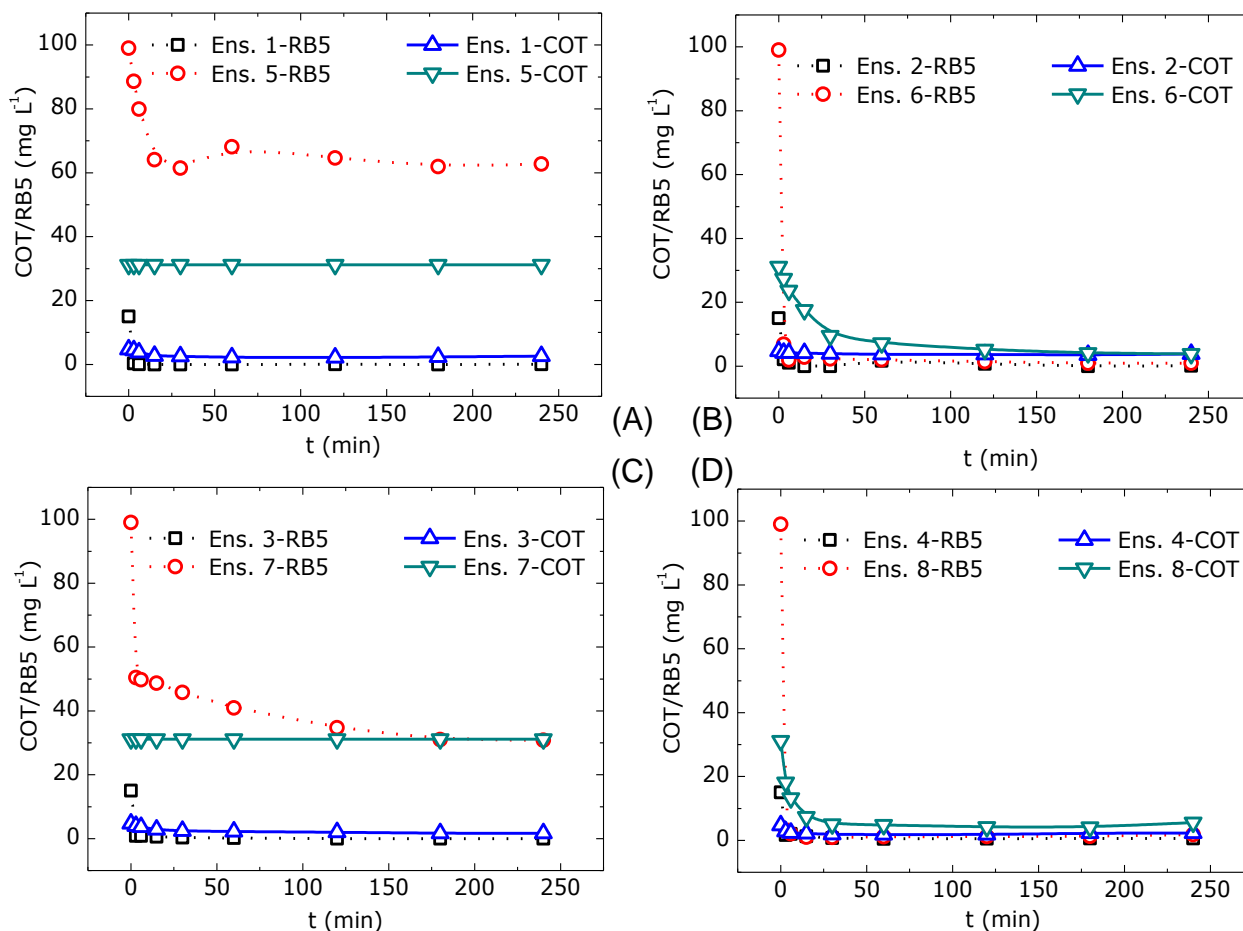
variação no final do processo para remoção de COT tendo o Ensaio 1 menor concentração inicial de íon ferroso. Observa-se grande interferência da concentração inicial de íon ferroso para os ensaios ilustrados na Figura 4-6 (B) na remoção de COT. Para baixa concentração inicial de peróxido de hidrogênio e alta de corante praticamente não ocorreu remoção de COT e ocorreu menor degradação de cor para a maior concentração inicial de íon ferroso como ilustra a Figura 4-6 (C).



**Figura 4-6** – Remoção de COT e degradação de cor (RB5) para análise de variação da concentração inicial de  $Fe^{2+}$  com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e Ens. 3 (117 mg L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (B) – Ens. 2 (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e Ens. 4 (117 mg L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (15 mg L<sup>-1</sup>). (C) – Ens. 5 (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e Ens. 7 (117 mg L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (24 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>). (D) – Ens. 6 (5,6 mg L<sup>-1</sup>) e Ens. 8 (117 mg L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350 mg L<sup>-1</sup>) e RB5 (99 mg L<sup>-1</sup>).

É visto na Figura 4-6 (D) que praticamente não há influência na remoção de COT, como também na degradação de cor, com o aumento da concentração inicial de íon ferroso. A concentração em excesso de íon ferroso pode ocasionar turbidez que impede a absorção de radiação UV provocando a recombinação de radicais hidroxilas com o ferro (TOKUMURA *et al.*, 2008; MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008).

É observado na Figura 4-7 o comportamento das curvas de remoção de COT e degradação de cor em função do tempo levando-se em consideração a variação de corante. Nesse caso para melhor visualização os gráficos foram plotados em  $\text{mg L}^{-1}$  de COT e RB5, pois as concentrações iniciais de corante são diferentes.



**Figura 4-7** – Remoção de COT e cor (RB5) para análise de variação da concentração inicial de corante<sup>(\*)</sup> com o reator PTC-S. (A) – Ens. 1 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 5 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). (B) – Ens. 2 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 6 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $350 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). (C) – Ens. 3 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 7 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $117 \text{ mg L}^{-1}$ ). (D) – Ens. 4 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Ens. 8 ( $99 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $350 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $117 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Na Figura 4-7 (A) observa-se que não houve remoção de COT para o Ensaio 5, sendo que para o Ensaio 1 tem-se  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$  de COT o que corresponde a uma remoção de 52% da concentração inicial de COT para este ensaio. Para o Ensaio 1 obteve-se degradação de toda cor, enquanto para o Ensaio 5 tem degradação de aproximadamente  $40 \text{ mg L}^{-1}$  do corante. Para os Ensaios 2 e 6 há praticamente a degradação de toda cor, como ilustra a Figura 4-7 (B), porém há baixa remoção de COT para o Ensaio 2 que possui baixa concentração inicial de corante. Já para o

Ensaio 6 ocorre grande remoção de COT, cerca de 87% o que corresponde a 27 mg.L<sup>-1</sup> de COT. Na Figura 4-7 (C) observa-se que não há conversão de COT na Figura 4-7 que possui alta concentração inicial de corante e para o Ensaio 3 há remoção de 3 mg L<sup>-1</sup> de COT o que corresponde a 65% da concentração inicial de COT. Na Figura 4-7 (D) observa-se uma grande degradação de cor, os Ensaio 4 e 8 correspondem a utilização de alta concentração inicial de peróxido de hidrogênio e íon ferroso. Obteve-se ainda uma redução de 2,9 mg L<sup>-1</sup> de COT para o Ensaio 4 que corresponde a 61% da concentração inicial e uma remoção de 27,1 mg L<sup>-1</sup> de COT para o Ensaio 8 que equivale a 87% da concentração inicial desse ensaio.

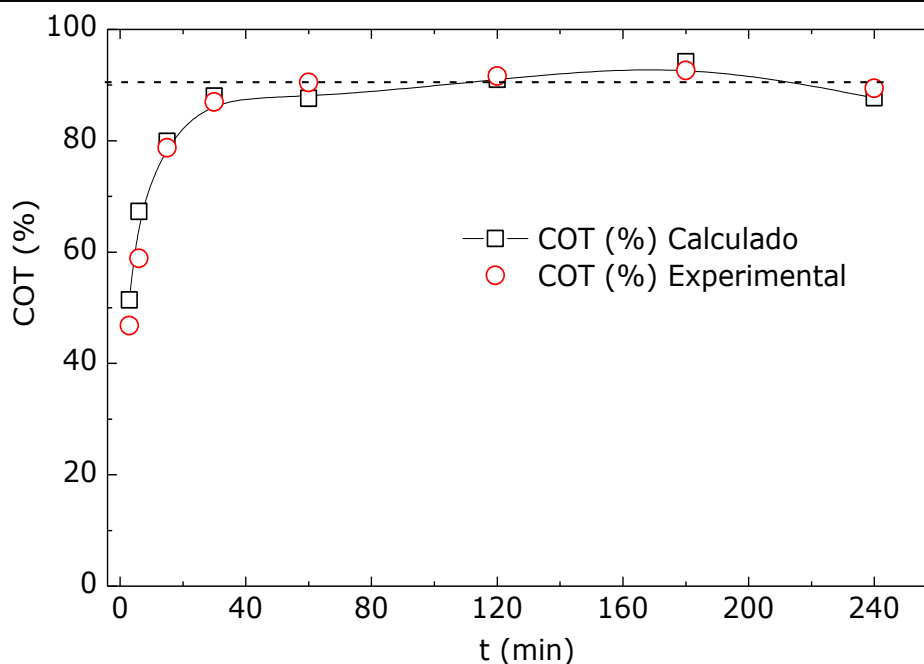
### 4.3 Otimização para o reator PTC–Solar

Para a otimização dos parâmetros estudados (concentrações iniciais de peróxidos de hidrogênio, íon ferroso e corante RB5) foi utilizado a função *desirability*, a mesma utilizada na otimização do reator PTC–Lâmpada. Na Tabela 4-3 temos os valores dos pontos ótimos obtidos a partir da função *desirability*. Obtendo uma proporção molar  $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$  igual a 113:17:1.

**Tabela 4-3** – Variáveis otimizadas com a função *desirability* para a conversão de COT no reator PTC–Solar.

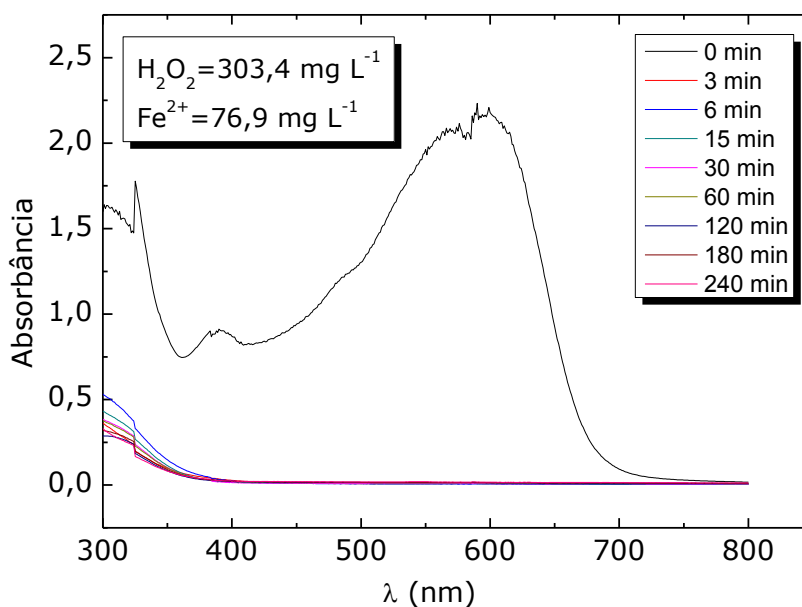
Reagente	mg L <sup>-1</sup> [mM] <sub>o</sub>
$H_2O_2$	303,4 [8,92] <sub>o</sub>
$Fe^{2+}$	76,9 [1,38] <sub>o</sub>
$C_{28}H_{11}O_{19}N_5S_6Na_4$	78,2 [0,079] <sub>o</sub>

Na Figura 4-8 são apresentadas as respostas do teste experimental com as concentrações iniciais dos reagentes da Tabela 4-3 e valores calculados com a função *desirability*. É observado que se obteve um excelente resultado na predição dos resultados e conversão de 92% em COT.



**Figura 4-8** – Gráfico dos pontos otimizados do reator PTC–Solar para remoção de COT.

Na Figura 4-4 é observada a degradação do corante RB5 nas condições otimizadas, sendo visto que ocorre total degradação do corante.



**Figura 4-9** – Degradação do corante RB5 nas condições otimizadas para o reator PTC solar.

#### 4.3.1 Modelagem com redes neurais artificiais (RNA)

Para a construção da RNA foi utilizada as redes Perceptron Multicamadas (MLP) sendo do tipo “Feedforward”, cujo processamento da informação se dá no sentido

progressivo, através das ligações sinápticas entre os neurônios das camadas adjacentes. Sendo muito utilizadas com o algoritmo de aprendizagem conhecido como “Backpropagation” para redes de múltiplas camadas. Na Figura 4-10 estão representados os principais elementos de uma “típica” Rede Neural “Feedforward” onde  $X_i$  representa as entradas,  $W_{ij}$  representa os pesos e  $f(U_j)$ , a função de ativação.

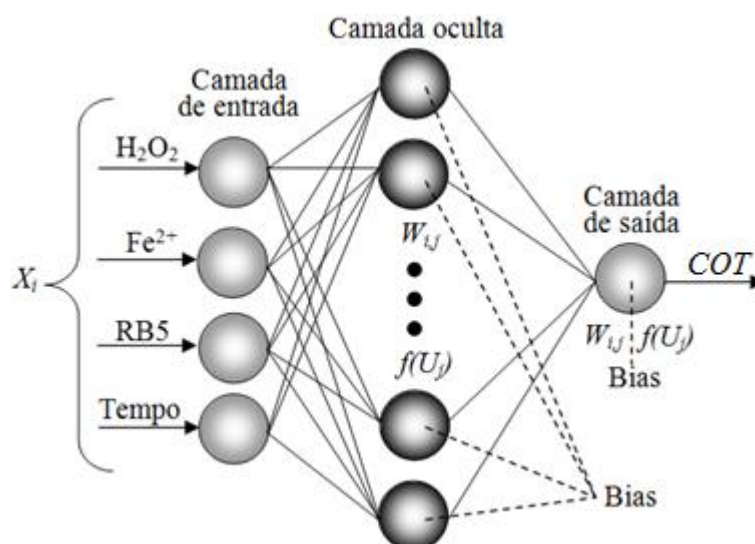


Figura 4-10 – Esquema da estrutura da rede neural artificial (RNA).

Para esse trabalho foi utilizado o programa computacional para a modelagem em RNA: MatLab 9.0. As condições ótimas de operação foram determinadas observando as curvas de máxima conversão de COT.

A variável alvo (variável de saída) foi a conversão de COT de acordo com a Equação 4-1.

$$\text{Conversão de COT} = 1 - \frac{COT}{COT_0} \quad 4-1$$

Sendo:

$COT$  – carbono orgânico total no decorrer do tempo

$COT_0$  – Carbono orgânico total inicial

As variáveis de entrada são o tempo em minutos e as concentrações iniciais de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  e RB5 em  $mg\ L^{-1}$ . O número de dados experimentais disponíveis para a modelagem foi igual a 153, pois foram 17 experimentos vezes 9 amostras por experimento. No método de amostragem foi optado pela escolha randômica dos dados

de treinamento (aprendizado), teste e validação, sendo 65% dos dados para o treinamento, 20% para o teste e 15% para a validação.

O tipo de RNA escolhida foi Perceptron Multi-Camadas (MLP), treinadas com o algoritmo backpropagation utilizando a função de ativação sigmoidal (Equação 4-2). Cada conexão da RNA de entrada e saída de dados é feita por fatores de pesos  $W_{ij}$  e bias  $B_j$ , o qual determina o efeito da variável de entrada  $i$  no neurônio  $j$ . Para cada variável de entrada  $X_i$  foi utilizada a função de ativação da Equação 4-2, utilizada tanto na camada oculta como na camada de saída, sendo  $U_j$  a combinação linear entre os dados de entrada e os fatores de pesos, somado com as bias relacionadas a cada neurônio (Equação 4-3).

$$f(U_j) = \frac{2}{1 + e^{-2 \cdot U_j}} - 1 \quad 4-2$$

$$U_j = \sum_i^n W_{ij} \cdot X_i + B_j \quad 4-3$$

Assim a atividade de cada neurônio é dada pela Equação 4-3 e a conversão de COT ( $1 - COT/COT_0$ ) é calculada utilizando-se a Equação 4-4, sendo que as saídas dos neurônios da camada oculta são as entradas para o cálculo do neurônio da camada de saída.

$$TOC = \frac{2}{1 + e^{-2 \cdot \sum_i^n W_{ij} \cdot X_i + B_j}} - 1 \quad 4-4$$

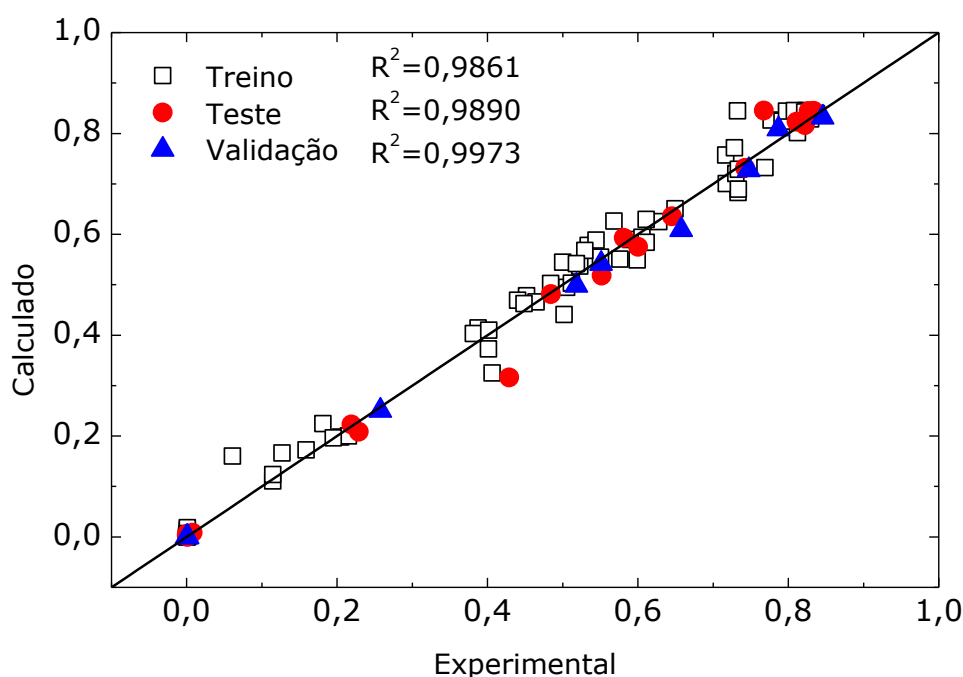
Na modelagem para o reator PTC-Solar foram utilizados 120 dados experimentais para treinamento (aprendizado), teste e validação. Outros 24 dados experimentais dos Ensaio 6, 8 e 10, não contidos nos dados utilizados na modelagem, foram testados posteriormente com o modelo para verificar a confiabilidade da RNA.

O modelo de RNA utilizado para o reator PTC-Solar foi testado com diferentes números de neurônios na camada oculta, obtendo-se melhor resultado com 8 neurônios. Os parâmetros encontrados no aprendizado da RNA para a função de ativação (Equação 4-2) para os pesos e Bias do modelo da RNA estão na Tabela 4-4.

**Tabela 4-4** – Parâmetros de ajustamento da RNA para os dados experimentais do reator PTC-Solar.

W1						W2	
Neurônio	Variáveis				Bias	Neurônio	Peso
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	RB5	Tempo			
1	0,85093	0,768416	-2,29388	2,524692	0,884487	1	1,768720
2	1,235522	1,080531	-0,54769	1,915883	2,021955	2	0,363941
3	0,645493	1,655773	1,861523	0,160366	-0,98849	3	0,492960
4	-2,09674	2,676559	2,582063	1,903703	0,462986	4	1,323360
5	-1,23414	-0,31095	-1,96524	1,856790	-0,13527	5	1,154288
6	2,535642	-4,52413	-0,34767	3,818183	2,129309	6	1,625479
7	2,872905	-0,38340	0,23973	-0,17403	3,258149	7	1,371694
8	0,764919	1,628509	-0,18459	-1,48186	1,727851	8	3,067529
						Bias	-3,40539

Na Figura 4-11 têm-se o gráfico de paridade dos dados de conversão de COT experimental com os dados calculados através dos parâmetros da Tabela 3 e a função de ativação sigmoidal utilizada tanto na camada oculta como na camada de saída do modelo da RNA. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para o aprendizado, o teste e a validação são maiores que 0,986, sendo considerado um bom resultado para o processo oxidativo avançado.



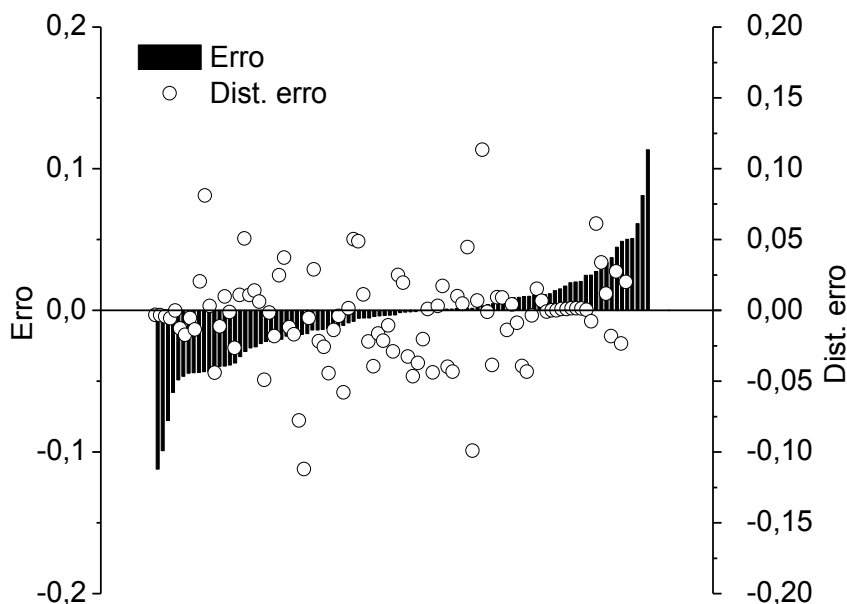
**Figura 4-11** – Gráfico de paridade dos valores experimentais com os valores calculados da RNA ajustada para os dados do reator PTC-Solar.

A distribuição dos resíduos ( $err$ ) são as diferenças entre os valores observados e os valores correspondentes que estão previstos pelo modelo (RNA) calculados com a Equação 4-5 e, assim, representam a variação que não é explicada pelo modelo.

$$err_m = Exp_m - Calc_m$$

4-5

Na Figura 4-12 está ilustrada a distribuição residual, utilizando a Equação 4, onde o resíduo matem-se praticamente entre -0,1 e 0,1, sendo observado também uma boa distribuição do erro.



**Figura 4-12** – Distribuição dos resíduos em relação aos ensaios experimentais (o) e dos resíduos ordenados (■) para o reator PTC-Solar.

Na Tabela 4-5 é observada a relativa relevância de cada variável envolvida no processo de conversão do COT no reator PTC-Solar, obtidas a partir da relação entre os pesos com a Equação 4-6 (ALEBOYEH *et al.*, 2007)

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left( \left( |W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}| \right) \cdot |W_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left( \left( |W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}| \right) \cdot |W_{mn}^{ho}| \right) \right\}} \quad 4-6$$

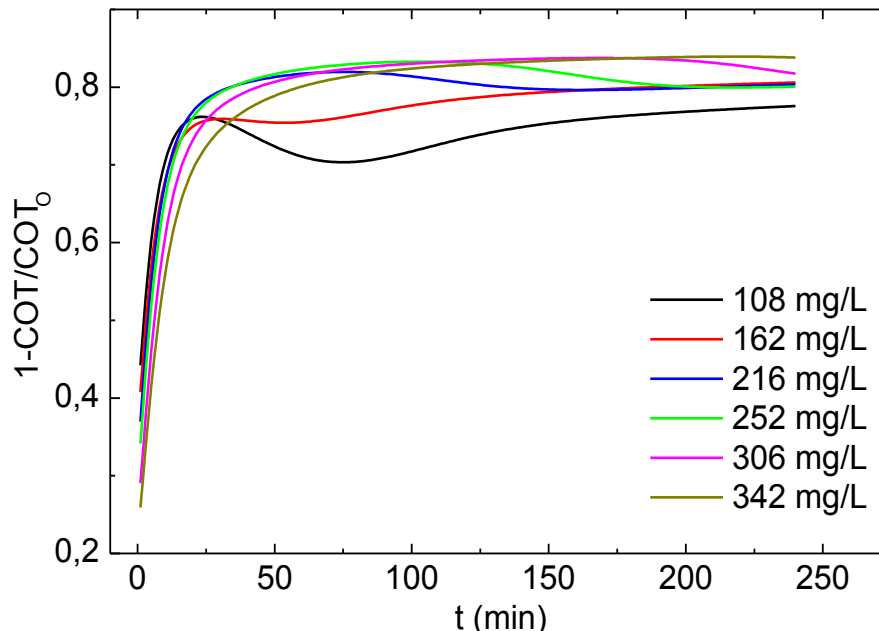
Sendo  $I_j$  a relativa importância da  $j$ -ésima variável de entrada na variável de saída,  $N_i$  e  $N_h$  são os números de variáveis de entrada e neurônios escondidos, respectivamente,  $W$  são os pesos de conexão, os sobrescritos ' $i$ ', ' $h$ ' e ' $o$ ' referem-se às camadas de entrada, escondida e de saída respectivamente, e os subscritos ' $k$ ', ' $m$ ' e ' $n$ ' referem-se aos neurônios de entrada, escondidos e de saída respectivamente.

**Tabela 4-5** – Importância relativa das variáveis de entrada para remoção de COT com o reator PTC-Solar

Variáveis de entrada	Relevância (%)
Tempo	29,25
Concentração inicial $\text{H}_2\text{O}_2$	26,73
Concentração inicial de $\text{Fe}^{2+}$	26,51
Concentração inicial de RB5	17,51

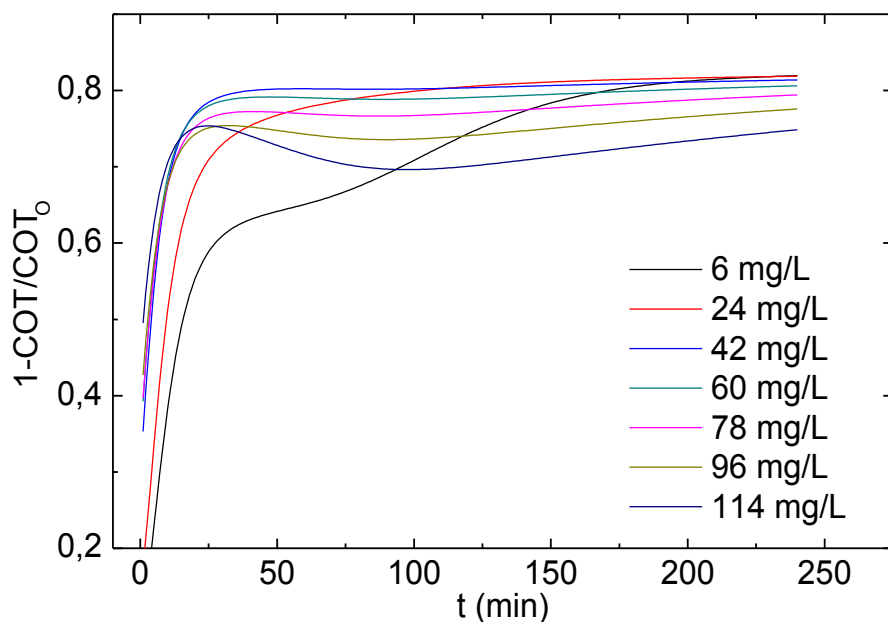
Observa-se que o tempo possui maior influência na conversão de COT. As concentrações iniciais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio possuem praticamente a mesma influência, tendo à concentração de corante RB5 a menor influência no processo.

A otimização do processo foto-Fenton para a conversão de COT com efluente sintético de corante RB5 foi feito variando-se a concentração inicial de cada variável, uma por vez em função do tempo, no modelo de RNA, mantendo as outras duas variáveis fixas no ponto central do planejamento experimental. É observado na Figura 4-13 que no intervalo de concentração inicial de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de 216 – 306  $\text{mg L}^{-1}$  tem-se a maior conversão de COT.



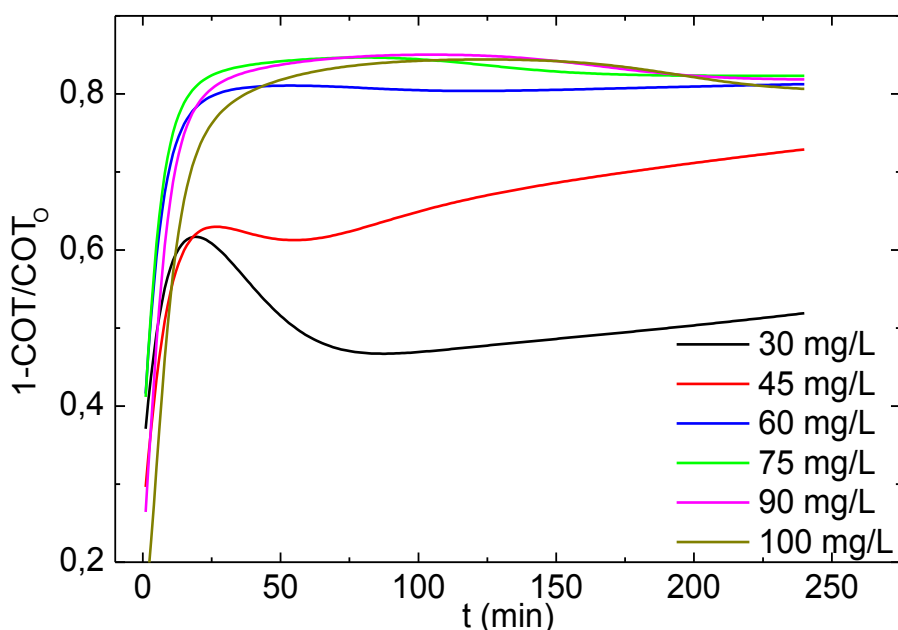
**Figura 4-13** – Gráfico de otimização para a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o reator PTC-Solar.

Variando-se a concentração inicial de íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ao passo de 18  $\text{mg L}^{-1}$  é observada a máxima conversão de COT no intervalo de concentração igual a 42 – 60  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 4-14).



**Figura 4-14** – Gráfico de otimização para a concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  com o reator PTC-Solar.

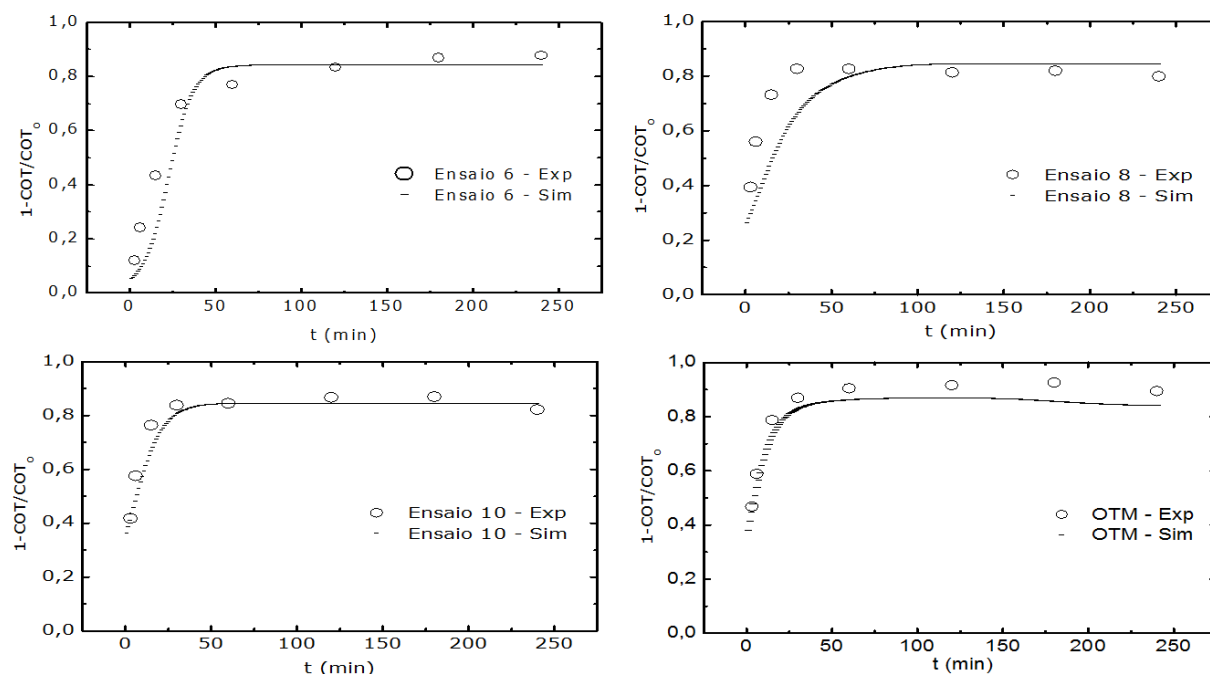
Para a variação de concentração inicial de corante ilustrado na Figura 4-15 é obtida a maior conversão de COT no intervalo de concentração inicial de RB5 igual a 75-90  $\text{mg L}^{-1}$ .



**Figura 4-15** – Gráfico de otimização para a concentração inicial de RB5 com o reator PTC-Solar.

Então para os parâmetros estudados chegou-se as condições otimizadas com o modelo de RNA iguais a 216 – 306  $\text{mg L}^{-1}$  para o peróxido de hidrogênio, 42 – 60  $\text{mg L}^{-1}$  para íon ferroso e 75-90  $\text{mg L}^{-1}$  para o corante RB5. Na Figura 4-16 foram plotados os dados experimentais no ponto ótimo (OTM), encontrado com o modelo de RNA e os Ensaios 6, 8, 10 em comparação aos valores simulados com o modelo da RNA, sendo

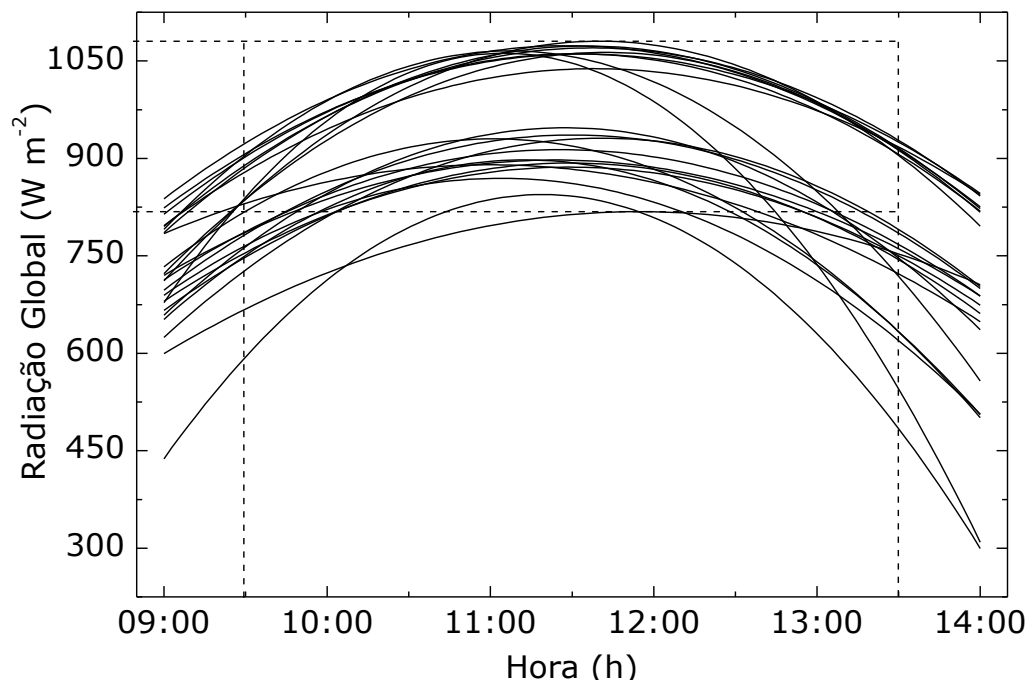
que esses ensaios não estão contidos no grupo de dados utilizados na construção da RNA, porém dentro do intervalo estudado, confirmando que o modelo da RNA reproduz efetivamente os resultados experimentais.



**Figura 4-16** – Comparação entre os valores experimentais (° Exp) e simulados pela RNA (- Sim) dos Ensaios 6, 8, 10 e otimizado (OTM) para remoção de COT no reator PTC–Solar.

No teste experimental, feito na condição ótima encontrado com o modelo de RNA das concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e RB5, foi obtida uma conversão máxima de COT igual a 90% no tempo de 90 minutos, estando de acordo com a previsão do modelo.

Na Figura 4-17 observa-se a radiação global para todos os experimentos realizados no período de 09h30min e 13h30min no horário local. O pico máximo de radiação global variou entre 815 e 1080  $\text{W m}^{-2}$ . Disponibilizando em média de energia solar, por metro quadrado de 3,6 KWh.



**Figura 4-17** – Radiação global durante a realização dos experimentos com o reator PTC–Solar.

## CAPÍTULO 5

### 5. Tratamento de corante *Reactive Black 5* por processo foto-Fenton aplicado em reator anular

#### 5.1 Materiais e metodologia para reator anular

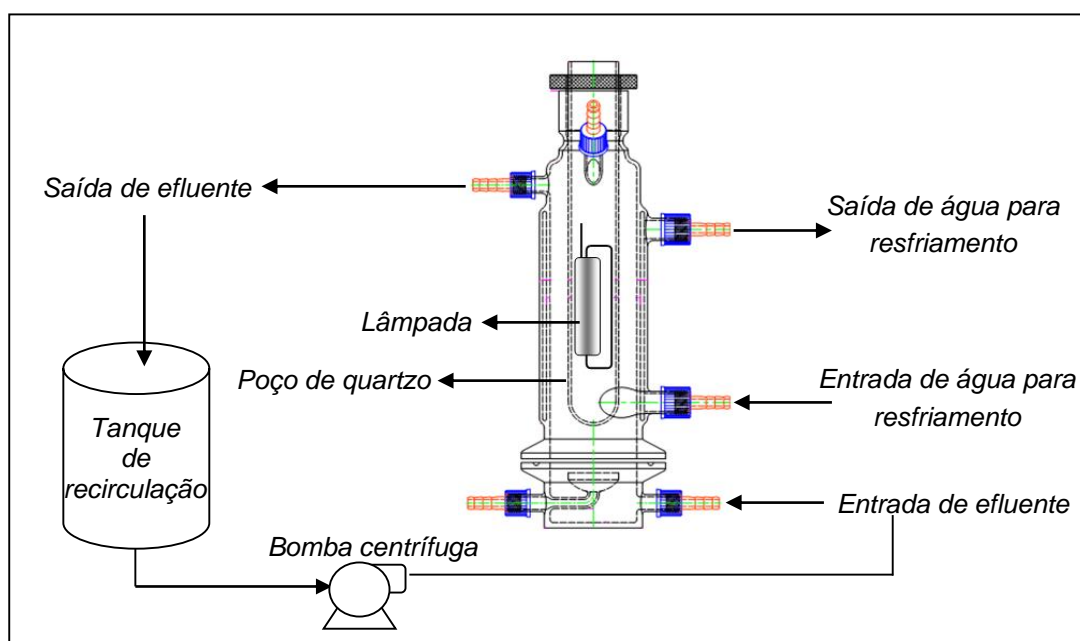
Para os ensaios foram utilizados sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) como fonte de íons ferroso, peróxido de hidrogênio para formação de radicais hidroxila e corante remazol preto B 133% da DyStar para preparação do efluente sintético em concentração igual a 25 mg L<sup>-1</sup>. O pH foi controlado entre 2,5 – 3,0 com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e hidróxido de sódio (NaOH) quando necessário e a temperatura acompanhada com o termopar. Foi utilizado a lâmpada de média pressão de 80W. Para tratamento das amostras foi preparada uma solução inibidora com concentração de 0,1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e NaOH para que a reação fosse cessada nas amostras e ocorresse precipitação do ferro e remoção através de filtração com membrana Millipore 0,45µm. Foi utilizado a lâmpada de média pressão de 80W. As amostras foram retiradas nos seguintes tempos: 0, 1, 3, 6, 15, 30, 60, 90 min.

Para otimização das condições operacionais foi realizado um planejamento experimental fatorial de 2<sup>2</sup> com delineamento composto central rotacional (DCCR). Na Tabela 5-1 é observado os ensaios que foram realizados para o planejamento DCCR utilizando o reator anular.

**Tabela 5-1**– Planejamento experimental 2<sup>2</sup> para reator anular.

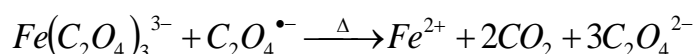
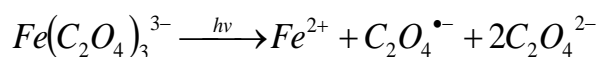
Ensaio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
1	56,1 (-1)	14,5 (-1)
2	202,3 (1)	14,5 (-1)
3	56,1 (-1)	55,85 (1)
4	202,3 (1)	55,85 (1)
5	25,8 (-1,41)	35,17 (0)
6	232,6 (1,41)	35,17 (0)
7	129,2 (0)	5,9 (-1,41)
8	129,2 (0)	64,4 (1,41)
9	129,2 (0)	35,17 (0)
10	129,2 (0)	35,17 (0)
11	129,2 (0)	35,17 (0)

Na Figura 5-1 mostra o esquema de tratamento do corante RB5 utilizando reator anular com volume útil de 530 mL. O reator anular possui um poço de quartzo onde foi alocada a lâmpada. O sistema foi mantido a temperatura ambiente constante através de resfriamento através de circulação água refrigerada na camisa do reator. O sistema possui ainda um tanque de recirculação o qual permitiu utilizar 2 litros de efluente contaminado com corante RB5 para tratamento.



**Figura 5-1** – Esquema do sistema de tratamento do corante RB5 com reator anular.

Foi realizado o estudo actinométrico que consiste em um processo químico que permite medir a intensidade de radiações, seguindo a metodologia do *handbook of photochemistry* (Montalti *et al.*, 2006). Nessa metodologia é utilizado o ferrioxalato de potássio como substância fotossensível na prática de actinometria por UV e luz visível até 500 nm. Sob a excitação da luz o ferrioxalato de potássio decompõe-se de acordo com as seguintes equações:



A quantidade de íon ferroso formado durante o período de irradiação é monitorado através da coloração devido à conversão do mesmo em complexo (Fe<sup>2+</sup>-Fenantrolina), o pico de comprimento de onda se dá em 510nm. O íon ferrioxalato é

reduzido apresentando um rendimento quântico de 1,26 moles de Fe<sup>2+</sup> por Einstein para comprimento de onda inferior a 436nm.

Os moles de fótons absorvidos pela solução irradiada por unidade de tempo ( $Nh\nu/t$ ) é:

$$Nh\nu/t = \frac{\text{moles de Fe}^{2+}}{\Phi_{\lambda} \times t \times F} \text{ Einsteins}^{-1}$$

Sendo 1 Einstein = 1 mol de fótons =  $6,02 \times 10^{23}$  fótons, então

$$Nh\nu/t = \frac{\text{moles de Fe}^{2+}}{\Phi_{\lambda} \times t \times F} 6,02 \times 10^{23} \text{ fótons} \times \text{s}^{-1} \left( \text{fótons s}^{-1} \right)$$

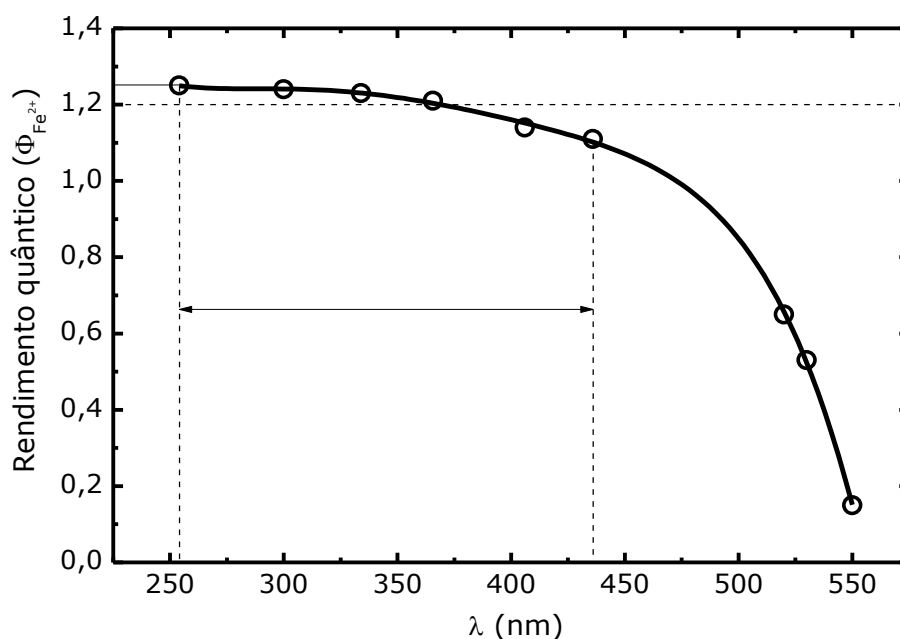
$\Phi_{\lambda}$  – rendimento quântico de produção de íons ferroso (valor igual a 1,2)

$t$  – tempo de irradiação

$F$  – fração média de luz absorvida pela solução de ferrioxalato

A fração média de luz absorvida pela solução de ferrioxalato (F) é importante quando a irradiação é realizada na região visível, onde a solução actinométrica não absorve toda a luz incidente.

Na Figura 5-2 é observado o rendimento quântico de produção de íons ferroso do ferrioxalato de potássio como uma função do comprimento de onda de excitação.

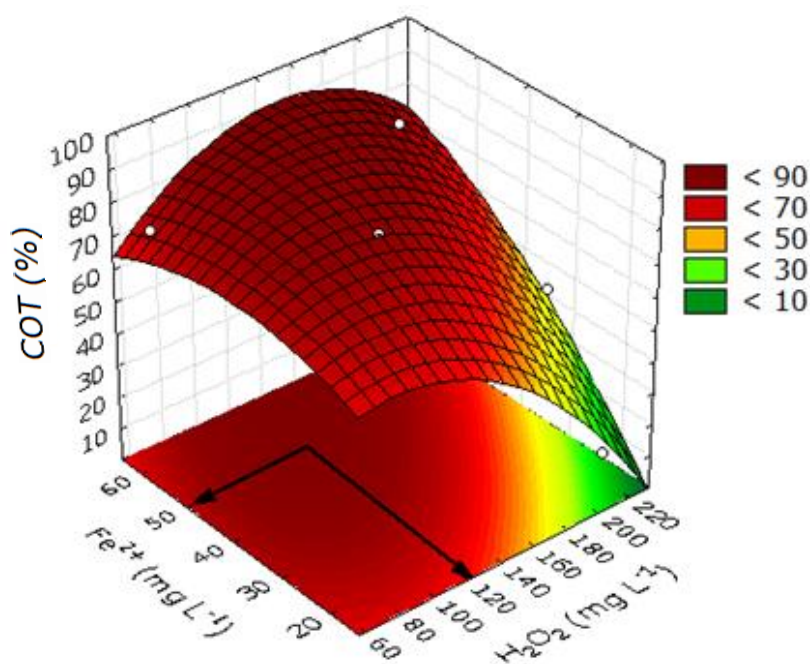


**Figura 5-2** – Rendimento quântico de produção de íons ferroso do ferrioxalato de potássio como uma função do comprimento de onda de excitação (modificado handbook of photochemistry -Montalti *et al.*, 2006).

Para realização do ensaio de actinometria foi preparada uma solução de: 0,012M de ferrioxalato: 6g de ferrioxalato de potássio em 1 litro de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M. Fenantrolina protegida 0,1 %: 225g de acetato de sódio trihidratado (CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O), 1g de fenantrolina em 1 litro de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Ambas as soluções podem ser guardadas por 1 ano em frascos escuros em armário fechado. Enquanto a fenantrolina pode ser armazenado em locais claros por longos períodos, pois os produtos de fotodecomposição inibem o desenvolvimento de cor.

## 5.2 Resultados e discussões

Na Figura 5-3 pode ser observada a superfície de resposta para conversão de COT igual a  $(1 - TOC/TOC_o) \times 100$ . A conversão de COT está em função das concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>. A condição otimizada foi encontrada nas concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> iguais a 120 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, através da Figura 5-3. Assim a proporção molar nas condições otimizadas  $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$  foi igual a 140:36:1 com 82,0% de conversão de COT em 90 minutos de reação.



**Figura 5-3** – Superfície de resposta para conversão de COT em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> utilizando técnica foto-Fenton em reator anular.

Na Tabela 5-2 pode ser observada a análise de variância do modelo quadrático para o planejamento experimental da Tabela 5-1.

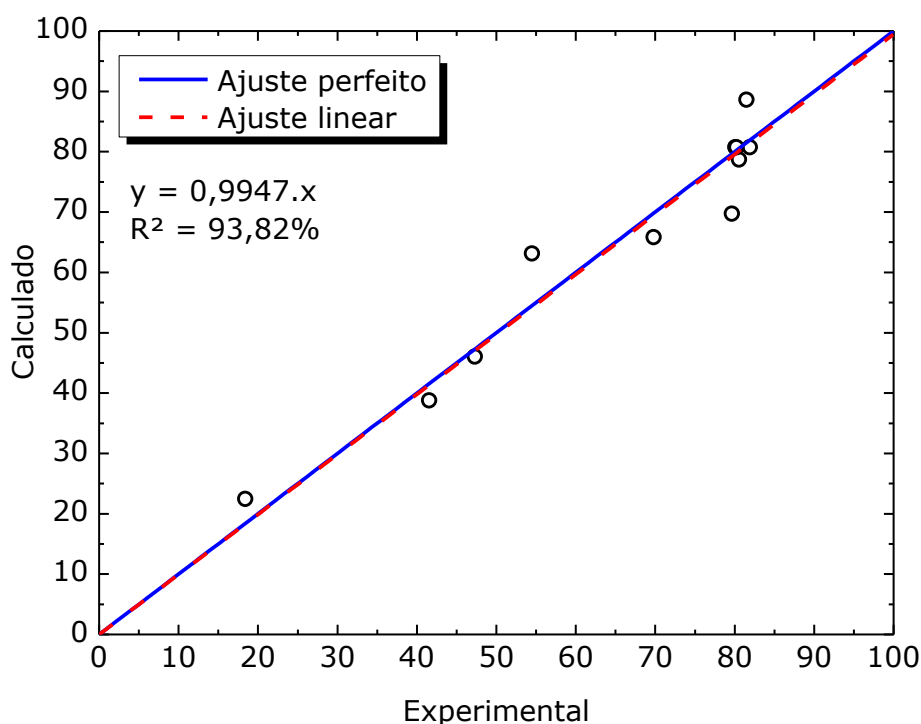
**Tabela 5-2** – Análise de variância para planejamento 2<sup>2</sup> para o reator anular.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	4371,57	5	4371,57
Resíduos	271,50	5	54,30
Falta de ajuste	269,41	3	89,80
Erro puro	2,10	2	1,05
Total	4643,08	10	
% Variação explicada: 94,15%			
% Máxima de variação explicada: 99,95%			

O modelo matemático que representa a superfície de resposta da Figura 5-3 pode ser visto na Equação 5-1. Sendo X e Y a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> respectivamente em mg L<sup>-1</sup>. A Equação 5-1 possui variável explicada (R<sup>2</sup>) igual a 94,15%. A razão da média quadrática devido à regressão e a média quadrática do resíduo é igual a 80,50, o qual é muito maior que F<sub>1,5</sub> = 6,61 (no nível de 95% de confiança) mostrando que a equação é significativa.

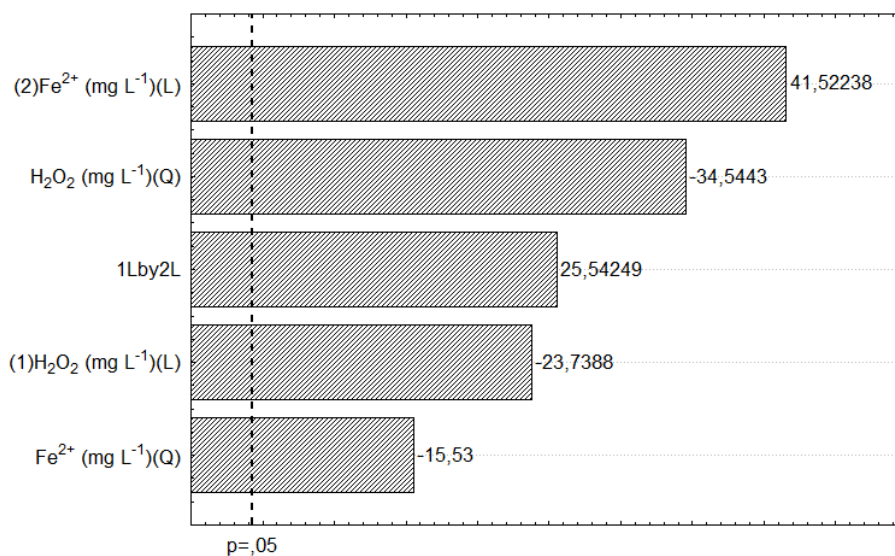
$$COT(\%) = 43,8244(\pm 2,3998) + 0,2978(\pm 0,0245).X - 0,0028(\pm 0,00008).X^2 + 0,7099(\pm 0,0851).Y - 0,0156(\pm 0,0010).Y^2 + 0,0086(\pm 0,0003).X.Y \quad 5-1$$

Na Figura 5-4 é observado o gráfico de paridade que compara os dados experimentais com os dados calculados. É visto a linha de ajuste perfeito e a linha de ajuste linear ( $y = a \times x + b$ ) com variável explicada igual a 93,82%.



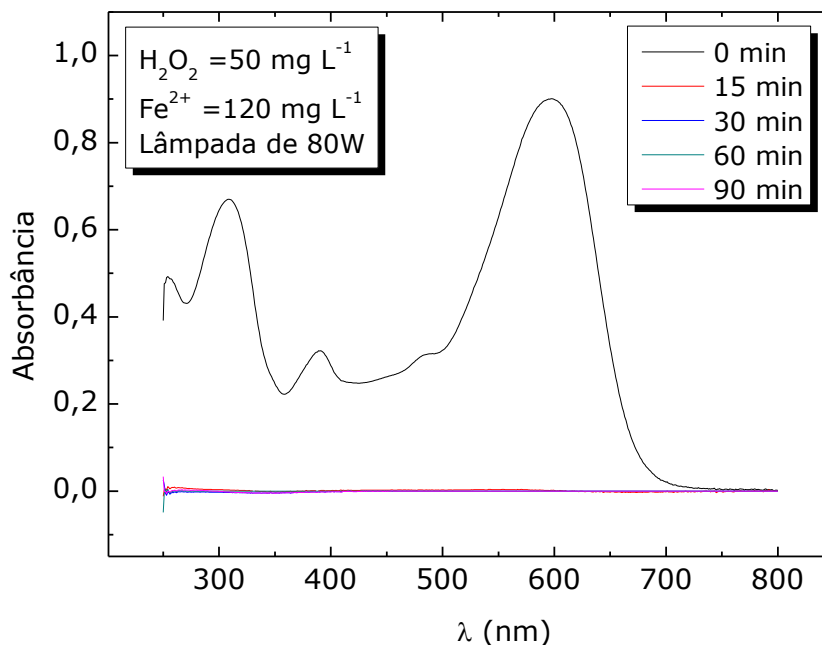
**Figura 5-4** – Gráfico de comparação entre os valores simulado e experimental de conversão de COT no reator anular.

Na Figura 5-5 é observado o diagrama de Pareto que indica os efeitos das variáveis estudadas sobre o sistema. Pode ser visto que todas as variáveis possuem efeitos significativos, tanto linearmente como quadraticamente.



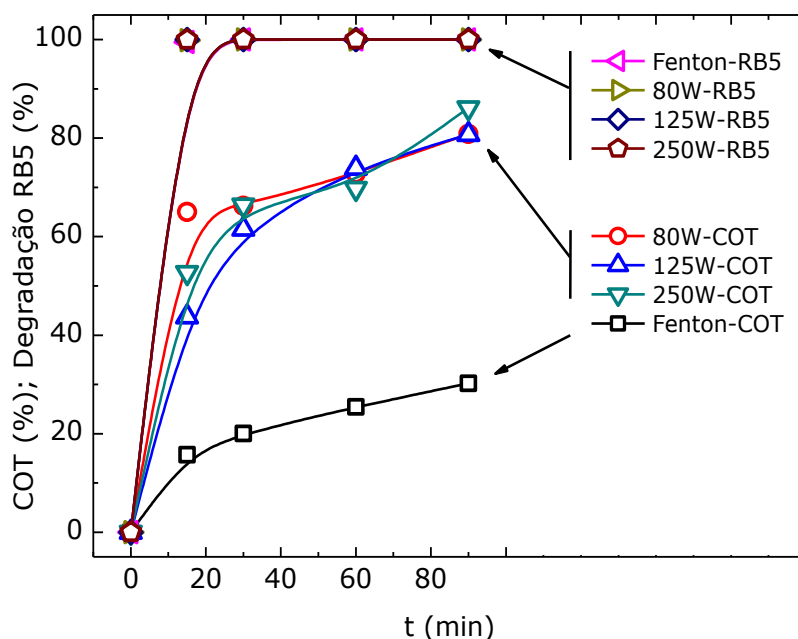
**Figura 5-5** – Diagrama de Pareto para o reator anular.

Na Figura 5-6 é observada a degradação do corante RB5 nas condições otimizadas de operação do reator anular.



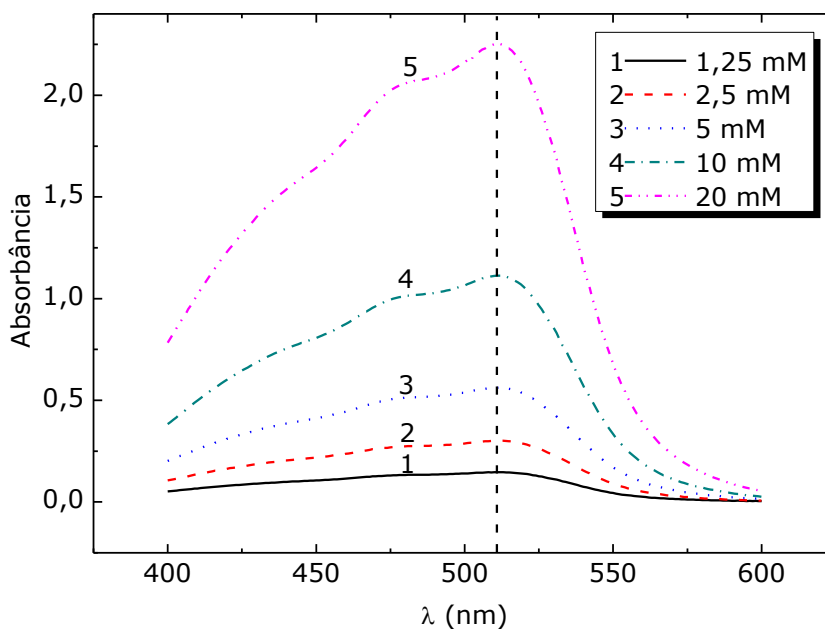
**Figura 5-6** – Degradação do corante RB5 nas condições otimizadas de operação do reator anular.

Pode ser observado na Figura 5-7 os resultados para conversão de COT e degradação de RB5 nas condições ótimas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> testado na ausência de luz (Fenton) e utilizando lâmpadas de média pressão de 80W, 125W e 250W. Foi visto que o aumento da potência da lâmpada não possui influência significativa no processo. Já a adição de luz no sistema possui uma grande contribuição na conversão de COT, passando de 30% para 84% de conversão de COT.



**Figura 5-7** – Conversão de COT e degradação de RB5 nas condições ótimas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> testado na ausência de luz (Fenton) e utilizando lâmpadas de média pressão de 80W, 125W e 250W.

Para o estudo de actinometria foi feita leitura espectrofotométrica em diferentes concentrações de Fe<sup>2+</sup> no intervalo de comprimento de onda 400-600 nm observando o pico de 510 nm que é característico do complexo Fe<sup>2+</sup>-Fenantrolina como pode ser visto na Figura 5-8.

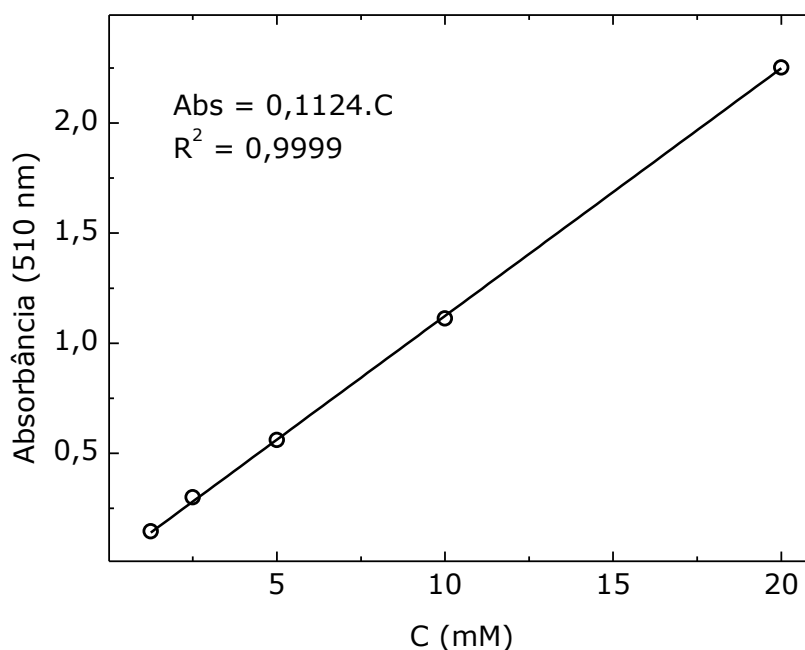


**Figura 5-8** – Absorbância em diferentes concentrações de ferro (II).

Para relacionar a absorbância com a concentração de Fe<sup>2+</sup> foi feita uma curva de concentração no pico de absorção de comprimento de onda de 510 nm como

observado na Figura 5-9. A equação que correlaciona a absorbância (Abs) e a concentração de Fe<sup>2+</sup> em mM (C) é  $Abs = 0,1124.C$ , com variável explicada igual 0,999.

Na Figura 5-10 pode ser observada a curva de concentração de formação Fe<sup>2+</sup> presente na solução actinométrica em função do tempo de exposição a luz. A equação de ajuste linear obtida através de regressão foi  $[Fe^{2+}] = 1,0411 \times 10^{-5}.t - 0,00145$ , com variável explicada igual a 0,9882. A derivada dessa equação é  $d[Fe^{2+}]/dt = 1,0411 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sendo o volume utilizado no ensaio igual a 1 litro foi obtido uma taxa de  $1,0411 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ . Assim a taxa de fótons ( $Nhv/t = ([Fe^{2+}]/t) \cdot 1/\Phi_{\lambda} \cdot 6,02 \times 10^{23}$ , sendo  $\Phi_{\lambda} = 1,2$ ) igual a  $5,2228 \times 10^{18} \text{ fótons s}^{-1}$ .

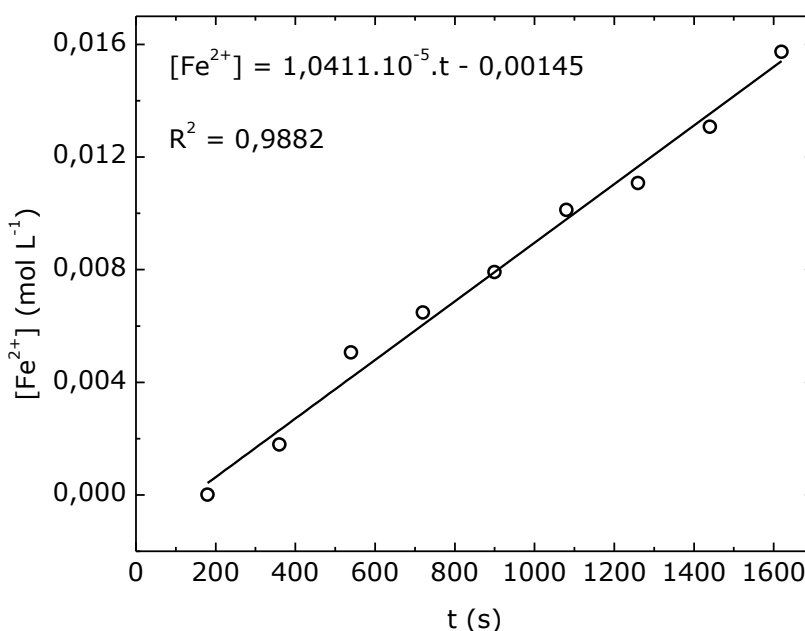


**Figura 5-9** – Curva de concentração que relaciona a absorbância com a concentração de Fe<sup>2+</sup>.

A potência efetiva da lâmpada foi calculada com a equação  $h.c.(Nhv/t)/\lambda$ , sendo  $h$  a constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ),  $c$  a velocidade da luz no vácuo ( $299792458 \text{ m s}^{-1}$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda e  $Nhv/t$  os moles de fótons absorvidos pela solução irradiada por unidade de tempo. Assim foi obtida uma potência efetiva igual a 3,0 W. Pode ser observado que a potência efetiva é muito menor do que a potência da lâmpada de 80W, isso pode ocorrer devido a energia dissipada no meio entre outras perdas. Em Telemaco (2008) foram realizados ensaios de actinometria em reator anular com volume útil de 500 mL com volume total de 1 litro com agitação, foi obtido  $Nhv/t$  de  $2,49194 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$ ,  $3,69124 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$ ,  $4,12674 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$  e

$4,49883 \times 10^{19}$  fótons s<sup>-1</sup> para as potências de lâmpadas iguais a 80W, 125W, 250W e 400W respectivamente e potências efetivas iguais a 14W, 20,7W, 23,1W e 25,2W respectivamente.

Estudo actinométrico realizado por Mota (2010) com o reator PTC com lâmpada de luz negra, utilizado também nesse trabalho, foi obtido um fluxo de fótons de  $4,5 \times 10^{18}$  fótons s<sup>-1</sup>. Nesse experimento foi utilizada apenas uma das calhas com uma lâmpada de luz negra de potência igual a 40W e através do ensaio de actinometria foi observado uma potência útil de 2,6W.



**Figura 5-10** – Formação de Fe<sup>2+</sup> presente na solução actinométrica em função do tempo de exposição a luz.

Pode ser observado que potência efetiva da lâmpada, que é em função do fluxo de fótons no reator varia com o tipo de lâmpada e de reator. O *design* do reator, juntamente com a fluidodinâmica envolvida no sistema, pare ser fator crucial no desempenho do aproveitamento da luz no processo oxidativo avançado.

## CAPÍTULO 6

---

### 6. Tratamento de corante *Reactive Black 5* utilizando Fotocatálise (ar/TiO<sub>2</sub>/UV)

Os experimentos com o fotocatalisador foi realizados com o TiO<sub>2</sub> em suspensão. Duas formas fotocatalíticas foram testadas: a comercial TiO<sub>2</sub> (P-25 Degussa) e a forma nanoestruturada do TiO<sub>2</sub> (P-25 Degussa).

#### 6.1 TiO<sub>2</sub> em suspensão

##### 6.1.1 Materiais e reagentes

Para realização dos testes foram utilizados corante reativo preto B 133% (Reactive Black 5 - RB5), cedido pela DyStar; ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); Hidróxido de sódio (NaOH); Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) Degussa P-25; Membrana filtrante Millipore 0,45µm de 47mm; 2 lâmpadas de luz negra de 20 W; 5 reatores (batelada) de 50ml; Compressor de ar com 2 saídas (SC-7500) de 3,5 Watts; bomba de vácuo; espectrofotômetro Biochrom da série Libra S12; mesa de agitação magnética.

##### 6.1.2 Metodologia

Foi aplicado um planejamento experimental com delineamento composto central rotacional (DCCR) 2<sup>3</sup>, tendo como variáveis independentes o pH, a concentração de TiO<sub>2</sub> e a concentração do corante, conforme mostrado na Tabela 6-1.

Utilizou-se como efluente sintético uma solução de corante reativo preto B133% (RB5), usado na indústria têxtil. A relação entre a concentração de corante e a absorbância no comprimento de onda 595nm (Equação 6-1) foi utilizada para determinar a concentração do RB5 durante o experimento.

$$C(mM) = Abs(595nm)/34,14 \quad 6-1$$

Sendo  $C(mM)$  a concentração de RB5 em mM e  $Abs(595nm)$ , a intensidade de absorbância no comprimento de onda de 595nm. Para o cálculo da degradação de cor foi utilizado a Equação 6-2.

$$D = (1 - C/C_0) \cdot 100 (\%)$$

6-2

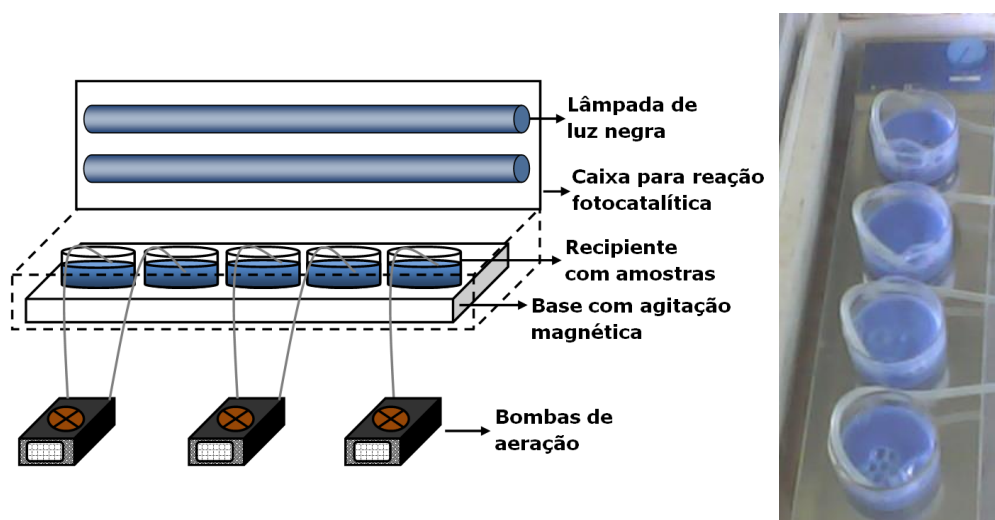
Sendo  $D$  o percentual de degradação do corante RB5,  $C$  a concentração do RB5 ao longo do tempo de reação e  $C_0$  a concentração inicial de RB5.

**Tabela 6-1** – Níveis do planejamento experimental DCCR.

Ensaio	pH	TiO <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	RB5 (mg L <sup>-1</sup> )
1	3,0 (-1)	0,5 (-1)	20 (-1)
2	3,0 (-1)	0,5 (-1)	100 (1)
3	3,0 (-1)	2,5 (1)	20 (-1)
4	3,0 (-1)	2,5 (1)	100 (1)
5	11 (1)	0,5 (-1)	20 (-1)
6	11 (1)	0,5 (-1)	100 (1)
7	11 (1)	2,5 (1)	20 (-1)
8	11 (1)	2,5 (1)	100 (1)
9	4,6 (-0,59)	1,5 (0)	60 (0)
10	9,4 (0,59)	1,5 (0)	60 (0)
11	7 (0)	0,9 (-0,59)	60 (0)
12	7 (0)	2,1 (0,59)	60 (0)
13	7 (0)	1,5 (0)	36,4 (-0,59)
14	7 (0)	1,5 (0)	83,6 (0,59)
15	7 (0)	1,5 (0)	60 (0)
16	7 (0)	1,5 (0)	60 (0)
17	7 (0)	1,5 (0)	60 (0)

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) Degussa P-25 foi utilizado como catalisador, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste de pH. Foi utilizado também uma caixa contendo 2 lâmpadas de luz negra de 20W cada lâmpada, como ilustrado na Figura 6-1. Foram usados compressores de ar para aeração do sistema por borbulhamento e 5 reatores de 50ml cada um, com solução sintética de corante e catalisador em suspensão.

O tempo de coleta para cada amostra foi de 2, 5, 15, 30 e 60 min. Após a coleta foi utilizada a membrana filtrante Millipore 0,45 µm de 47 mm para filtração a vácuo da solução teste para remoção do catalisador em suspensão e coleta do efluente tratado para análise. A aeração do sistema por borbulhamento foi feito com compressores de ar em 5 reatores de 50 ml cada contendo solução sintética de corante RB5 e catalisador TiO<sub>2</sub> em suspensão, como ilustra Figura 6-1.

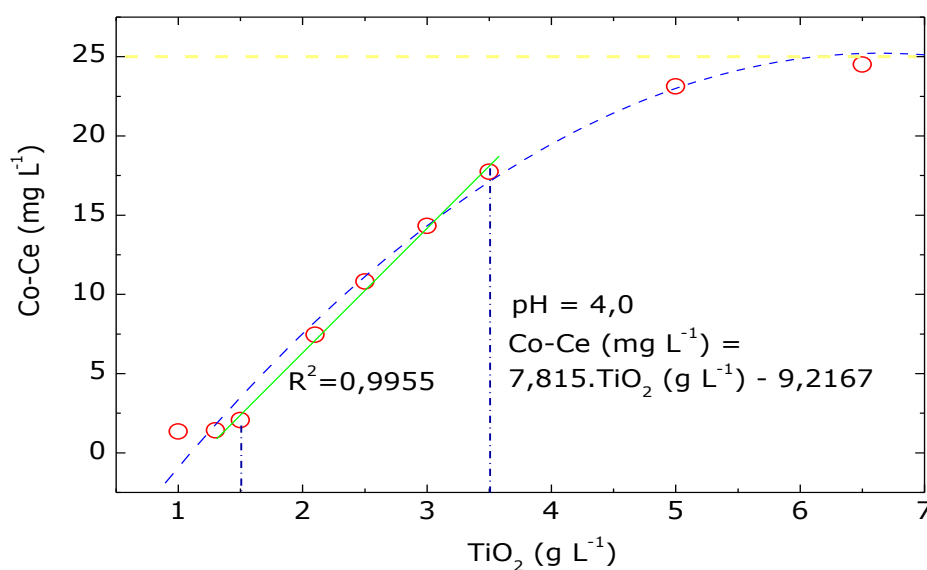


**Figura 6-1** – Caixa de teste fotocatalítico no modo aberta.

O tempo de coleta para cada amostra foi de 2, 5, 15, 30, 60 minutos. Após a coleta foi utilizado a membrana filtrante Millipore 0,45  $\mu\text{m}$  de 47mm para filtração a vácuo da solução teste para remoção do catalisador em suspensão.

### 6.1.3 Resultados e Discussão

Na Figura 6-2 observam-se os resultados de adsorção de corante ( $C_o - C_e$ ) em função da concentração de dióxido de titânio. Tendo a adsorção de corante, praticamente, um comportamento linear entre as concentrações de 1,5 e 3,5  $\text{g L}^{-1}$  de dióxido de titânio.



**Figura 6-2** – Adsorção de RB5 em função da concentração de catalisador.

No intervalo 1,5 – 3,5 g L<sup>-1</sup> obtêm-se a Equação 6-3 de adsorção, com a variável explicada (R<sup>2</sup>) de 99,55%.

$$C_o - C_e (mg L^{-1}) = 7,815.TiO_2(g L^{-1}) - 9,2167 \quad 6-3$$

Sendo:

C<sub>o</sub> – Concentração inicial de RB5 (25 mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub> – Concentração de equilíbrio

TiO<sub>2</sub>(g L<sup>-1</sup>) – Concentração do catalisador em g L<sup>-1</sup>

C<sub>o</sub> – C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>) – Adsorção de RB5 pelo catalisador em mg.L<sup>-1</sup>.

A concentração de equilíbrio (C<sub>e</sub>) foi observado quando a concentração de corante no sistema permanece constante, isso ocorreu com tempo máximo de 5 minutos. É observado ainda na Figura 6-2 que não há tendência de aglomeração do catalisador, pois não ocorre queda na adsorção do corante, de forma que toda a área superficial do catalisador está disponível para adsorção (BEKKOUCHE *et al.*, 2004).

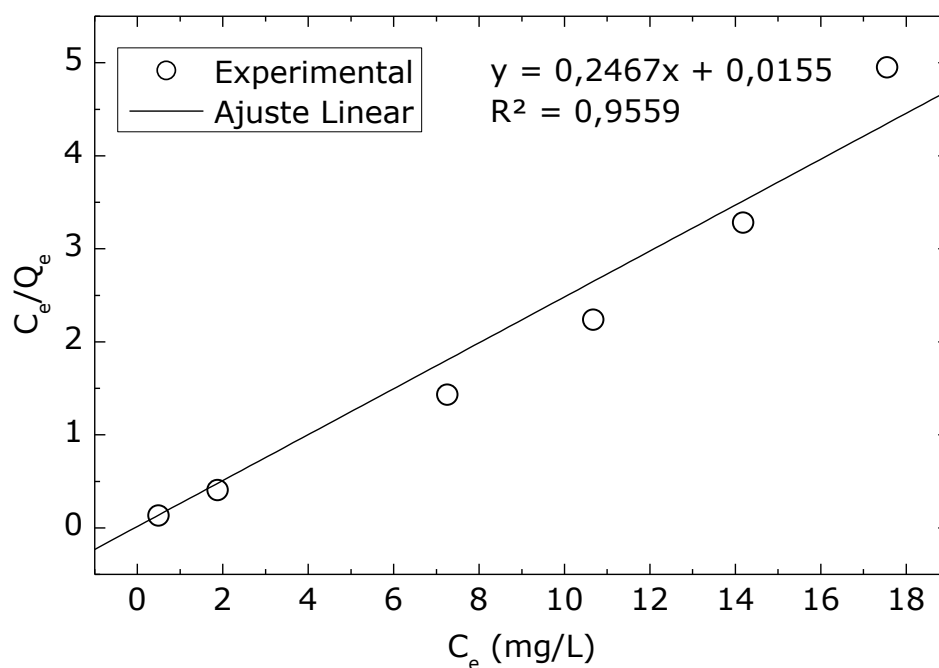
Para representação das respostas de adsorção foi utilizado o modelo isotérmico de Langmuir (Equação 6-4)

$$Q_e = Q_{max}.K.C_e/(1+K.C_e) \quad 6-4$$

Sendo Q<sub>e</sub> a quantidade de corante adsorvida em equilíbrio, Q<sub>max</sub> é a quantidade máxima específica de corante adsorvido e K a constante de adsorção. A representação linear da equação de Langmuir (Equação 6-5) permite calcular os valores de K e Q<sub>max</sub>.

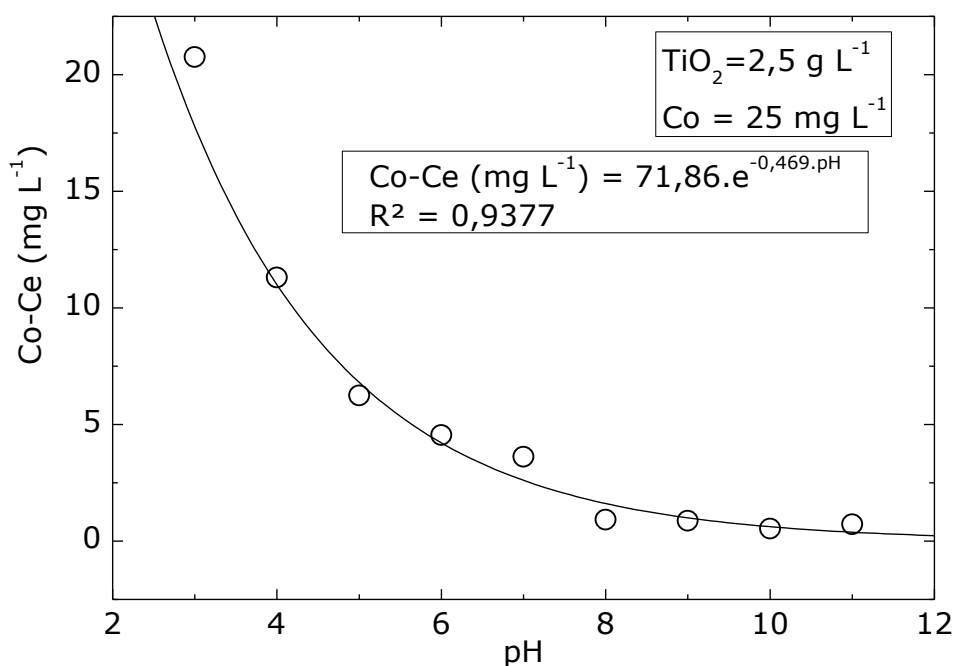
$$(C_e/Q_e) = 1/(K.Q_{max}) + (C_e/Q_{max}) \quad 6-5$$

Na Figura 6-3 é visto o ajuste linear do modelo de Langmuir, sendo obtido um coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) igual a 0,9559. Foi obtida uma quantidade máxima específica de corante adsorvido igual a 4,05 mg de corante/g TiO<sub>2</sub> e uma constante de adsorção igual a 1,58x10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>.



**Figura 6-3** – Linearização para a isoterma de Langmuir.

Foram feitos testes para observar o comportamento de adsorção do corante em função do pH do meio (Figura 6-4). Para isso foi utilizado uma concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2,5 g L<sup>-1</sup> e de corante RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 6-4** – Adsorção de corante RB5 em função do pH.

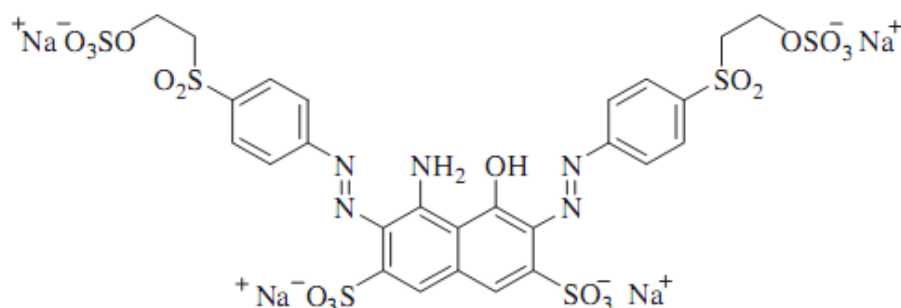
De acordo com a Figura 6-4 têm-se que o comportamento da adsorção do corante em função do pH obedece a Equação 6-6 com variável explicada (R<sup>2</sup>) de 93,77%.

$$C_o - C_e(\text{mg L}^{-1}) = 71,86 \cdot e^{-0,469 \cdot \text{pH}} \quad 6-6$$

Sendo *pH* o pH do meio e *Co – Ce* (mg L<sup>-1</sup>) a adsorção de RB5 em função do pH. Pode ser observado na Figura 6-4 que a adsorção de corante na superfície do catalisador em diferentes pH mostra um crescimento significativo do pH alcalino para o pH ácido. Isso ocorre devido as propriedades de carga do TiO<sub>2</sub>-P25 que muda com a variação de pH da solução (ZIOILLI & JARDIM, 1998). Fernandez-Ibáñez *et al.* (2000) e DUTTA *et al.* (2004) estudaram por técnica de eletroforese, a cinética de transferência de elétrons na interface TiO<sub>2</sub>/eletrólito e foi estimado que o ponto zero de carga (PZC) para TiO<sub>2</sub>-P25 ocorre no pH<sub>PZC</sub> = 6,8 ± 0,2. Assim quando o pH < pH<sub>PZC</sub> a superfície do TiO<sub>2</sub> é positivamente carregada (Equação 6-7) e considerando que o pH > pH<sub>PZC</sub> a superfície do TiO<sub>2</sub> é negativamente carregada (Equação 6-8) (DUTTA *et al.*, 2004).



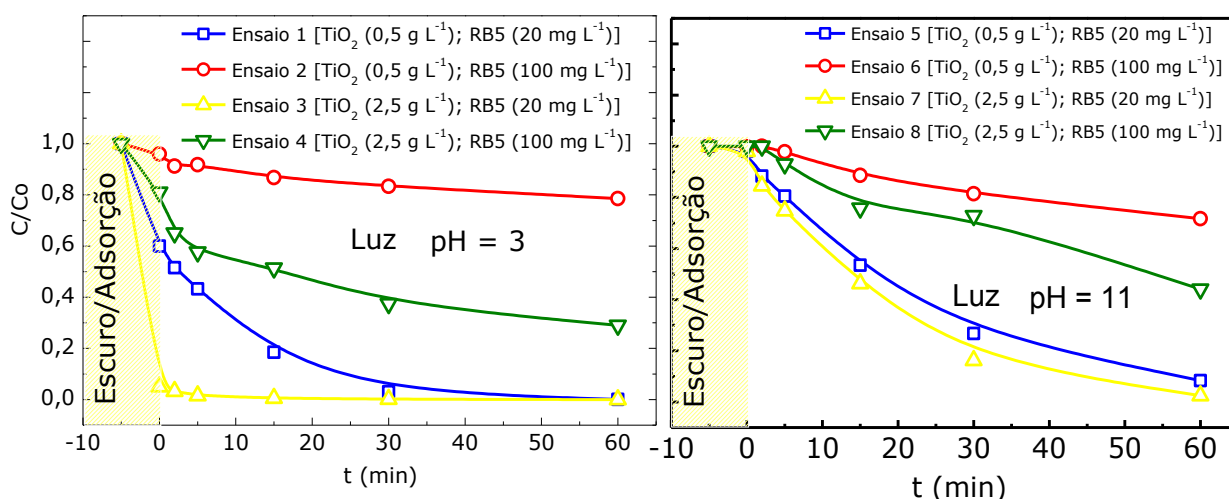
O corante RB5 possui o grupo sulfônico (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) carregado negativamente (Figura 6-5), então quando solubilizado em água contendo TiO<sub>2</sub>-P25 em pH < pH<sub>PZC</sub> ocorre o favorecimento na atração eletrostática entre a superfície do catalisador carregado positivamente e o RB5 (KRITIKOS *et al.*, 2007).



**Figura 6-5** – Estrutura química do RB5 (Kritikos *et al.*, 2007).

Observa-se na Figura 6-6, nos Ensaios 1 e 2, o efeito da concentração inicial de corante ao aumentar a concentração de RB5 de 20 mg L<sup>-1</sup> para 100 mg L<sup>-1</sup> em pH igual

a 3 e concentração de TiO<sub>2</sub> de 0,5 g L<sup>-1</sup>. Tem-se em 5 minutos, na fase escura, a adsorção de corante pelo catalisador, sendo que para a menor concentração de RB5 (Ensaio 1) ocorreu 40% de adsorção e para a maior concentração de corante (Ensaio 2) ocorreu 4% de adsorção, corresponde a adsorção de 0,4 mg e 0,2 mg de RB5 para os Ensaios 1 e 2 respectivamente. Após a fase escura, quando a lâmpada é ligada, há a degradação do corante sobre a superfície do catalisador. Para os Ensaios 3 e 4, agora com a concentração do catalisador de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, na fase escura ocorre 95% de adsorção do corante RB5 com menor concentração (20 mg L<sup>-1</sup>) e para a maior concentração de RB5 tem-se 19% de adsorção. Após ligar a lâmpada de luz negra é visto o decaimento do corante, porém agora por degradação.



**Figura 6-6** – Concentração normalizada de corante em função do tempo de adsorção (teste escuro) e do tempo de degradação (luz). Condições de teste com pH igual a 3, variando-se concentrações de TiO<sub>2</sub> e RB5.

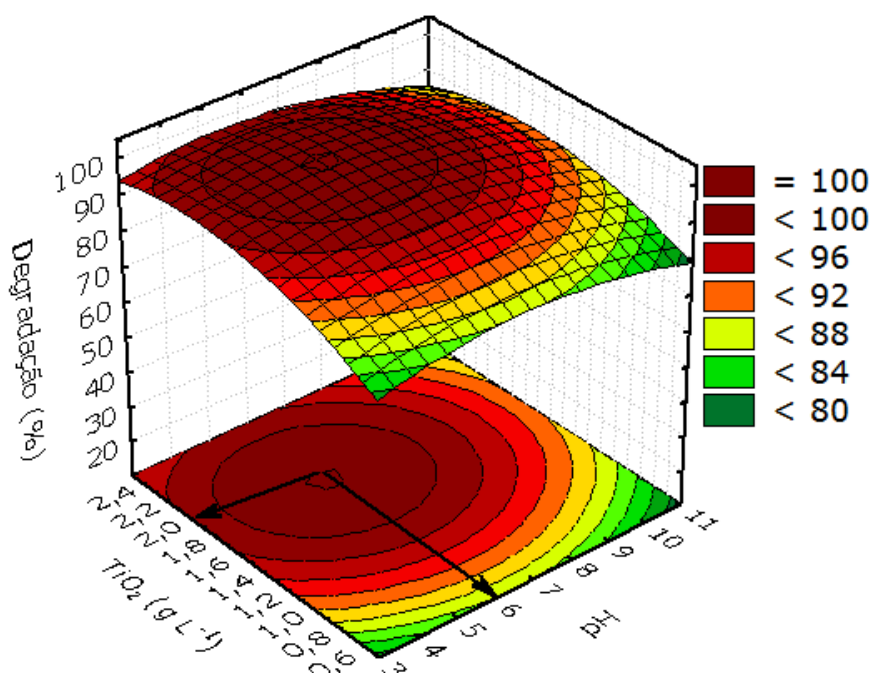
Observa-se na Figura 6-6 no Ensaio 5 que na fase escura praticamente não há adsorção, isso se deve ao pH 11. Em 60 minutos de processo ocorreu 92% de degradação do corante para o Ensaio 5 que possui menor concentração inicial de corante e concentração de catalisador de 0,5 g L<sup>-1</sup>.

No Ensaio 6 com 100 mg L<sup>-1</sup> de corante, utilizando a mesma concentração de catalisador do Ensaio 5, ocorreu 29% de degradação do corante, degradando em massa de corante 0,91 mg e 1,41 mg para os Ensaios 5 e 6 respectivamente.

Nota-se que para a mesma concentração de corante, Ensaios 5 e 7 com 20 mg L<sup>-1</sup> e os Ensaios 6 e 8 com 100 mg L<sup>-1</sup>, e variando-se a concentração do catalisador de 0,5 g L<sup>-1</sup> para 2,5 g L<sup>-1</sup> ocorre maior de degradação do corante nos Ensaios 6 e 8 em

termos de massa, pois possui maior concentração de corante inicial. Sendo que no Ensaio 8 corre maior degradação, isso pode ser devido a queda de atividade fotocatalítica causada pela baixa concentração de catalisador. O mesmo fenômeno pode ser observado para os Ensaio 5 e 7.

Para otimização do sistema, foram utilizadas as repostas dos ensaios do planejamento experimental (Tabela 6-1). Na Figura 6-7 é observada a superfície de resposta de degradação percentual do corante RB5 em função da concentração de TiO<sub>2</sub> e pH com concentração inicial de corante igual RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>. Pode ser visto que a degradação máxima de corante ocorre na concentração de 2 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e pH igual a 6.



**Figura 6-7** – Superfície de resposta de degradação do corante RB5 em função da concentração inicial de TiO<sub>2</sub> e pH com concentração inicial de corante igual a 25 mg L<sup>-1</sup>.

A Equação 6-9 representa o modelo matemático da degradação do corante RB5 em função da concentração inicial de TiO<sub>2</sub> e pH, com a concentração inicial de corante igual a 25 mg L<sup>-1</sup>.

$$D(\%) = 55,24 + 5,36.X - 0,39.X^2 + 31,45.Y - 7,94.Y^2 - 0,39.X.Y \quad 6-9$$

Sendo:

$D(\%)$  – Degradação percentual do corante

X – pH do meio

Y – Concentração do catalisador TiO<sub>2</sub> (g L<sup>-1</sup>)

A Figura 6-8 mostra o percentual de degradação de corante RB5 em função da concentração de TiO<sub>2</sub> e concentração inicial de corante RB5 para pH 6. Foi observado que ocorre degradação máxima de corante RB5 com concentrações igual ou menor que 25 mg L<sup>-1</sup> do corante em solução.

O modelo matemático de degradação percentual de corante RB5 em função da concentração de TiO<sub>2</sub> e concentração inicial de corante para pH igual a 6 está descrita na Equação 6-10.

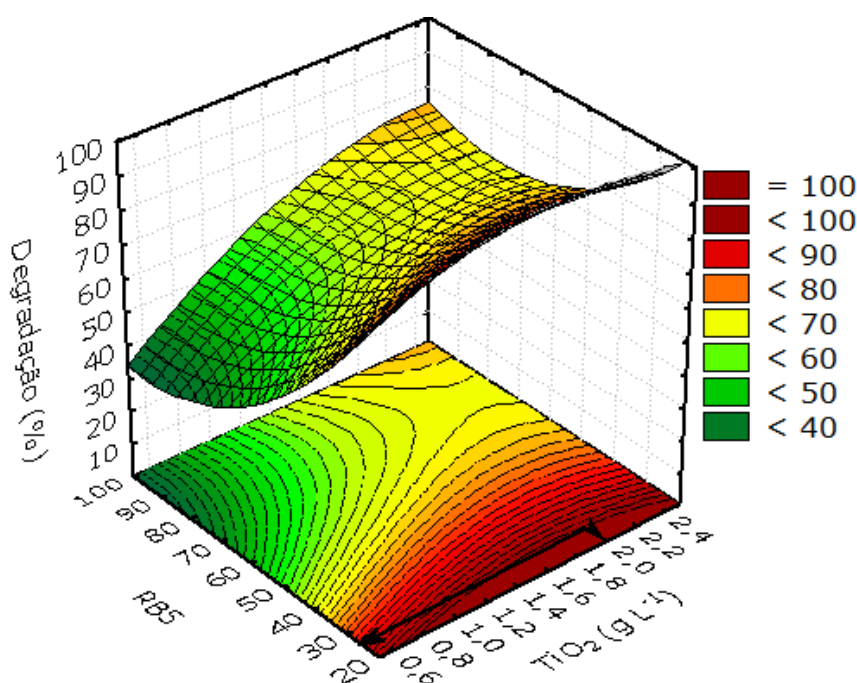
$$D(\%) = 120,50 + 28,41.X - 9,59.X^2 - 2,16.Y + 0,01.Y^2 + 0,21.X.Y \quad 6-10$$

Sendo:

D(%) – Degradação percentual do corante

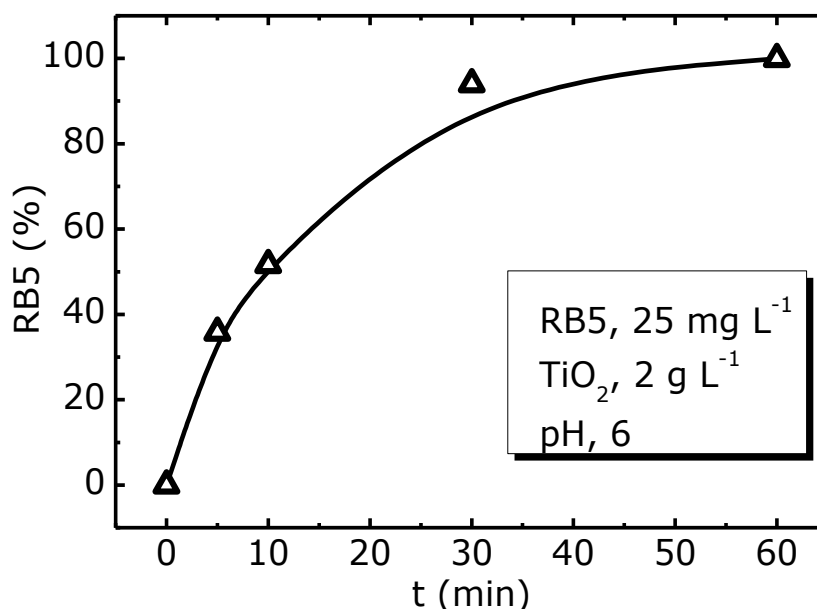
X – Concentração do catalisador TiO<sub>2</sub> (g L<sup>-1</sup>)

Y – Concentração de corante RB5 (mg L<sup>-1</sup>)



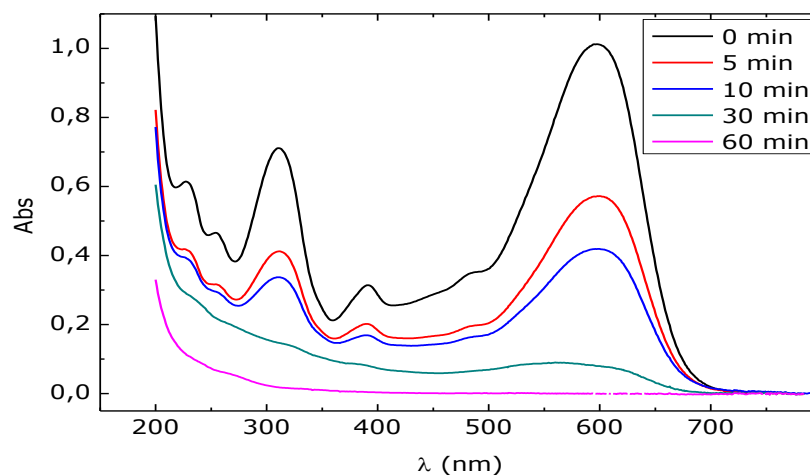
**Figura 6-8** – Superfície de resposta o percentual de degradação de corante RB5 em função da concentração de TiO<sub>2</sub> e concentração inicial de corante para pH 6.

Foi realizado um teste no ponto otimizado com a concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2 g L<sup>-1</sup> e pH igual a 6 com a concentração de corante RB5 em 25 mg L<sup>-1</sup>. A resposta desse teste pode ser observada na Figura 6-9.



**Figura 6-9** – Degradação de corante RB5 nas condições otimizadas com 2 g TiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> em pH = 6 e 25 mg L<sup>-1</sup> de corante RB5.

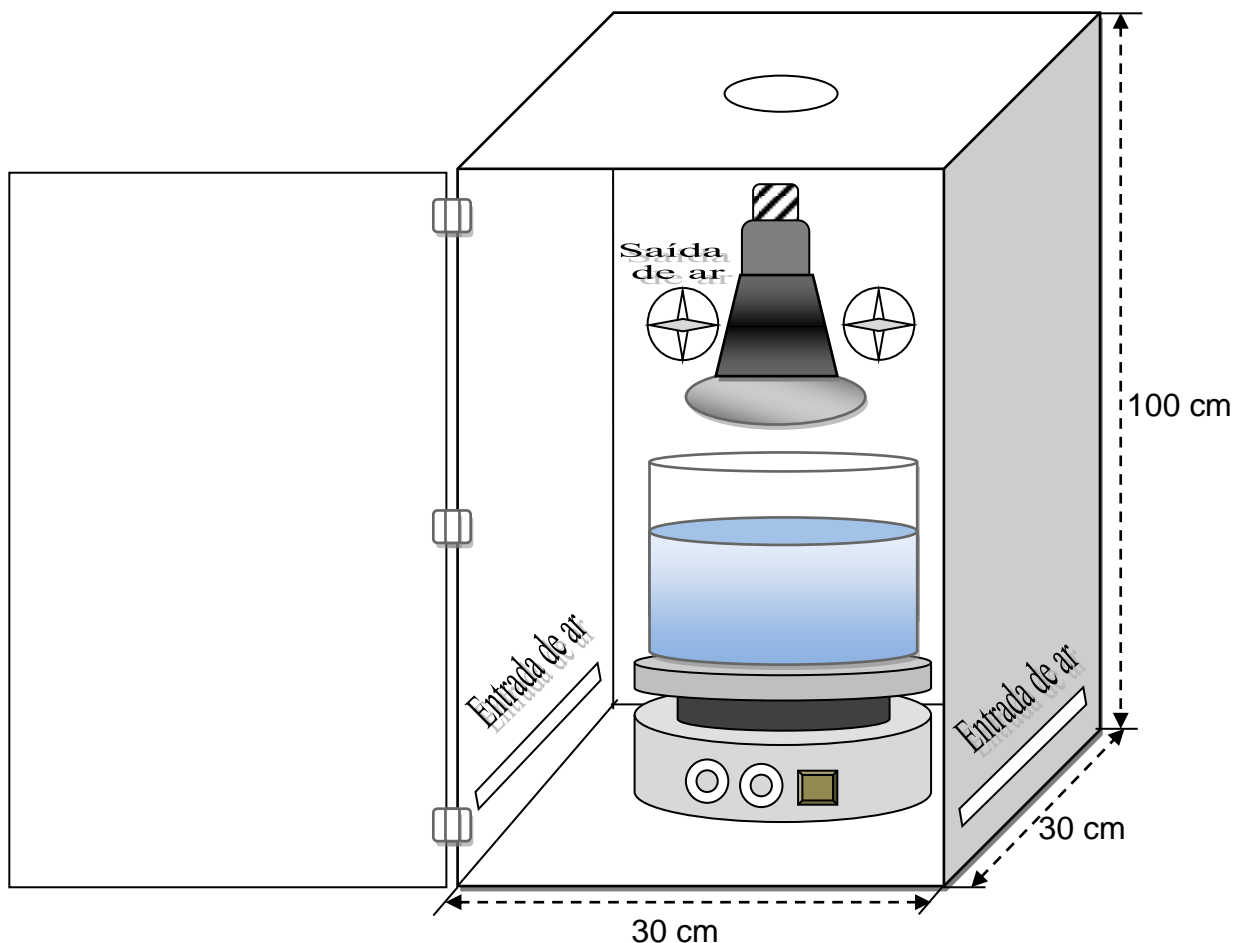
Na Figura 6-10 são observadas as curvas espectrofotométricas de degradação do corante RB5. Esse teste foi feito na condição ótima encontrada em 2 g TiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, pH = 6 e 25 mg L<sup>-1</sup> de corante RB5. Nessas condições foi alcançado 100% de degradação do corante RB5 em 60 minutos de reação.



**Figura 6-10** – Curvas espectrofotométrica de degradação do corante RB5 nas condições otimizadas com 2 g TiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> em pH = 6 e 25 mg L<sup>-1</sup> de corante RB5.

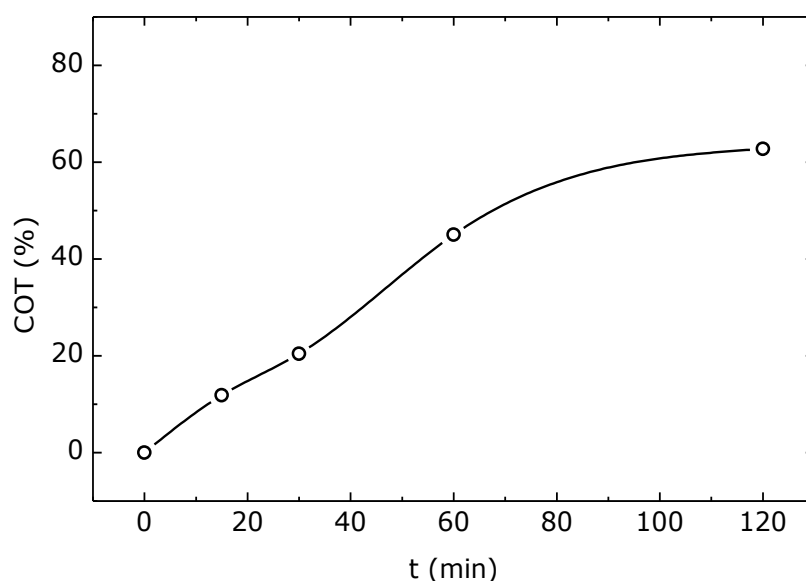
Fazendo a relação dos resultados otimizados observados de RB5 e TiO<sub>2</sub> obtém-se a razão Corante/ Catalisador de 12,5 mg de RB5/g de TiO<sub>2</sub>.

Foi realizado um teste em reator de 250 mL utilizando as condições ótimas e lâmpada “Sun Light” OSRAN de 300W e observado a conversão de COT (Figura 6-11).



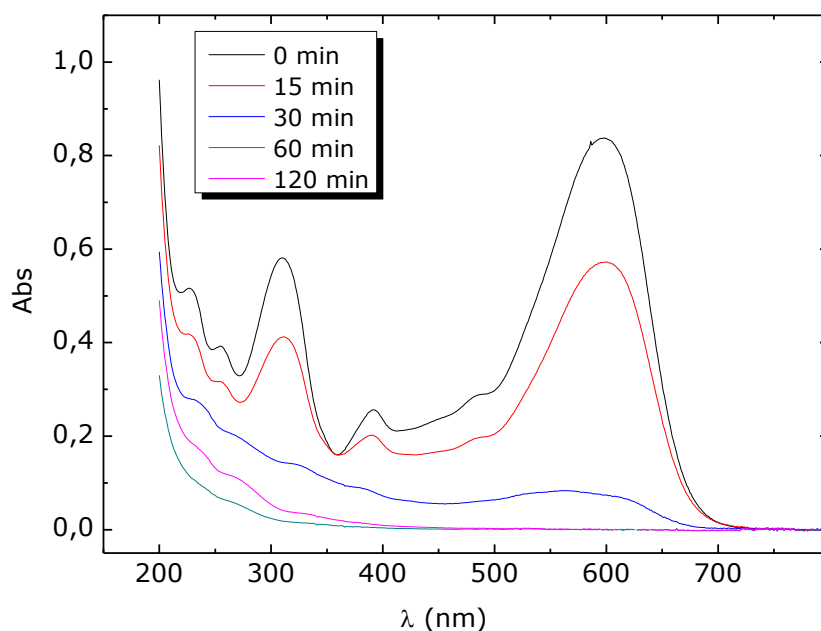
**Figura 6-11** – Caixa de teste fotocatalítico com solução de 250 mL nas condições otimizadas.

Na Figura 6-12 é visto o acompanhamento da conversão de COT em reator de 250 mL utilizando concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2 g L<sup>-1</sup> e concentração de corante RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>. A radiação média sobre o sistema ar/TiO<sub>2</sub>/UV medida com um radiômetro UVA/UVB MRU-201 foi igual a 950 W/m<sup>2</sup>. A área superficial exposta à luz foi igual a 8,66x10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>, assim foi fornecida uma radiação UVA/UVB de 8,23 W. Nessas condições ocorreu 63,0% de conversão de COT.



**Figura 6-12** – Acompanhamento da conversão de COT em reator de 250 mL utilizando concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2 g L<sup>-1</sup> e concentração de corante RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>.

Na Figura 6-13 pode ser visto a degradação do corante RB5 nas condições otimizadas em reator de 250 mL utilizando concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2 g L<sup>-1</sup> e concentração de corante RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>. Nessas condições foi observada total degradação do corante em um tempo de 60 minutos.



**Figura 6-13** – Acompanhamento da degradação do corante RB5 em reator de 250 mL utilizando concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 2 g L<sup>-1</sup> e concentração de corante RB5 igual a 25 mg L<sup>-1</sup>.

## Capítulo 7

---

### 7. Tratamento de corante *Reactive Black 5* utilizando fotocatalise ( $O_3/TiO_2/UV$ )

Estudos observados na literatura utilizando fotocatalise do tipo  $O_3/TiO_2/UV$  demonstraram bastante efetivo na degradação de poluentes orgânicos e na remoção de COT. Assim foram feitos testes utilizando ozônio, dióxido de titânio Degussa P-25 e radiação UV-Vis.

#### 7.1 Materiais e metodologia para o fotocatalise ( $O_3/TiO_2/UV$ )

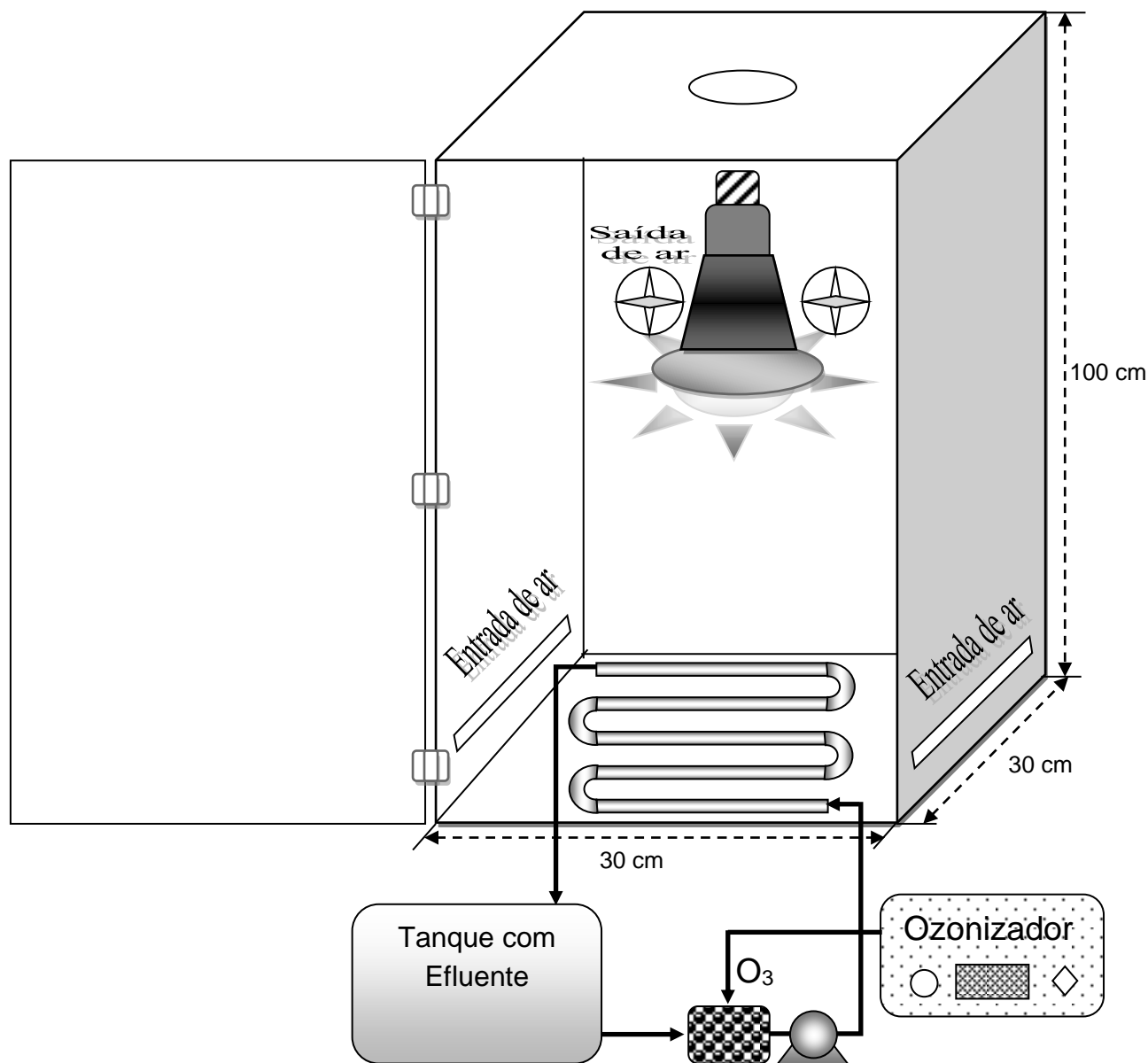
Para realização dos testes foram utilizados corante reativo preto B 133% (Reactive Black 5 - RB5), cedido pela DyStar; ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); Hidróxido de sódio (NaOH); iodeto de potássio (KI, P.A. Nuclear, 99,0 – 101,5%, P.M.=166,0); tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , QUIMEX, 99,0%, P.M.=248,18); Dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) Degussa P-25; Membrana filtrante Millipore 0,45 $\mu$ m de 47mm; lâmpada ULTRA-VITALUX da Osram de 300 W; Foi utilizado um reator tubular de borosilicato com as especificações da Tabela 7-1 e ilustrado na Figura 7-1.; bomba de vácuo; espectrofotômetro Biochrom da série Libra S12; mesa de agitação magnética.

**Tabela 7-1** – Especificações do reator tubular para o sistema  $O_3/TiO_2/UV$ .

Especificações do reator	
Número de tubos	5
Comprimento de cada tubo	30 cm
Diâmetro interno do tubo	8 mm
Volume de cada tubo	15,08 cm <sup>3</sup>
Volume total	75,40 cm <sup>3</sup>

Na Figura 7-1 está o esquema utilizado para o tratamento do efluente sintético de corante RB5 através do processo  $O_3/TiO_2/UV$ . Para todos os testes foi utilizado uma concentração de corante igual a 25 mg L<sup>-1</sup>. O  $TiO_2$  foi testado em suspensão nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 g L<sup>-1</sup> com pH igual a 10 e na concentração de 0,5 g L<sup>-1</sup> em pH 8 com réplica para testar a reprodutibilidade. O volume total

utilizado para tratamento foi de 1 L com a vazão igual a  $6\text{ L min}^{-1}$ . A geração de ozônio foi feita com um ozonizador UTK-O-4 Unitek.



**Figura 7-1** – Esquema do sistema para tratamento de corante têxtil com  $O_3/TiO_2/UV$ .

A medição do ozônio na corrente gasosa foi feita através da reação do ozônio em uma solução de iodeto de potássio (KI) (Equação 7-1) e determinado pela titulação com tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ) (Equação 7-2). Foi utilizado uma solução de  $20\text{ mg L}^{-1}$  de KI e borbulhada com a corrente gasosa de ozônio utilizada no teste. Então foi adicionada a solução 10 mL de ácido sulfúrico de concentração  $2\text{ mol L}^{-1}$  e assim foi titulada com tiosulfato de sódio  $0,099\text{N}$  até que a cor amarelada

do iodo desaparecesse. Foi adicionada 1-2 mL de uma solução de amido indicadora e titulou até que a cor sumisse.



O ozônio produzido foi calculado com a Equação 7-3.  $V$  é o volume em mL da solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação,  $N$  é a normalidade do tiosulfato de sódio e  $t$  o tempo de borbulhamento do gás em minutos.

$$O_3(mg\ min^{-1}) = \frac{V \times N \times 24}{t} \quad 7-3$$

As coletas das amostras foram feitas nos tempos de -10, 0, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. O tempo de -10 minutos refere-se ao tempo anterior ao início do teste, onde o efluente sintético fica sob agitação com o  $TiO_2$  em suspensão. Esse procedimento foi feito para que o sistema entrasse em equilíbrio e fosse observada a adsorção do corante sobre a superfície do catalisador. Após a coleta as amostras foram filtradas em membrana millipore de 0,45  $\mu m$ .

## 7.2 Resultados e discussões

A radiação média sobre o sistema  $O_3/TiO_2/UV$  medida com um radiômetro UVA/UVB MRU-201 foi igual a 950  $W/m^2$ . O reator possui uma área superficial igual a 424,11  $cm^2$ , observado então uma energia em radiação UV no sistema igual a 40 W. A geração de ozônio produzido pelo ozonizador UTK-O-4 Unitek foi igual a 13,5  $mgO_3\ L^{-1}$  em um fluxo de 7  $L\ min^{-1}$  utilizando 220W de potência.

Na Figura 7-2 é observada a conversão de COT, obtendo como melhor resultado o experimento com concentração de  $TiO_2$  igual a 0,5  $g\ L^{-1}$  em pH 8, chegando a uma conversão de 65% de COT no tempo de 60 minutos. É visto que para a réplica desse teste ocorre muitas variações, podendo ser devido a variação de pH ocorrida durante o experimento como também a recombinação de cargas na superfície do catalisador.

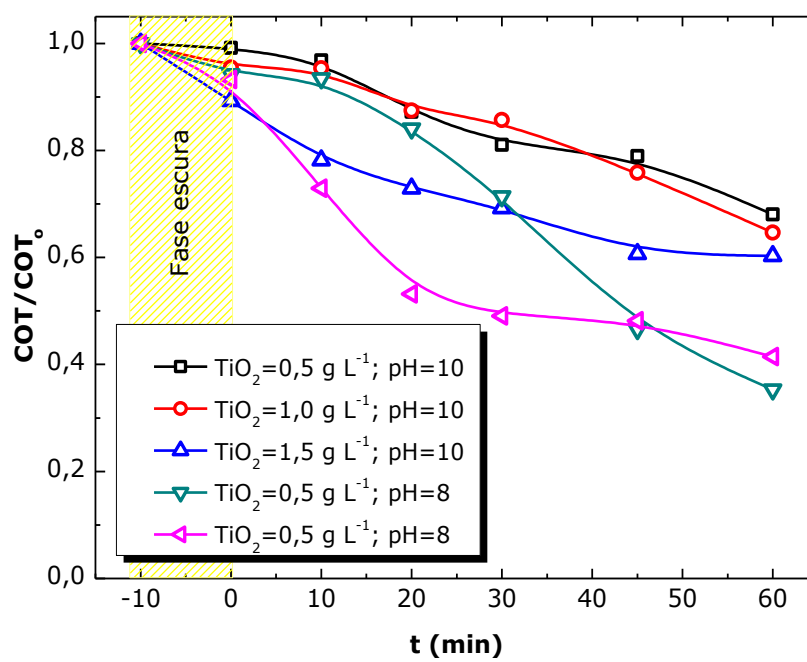


Figura 7-2 – Remoção de COT no sistema  $O_3/TiO_2/UV$  com radiação média igual  $6,1 \text{ W/m}^2$ .

## Capítulo 8

---

### 8. Estimativa de custos dos POAs

A estimativa de custos estimados nesse trabalho foi baseada no estudo de MAHAMUNI & ADEWUYI (2010). Nesse estudo foi levada em consideração a cinética, ordem de reação e constante cinética, usando como base de cálculo o tempo requerido para degradar 90% do poluente a partir de sua concentração inicial. Sendo esse tempo considerado como o tempo de residência para o reator tratar o efluente. A equação para reação de primeira ordem é mostrada pela Equação 8-1.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k \times t \quad 8-1$$

Para 90% de degradação chega-se a Equação 8-2, sendo  $k$  a constante de velocidade em  $\text{m}^{-1}$ .

$$t_{90} = \frac{2,3025851}{k} \quad 8-2$$

Foi assumida uma taxa de fluxo de  $1000 \text{ L min}^{-1}$  para estimativa de custo, sendo a capacidade do reator igual ao produto do tempo de residência com a taxa de fluxo. A energia consumida foi coletada como energia dissipada por unidade de volume (Watt/L).

A capacidade total de tratamento em litros ( $V$ ) é dada pela Equação 8-3. Sendo  $Q$  a taxa de fluxo de projeto, tomando como base  $1000 \text{ L min}^{-1}$ .

$$V = Q \times t_{90} \quad 8-3$$

A energia total em Watt ( $E$ ) requerida pelo reator (por exemplo, que foi estudado em laboratório) é dada pela Equação 8-4, sendo  $\varepsilon$  a densidade de energia dada em Watt  $\text{L}^{-1}$ .

$$E = V \times \varepsilon \quad 8-4$$

O número de unidades (equipamentos) comerciais requeridas ( $N$ ) é dado pela Equação 8-5, sendo  $E_u$  a energia necessária para uma única unidade.

$$N = \frac{E}{E_u} \quad 8-5$$

O custo total de fabricação do reator ( $P$ ) é dado pela Equação 8-6, onde  $C$  é o custo por unidade fabricada em dólar americano (US \$ ou \$).

$$P = N \times C \quad 8-6$$

O cálculo geral do capital de custo é apresentado na Tabela 8-1. Como essa tabela indica os custos de capital fornecidos pelos fornecedores ( $P$ ) foram usadas como bases para estimar os custos completos de sistema instalados. Tubulações, válvulas, e trabalho elétrico foram estimados em 30% dos custos de equipamentos do sistema. Local de trabalho foi estimado em 10% dos custos dos materiais, engenharia foi estimada em 15% dos custos de equipamentos e o contrato O&P foi estimado em 15% dos custos de equipamento. Uma contingência de 20% dos custos totais foi então adicionada.

**Tabela 8-1 – Calculo geral do capital de custo.**

Item	Custo (US \$)
Reator	P
Tubulações, válvulas, eletricidade (30%)	0,3P
Local de trabalho (10%)	0,1P
Subtotal	1,4P=Q
Contrato O&P (15%)	0,15Q
Subtotal	1,15Q=R
Engenharia (15%)	0,15R
Subtotal	1,15R=S
Contingência (20%)	0,2S
Capital total	1,2S

Valores de O&P referem-se à empreitada para encargos de 'overhead' e 'profit'. 'Overhead' é considerado o custo relacionado com a capacidade do contratante para executar trabalhos de construção, tais como seguros, escritórios, trabalho e transportes, etc. 'Profit' é o dinheiro que o contratante receberá de execução do trabalho.

A amortização do capital de custo ( $A$ ) é dada pela Equação 8-7, sendo  $r$  a taxa de amortização ao ano (7%) e  $n$  o tempo de amortização (30 anos).

$$A = \frac{1,2S \times r}{1 - \left(\frac{1}{1+r}\right)^n} \quad 8-7$$

Para os cálculos de operação e manutenção (O&M) foram levados em consideração os custos de reposição de peças, de trabalho, analíticos, químicos e elétricos.

*Custos para reator PTC-Lâmpada na conversão de COT*

No cálculo do custo para o tratamento de corante RB5 com o reator PTC-Lâmpada foi utilizado a constante de velocidade no ponto otimizado com  $k$  igual a  $0,025584 \text{ min}^{-1}$ . O tempo de residência foi calculado com a Equação 8-2 é igual a 90 minutos. A densidade de energia utilizado no PTC-Lâmpada foi de  $20 \text{ Watt L}^{-1}$  e a capacidade total de tratamento da Equação 8-3 igual a 90000 L. Sendo a energia total consumida pelas lâmpadas de luz negra calculada pela Equação 8-4 igual a 2216 kW. A energia para cada unidade de tratamento é de 0,16 kW para as lâmpadas e 0,037 kW para a bomba. Então o número de unidades comerciais requeridas calculados com a Equação 8-5 foi de 11250. O valor de cada unidade é \$400, assim o custo total de fabricação do reator utilizando a Equação 8-6 é de \$4.500.000.

A O&M consiste na fiscalização do sistema e manutenção, como medidores de pressão, controle de painel, vazamentos entre outros. Para o custo de trabalho para sistema UV foi assumida uma frequência de 3 horas/semana. Sendo o tempo requerido para O&M de 18 horas/ano e que a O&M aqui é devido à troca de lâmpadas a cada 3000 horas de funcionamento. Admitindo-se a taxa de trabalho US \$80/hora. Considerando que o ano tem 52 semanas a frequência de trabalho horas/ano para UV é igual a 156. A frequência geral para a O&M da planta de tratamento de efluente é de 312 hora/ano. Assim o total de horas trabalhadas no ano é  $156 + 18 + 312 = 486$  hora/ano. Então o custo do trabalho anual é  $\$80/\text{hora} \times 486 \text{ hora/ano} = \$38.880/\text{ano}$ .

O custo analítico é baseado na frequência de trabalho para UV, referindo-se a análise das amostras e o custo dos produtos químicos para análise. Para esse custo foi considerado uma taxa de \$200/hora. Assim o custo analítico é igual  $156 \text{ horas/ano} \times \$200/\text{hora} = \$31.200$ .

O custo elétrico é baseado na energia consumida pelo sistema, o qual foi calculado com a Equação 8-4, sendo igual a 4609 kW. O custo da eletricidade foi calculado a uma taxa de \$0,08/kWh, tendo um custo elétrico igual a \$1.553.148 por ano.

O custo de reposição de peças foi assumido como 45% do valor do custo elétrico anual, assim custo de reposição é  $\$1.553.148 / \text{ano} \times 0,45 = \$698.916,60/\text{ano}$ .

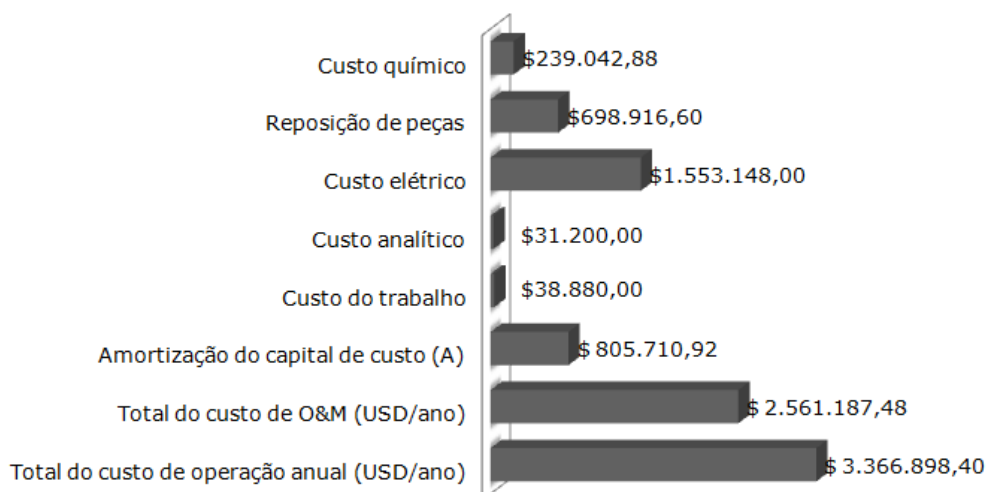
Para o custo químico foi levado em consideração o consumo de peróxido de hidrogênio custando a 100% \$1,2/kg e o sulfato ferroso heptahidratado custando \$0,38/kg. Os reagentes foram utilizados nas concentrações otimizadas para o reator PTC-Lâmpada de 288 mg L<sup>-1</sup> para peróxido de hidrogênio e 78 mg L<sup>-1</sup> para íons ferrosos (20% da massa do sulfato ferroso heptahidratado). Multiplicado as concentrações dos reagentes pelo volume tratado anualmente foi obtido consumo de peróxido de hidrogênio igual a 151373 kg/ano e um consumo de 204984 kg/ano para sulfato ferroso heptahidratado. Assim foi obtido um custo químico anual de \$239.042,88/ano.

Assim o custo total para O&M (trabalho + analítico + elétrico + reposição de peças + químico) é igual a \$2.561.187,48/ano.

Para o cálculo geral de capital de custo foi utilizado a Tabela 8-1, sendo P o custo total de fabricação do reator (\$4.500.000,00), dando um capital total igual a \$9.998.100,00.

O cálculo de amortização do capital de custo foi feito com a Equação 8-7, sendo igual a \$805.710,92/ano. Assim o custo total de operação anual é custo total para O&M mais a amortização igual a \$3.366.898,40. Dessa maneira o custo do tratamento de efluente é dado pela razão do custo total de operação anual e o volume de efluente tratado por ano, sendo igual a US \$6,41/m<sup>3</sup>.

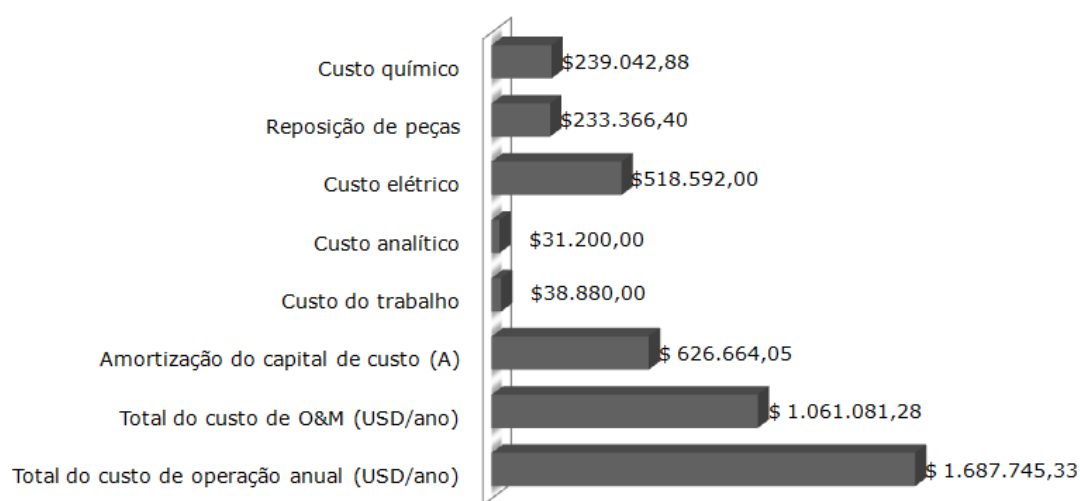
No Figura 8-1 é observado o gráfico de custos para o reator PTC-Lâmpada, é visto que o maior custo é de eletricidade, isso ocorre devido a grande quantidade de lâmpadas necessárias para o processo, o qual influencia também para o aumento de reposição de peças.



**Figura 8-1** – Gráfico de custos para o reator PTC-Lâmpada.

Custos para reator PTC-Solar na conversão de COT

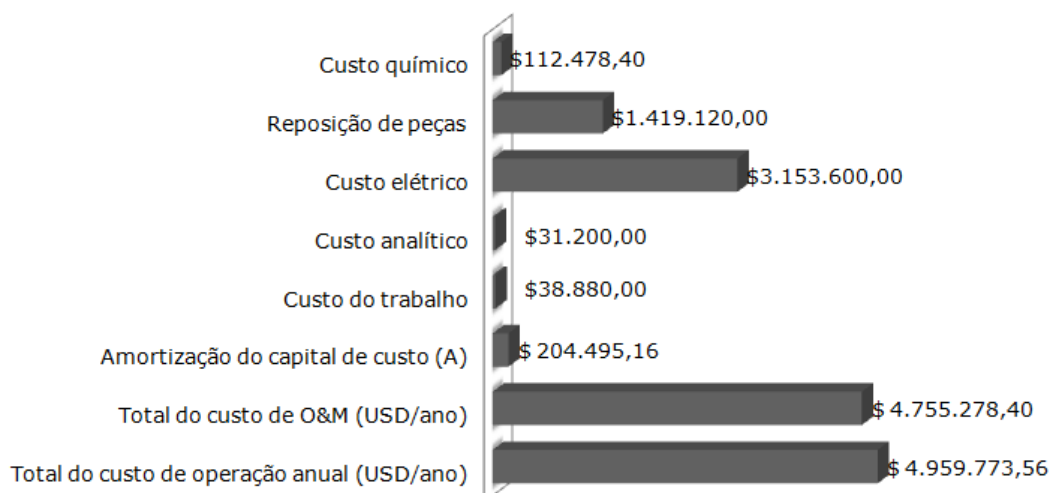
Utilizando os mesmos critérios, foram feitos os cálculos para o custo de tratamento com o processo PTC-Solar para conversão de 90% de COT. Nesse não foram adicionados os custos com energia elétrica referente às lâmpadas já que se trata de utilização de uma energia renovável e gratuita. Foi obtido então um custo de tratamento igual a \$3,21/m<sup>3</sup>. Na Figura 8-2 é observado o custo para o reator PTC-Solar, sendo visto que o custo elétrico é na razão de 3 vezes menor do que o reator PTC-Lâmpada.



**Figura 8-2** – Gráfico de custos para o reator PTC-Solar.

Custos para reator anular na conversão de COT

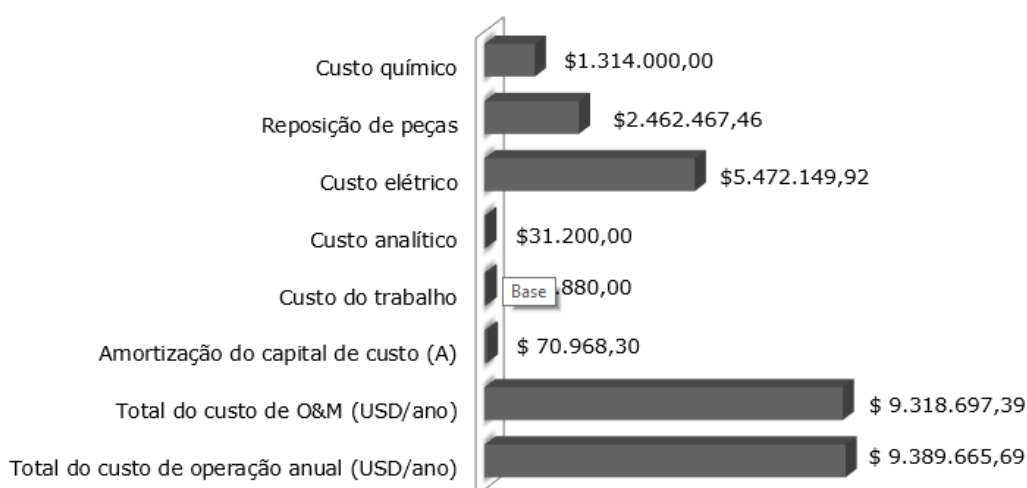
Na Figura 8-3 é visto o custo para o reator anular para a conversão de 90% de COT. Sendo o custo de tratamento calculado em US \$9,44/m<sup>3</sup>. O aumento do valor do tratamento do efluente com o reator anular comparado ao reator PTC com lâmpada foi devido a potência de lâmpada utilizada por volume de efluente tratado. No reator anular essa relação foi igual a 40 W L<sup>-1</sup>, enquanto que para o reator PTC com lâmpada de luz negra essa relação é igual a 20 W L<sup>-1</sup>.



**Figura 8-3** – Gráfico de custos para o reator anular.

#### Custos para fotocatalise (ar/TiO<sub>2</sub>/UV) na conversão de COT

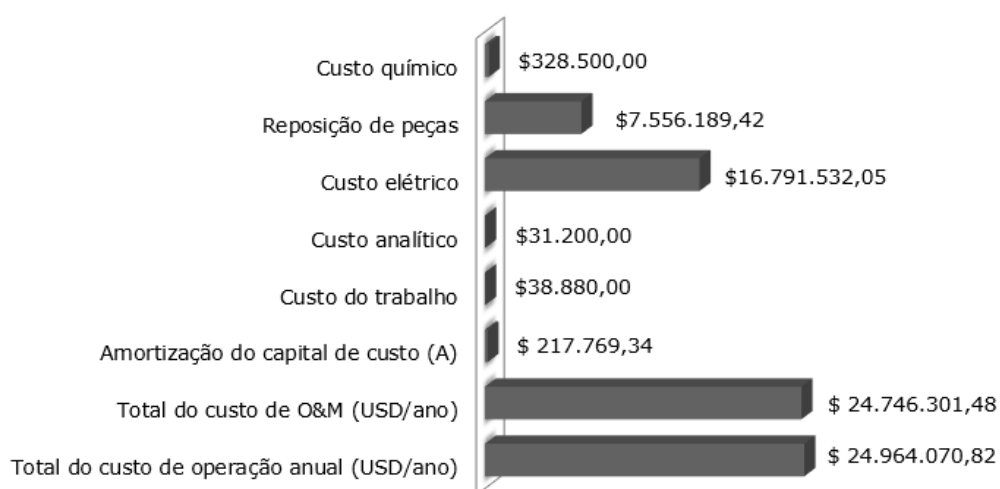
Para o custo de fotocatalise foi utilizado a energia utilizada pelo compressor (3,5 W para cada compressor), a energia devido à lâmpada (8,23 W) e valor de catalisador (US \$2.500/Tonelada de catalisador). Foi levado em consideração, assim como nos casos anteriores, o custo do reator. Assim o custo do tratamento foi calculado em US \$17,86/m<sup>3</sup>. Na Figura 8-4 são observados os custos de tratamento utilizando o processo ar/TiO<sub>2</sub>/UV para a conversão de 90% de COT. Pode ser visto um aumento significativo no custo químico, isso é atribuído ao alto custo do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25.



**Figura 8-4** – Gráfico de custos para a fotocatalise ar/TiO<sub>2</sub>/UV.

Custos para fotocatalise ( $O_3/TiO_2/UV$ ) na conversão de COT

Os custos para o processo  $O_3/TiO_2/UV$  para 90% de conversão de COT foi levado em consideração o custo energético do ozonizador (220 W) da lâmpada (40 W) e valor do catalisador (US \$2.500/Tonelada de catalisador). Foi levado em consideração também o custo do reator. Os custos desse tratamento podem ser observados na Figura 8-5. O custo de tratamento por volume de efluente foi calculado em US \$47,50/m<sup>3</sup>. O valor mais elevado nesse tipo de processo é devido a energia de ozonização e ao custo do catalisador.



**Figura 8-5** – Gráfico de custos para a fotocatalise  $O_3/TiO_2/UV$ .

Na Tabela 8-2 pode ser observado um resumo dos custos do tratamento de efluente sintético contendo corante RB5 utilizando POA.

**Tabela 8-2** – Custos de tratamento de efluente contendo corante RB5 utilizando POA.

Sistemas	Proporção	Tempo (min)	COT (%)	Custo (\$/m <sup>3</sup> )
PTC-Lâmpada	150:25:1	90	90	6,41
PTC-Solar	113:17:1	80	92	3,21
Anular	140:36:1	90	82	9,44
Ar/ $TiO_2/UV$	12,5mgRB5/g $TiO_2$	120	63	17,86
$O_3/TiO_2/UV$	50mgRB5/g $TiO_2$ ; 13,5mg $O_3/L$	60	65	47,50

## 9. Conclusões e perspectivas

Neste trabalho foram testados três técnicas de processos oxidativos avançados (POA): foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ), ar/ $TiO_2/UV$  e  $O_3/TiO_2/UV$ . E foram utilizados cinco tipos de reatores: “*Parabolic-Trough Concentrators*” – PTC com lâmpada de luz negra, PTC com radiação solar, anular, cilíndrico em batelada e tubular.

Para os sistemas utilizados pode-se concluir o seguinte:

### Sistema utilizando reator PTC com lâmpada de luz negra

O POA com a técnica foto-Fenton aplicada ao efluente contaminado com o corante remazol preto B (RB5) demonstrou ser eficiente para conversão de COT. Com a utilização de ferramentas computacionais Statistica 8.0 foram otimizadas as condições de reação, obtendo-se os pontos ótimos nas proporções de concentração molar inicial de  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o:[RB5]_o$  igual a 150:25:1. Nessas condições foi obtida conversão máxima de carbono orgânico total (COT) igual a 90% em 90 minutos de operação e total degradação do corante RB5. Em teste realizado com efluente real em concentração de corante RB5 igual a  $270\text{ mg L}^{-1}$ , utilizando a proporção molar otimizada para as concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , foi obtido 74% de conversão de COT ocorrendo degradação quase que completa do corante. O teste de fitotoxicidade demonstrou que o efluente é muito pouco tóxico sem efeito letal para análise com semente de alface.

### Sistema utilizando reator PTC com radiação solar

Para esse sistema também foi utilizado POA com técnica foto-Fenton sendo observada alta conversão de COT. Através do planejamento experimental e a análise com a função *desirability* foi obtida conversão máxima de 92% em 80 minutos de operação utilizando a proporção molar  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o:[RB5]_o$  igual a 113:17:1, tendo melhor desempenho do que o reator PTC com lâmpada de luz negra. Isso nos leva acreditar que esse sistema é de grande aplicabilidade na região nordeste, principalmente econômica.

*Sistema utilizando reator anular*

A técnica foto-Fenton utilizando o reator anular foi otimizada com a razão molar de  $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$  igual a 140:36:1 obtendo 82,0% de conversão de COT em 90 minutos de operação com total degradação do corante RB5. Foi observado ainda que utilizando lâmpadas de média pressão de 80W, 125W e 250W são obtidos praticamente os mesmos resultados.

*Sistema utilizando reator cilíndrico em batelada*

Para o sistema cilíndrico de batelada utilizando lâmpadas de luz negra utilizando POA com técnica  $ar/TiO_2/UV$  foi otimizada utilizando planejamento experimental. As condições ótimas foram encontradas com concentração de catalisador ( $TiO_2$ ) igual a 2 g  $L^{-1}$  e pH igual a 6. Fazendo a relação dos resultados otimizados observados de RB5 e  $TiO_2$  obtém-se a razão Corante/Catalisador de 12,5 mg de RB5/g de  $TiO_2$ . Nessas condições ocorreram 63,0% de conversão de COT em 120 minutos de processo e total degradação da cor.

*Sistema utilizando reator tubular*

No sistema com reator tubular foi utilizado a técnica de POA  $O_3/TiO_2/UV$ . Foi obtido como melhor resultado o experimento com concentração de  $TiO_2$  igual a 0,5 g  $L^{-1}$  em pH 8, chegando a uma conversão de 65% de COT no tempo de 60 minutos. A geração de ozônio utilizada no sistema foi igual a 13,5  $mgO_3 L^{-1}$ .

Para avaliação econômica do tratamento do efluente foi feito o cálculo de custos dos sistemas utilizados nesse trabalho. Foram obtidos o custo de tratamento por volume de efluente. Para o reator PTC com lâmpada de luz negra o custo foi estimado em \$6,41/ $m^3$ , para o reator PTC solar o custo é de \$3,21/ $m^3$ , para o reator anular igual a \$9,44/ $m^3$ , para o reator cilíndrico é de \$17,86/ $m^3$  e para o reator tubular foi igual a \$47,50/ $m^3$ . O baixo custo do reator solar é devido ao aproveitamento da energia solar e aos custos com reagentes químicos. Em contrapartida o reator anular possui alto custo energético devido a geração de ozônio e lâmpada, como também ao grande custo com a aquisição de catalisador. Diante do trabalho exposto o reator PTC solar foi o que proporcionou melhor

tratamento e menor custo com grande potencial para uso em escala piloto com utilização de efluente real.

As perspectivas para estudos na área seria a avaliação de *design* de reatores com estudo da fluidodinâmica e foco na eficiência de absorção de fótons. O estudo da regeneração do íon ferroso através de absorção de fótons é importante para a economia de uso de reagentes, minimizando a concentração do mesmo no efluente final tratado, e na eficiência do processo.

---

**Referência bibliográfica**

---

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Departamento de economia. [www.abit.org.br/site/](http://www.abit.org.br/site/). Acessado em Abril de 2011.
- AGGARWAL, A.; SINGH, H.; KUMAR, P.; SINGH, M. Optimization of multiple quality characteristics for CNC turning under cryogenic cutting environment using desirability function. *Journal of materials processing technology*, v. 205, p. 42-50, 2008.
- AGROLINK. Portal de conteúdo agropecuário. [http://www.agrolink.com.br/noticias/cadeia-do-leite-e-a-maior-empregadora-do-setor-privado\\_129183.html](http://www.agrolink.com.br/noticias/cadeia-do-leite-e-a-maior-empregadora-do-setor-privado_129183.html). *Notícias*, acessado em 26/04/2011.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 20–529, 2009.
- ALBEROLA, I. O. Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatálisis solar y oxidación biológica. Tese (Tese em Engenharia Química). Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Almería, 2008.
- ALEBOYEH, A.; KASIRI, M. B., OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using artificial neural networks. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 288-294, 2008.
- ALLÈGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU M.; CHARBIT, F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, v. 269, p. 15–34, 2006.
- ALMEIDA, V. C. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais. Tese (Tese em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, UEM, 2006.
- ALVES, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por Electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. Tese (Tese em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS 2008.
- ANOTAI, J.; LU, M-C.; CHEWPREECHA, P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Research*, v. 40, p. 1841–1847, 2006.

- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.
- ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 202, p.142-153, 2009.
- BANERJEE P., DASGUPTA S., DE S. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 95–103, 2007.
- BAYARRI, B.; CARBONELL, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GARCIA, H. Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO<sub>2</sub> P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light. *Chemosphere*, v. 72, p. 67–74, 2008.
- BELTRAME, L. T. C. Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis. Tese (Tese em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2006.
- BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. Química: A matéria e suas transformações. Livro (Tradução J. A. Souza), Vol. 1, Edit. LTC, 2002.
- CAETANO, K. C.; SKORONSKI, E.; BONETTI, T. M.; BUCCO, S.; JOÃO, J. J. Estudo cinético da degradação fotoquímica do corante di-Nitroazobenzeno em sistema UV/H<sub>2</sub>O. XIV- Encontro de Química da Região Sul (14-SBQsul), 2006.
- CARLOS, L.; FABBRI, D.; CAPPARELLI, A. L.; PREVOT, A. B.; PRAMAURO, E.; EINSCHLAG, F. G. Effect of simulated solar light on the autocatalytic degradation of nitrobenzene using Fe<sup>3+</sup> and hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 201, p. 32–38, 2009.
- CHAN, A. H. C.; CHAN, C. K.; BARFORD, J. P.; PORTER, J. F. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 1125–1135, 2003.
- CHANG, M-W.; CHUNG, C-C.; CHERN, J-M.; CHEN, T-S. Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 135-140, 2010.

- CHEN, H-W.; KUO, Y-L.; CHIOU, C-S.; YOU, S-W.; MA, C-M.; CHANG, C-T. Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a magnetic catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 795-800, 2010.
- CONDIAS. Disponível em: <[http://condias.de/cms/front\\_content.php?idart=11&changelang=2](http://condias.de/cms/front_content.php?idart=11&changelang=2)>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- DAFALE, N.; WATE, S.; MESHARAM, S.; NANDY, T. Kinetic study approach of remazol black-B use for the development of two-stage anoxic–oxic reactor for decolorization/biodegradation of azo dyes by activated bacterial consortium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 319–328, 2008.
- DAMODAR R. A.; YOU S.-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 44–49, 2010.
- DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 44–49, 2010.
- DAS, P.; MUKHERJEE, S.; CANGULY, S.; BHATTACHARYAY, B. K.; DATTA, S. Genetic algorithm based optimization formulti-physical properties of HSLA steel through hybridization of neural network and desirability function. *Computational Materials Science* v. 45, p. 104–110, 2009.
- DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 1118-1121, 2010.
- DUTTA, P. K.; RAY, A. K.; SHARMA, V. K.; MILLERO, F. J. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 278, p. 270–275, 2004.
- EMELINE, A. V.; ZHANG, X.; JIN, M.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Spectral dependences of the activity and selectivity of N-doped TiO<sub>2</sub> in photodegradation of phenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 207, p. 13-19, 2009.
- EPLING, G. A.; LIN, C. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light. *Chemosphere*, v. 46, p. 561–570, 2002.

- ESCO INTERNATINAL. Disponível em:  
<<http://www.escouk.com/http://www.hanovia.com/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- ESCO INTERNATINAL. Disponível em: <[http://www.heraeus-noblelight.com/en/home/noblelight\\_home.aspxhttp://www.hanovia.com/](http://www.heraeus-noblelight.com/en/home/noblelight_home.aspxhttp://www.hanovia.com/)>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation process of phenol degradation. *Water research*, v. 36, p. 10034-42, 2002.
- FERNÁNDEZ-GARCIA, A.; ZARZA, E.; VALENZUELA, L.; PÉREZ, M. Parabolic-trough solar collectors and their applications. *Renew able and Sustainable Energy Reviews* v. 14, p. 1695-1721, 2010.
- FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; NIEVES, S. J.; MALATO S. J. Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena *Colloid Interface Sci.*, v. 227, p. 510-516, 2000.
- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogenia com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Artigo Técnico – Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 9, n° 4, p. 335-342, 2004.
- FLORES, Y.; FLORES, R.; GALLEGOS, A. A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 281, p. 184–191, 2008.
- FREITAS, A. M. Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias. Tese (Tese em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2008.
- FROST & SULLIVAN LIMITED. Water treatment is among the fastest growing markets in Brazil. *Membrane Technology*, v. 2009, p. 5, Issue 2, 2009.
- GAD-ALLAH, T. A.; KATO, S.; SATOKAWA, S.; KOJIMA, T. Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Parametric and kinetic studies. *Desalination*, v. 244, p. 1–11, 2009.
- GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, v. 83, p. 316-322, 2009.

- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, p. 1-12, 2008.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, v. 50, p. 71–78, 2003.
- GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, v. 21, p. 41–47, 2001.
- GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 459-464, 2007.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONE, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, nº 1, 2000.
- GUARDA, A. Lavanderias voltam a poluir o Capibaribe. *Jornal do Comercio*, p. 6-7, 08 de fevereiro, 2009.
- HAANDEL, A.; MARAIS, G. O comportamento do sistema do lodo ativado. Teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande: Epgraf, 472 p. ISBN 900-847, 1999.
- HAN, F.; KAMBALA, V. R. S.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAN, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 359, p. 25-40, 2009.
- HANOVIA. Disponível em: <<http://www.hanovia.com/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- HASSEMER, M. E. N. “Oxidação fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil”. Florianópolis: Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2006.
- HIGARASHI, M. M. Processos oxidativos avançados aplicado a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Tese (Tese em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1999.

- HOPPER, D. P. Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando processos oxidativos avançados. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2007.
- HUANG<sup>a</sup>, H-H.; TSENG, D-H.; JUANG, L-C. Heterogeneous photocatalytic degradation of monochlorobenzene in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 186-193, 2008.
- HUANG<sup>b</sup>, Y-H.; HUANG, Y-F.; CHANG, P-S.; CHEN, C-Y. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 655–662, 2008.
- HUERTAS, E.; SALGOT, M.; HOLLENDER, J.; WEBER, S.; DOTT, W.; KHAN, S.; SCHÄFER, A.; MESSALEM, A.; BIS, B.; AHARONI, A.; CHIKUREL, H. Key objectives for water reuse concepts. *Desalination*, v. 218, p. 120-131, 2008.
- JEONG, I-J.; KIM, K-J. An interactive desirability function method to multiresponse optimization. *European Journal of Operational Research*, v. 195, p. 412-426, 2009.
- JEVONS K. Textile industry dye-house water recovery and reuse. *Membrane Technology*, v. 2000, p. 8-9, 2000.
- KAMMRADT, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação (Dissertação em Hidráulica e Saneamento). Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2004.
- KAPANEN, A.; ITÄVAARA, M. Ecotoxicity Tests for Compost Applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 49, p. 1-6, 2001.
- KOVÁCS, K. L. Redes Neurais Artificiais - Fundamentos e Aplicações. Editora Acadêmica. São Paulo, 1996.
- KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; D. Mantzavinos Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Research*, v. 41, 2236-2246, 2007.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n° 1, p. 78-82, 2002.
- KURION. Disponível em: <<http://www.kurion.co.uk/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.

- LENNTECH. Disponível em:  
<<http://www.lenntech.com/library/oxidation/oxidation.htm>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- LIFETECH. Disponível em:  
<<http://www.lifetechozone.com/http://www.hanovia.com/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- LIMA, H. S. As lavanderias de jeans de Toritama: uma contribuição para a gestão das águas. Dissertação (Dissertação em Gestão Pública para o Desenvolvimento do Nordeste). Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2006.
- LIN S. H.; CHEN M. L. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange. *Desalination*, v. 109, p. 121-130, 1997a.
- LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, v. 31, p. 868-876, 1997b.
- LU, X.; LIU, L.; LIU, R.; CHEN, J. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, v. 258, p. 229-232, 2010.
- LUCAS, M. S.; PERES J. A. Decolorization of the azo dye Rective Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 71, p. 236-244, 2006.
- LUCAS, M. S.; PERES J. A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar light processes. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 622-629, 2007.
- MACHADO, A. E. H.; XAVIER, T. P.; SOUZA, D. R.; MIRANDA, J. A.; DUARTE, E. T. F. M.; RUGGIERO, R.; OLIVEIRA, L.; SATTTLER, C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production wastewater. *Solar Energy*, v. 77, p 583–589, 2004.
- MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 990–1003.
- MALATO, S.; IBÁÑEZ, P. F.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, p. 1-59, 2009.
- METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th.ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.
- MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH5 in a solar CPC reactor. *Water research*, v. 42, p. 4125-4132, 2008.

- MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M. T. Hand Book of Photochemistry. Third Edition. Taylor & Francis Group, 2006.
- MONTEAGUDO J. M.; DURÁN A.; MARTÍN I. S.; AGUIRRE M. Catalytic degradation of Orangell in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C–solar pilot-plant system. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, p. 120–129, 2010.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; LÓPEZ-ALMODÓVAR, C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, p. 46-55, 2008.
- MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campo de petróleo. Tese (Tese em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2010.
- MOZIA S.; TOMASZEWSKA M.; MORAWSKI A. W. Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO<sub>2</sub> bed. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 60-66, 2007.
- MOZIA, S. - Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 71–91, 2010.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, v. 63, p. 315–321, 2004.
- NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. Fotoquímica no Brasil. *Química Nova*, v. 25, supl. 1, p. 34-38, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. B.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química nova*, v. 30, nº 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar. Tese (Tese em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1995.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICE, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v.49, nº 1-2, p. 14-24, 1997.

- OHP® PROCESS. Disponível em:  
<<http://www.fmcforet.com/tecnologiasoxidacion/Oxidaci%C3%B3nH%C3%BAmeda/ProcesoOHP/tabid/3716/language/en-GB/Default.aspx>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- ONION ENTERPRISES. Disponível em:  
<<http://www.enviroyellowpages.com/clients/1940/index3.htm>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- OZOMAX INC. Disponível em:<<http://www.ozomax.com/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- PALOMINOS R. A.; MORA A.; MONDACA M. A.; PÉREZ-MOYA M.; MANSILLA H. D.; Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 460–464, 2008.
- PALOMINOS, R. A.; MONDACA, M. A.; GIRALDO, A.; PENUELA, G.; MOYA, M. P.; MANSILLA, H. D. – Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today* v.144, p. 100-105, 2009.
- PASTRE, J. C.; CORREIA, C. R. D. Catalisadores contendo carbenos n-heterocíclicos como ligantes: propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes. *Quim. Nova*, v. 31, nº 4, p. 872-884, 2008.
- POKROVSKI, G. S.; SCHOTT, J.; FARGES, F.; HAZEMANN, J-L. Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: Insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, nº 19, p. 3559–3573, 2003.
- PRIMO O, RIVERO M J, ORTIZ I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 834–842, 2008.
- PUC-RIO – Processos Oxidativos Avançados. Certificação digital N° 9924929/CA, Site: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br> [http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG\\_0599.EXE/6043\\_6.PDF?NrOcoSis=16804&CdLinPrg=pt](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/6043_6.PDF?NrOcoSis=16804&CdLinPrg=pt). Acessado em 2008.
- QASIM, M. Simplified Concepts in Spectroscopy and Photochemistry. Technical Report IRRP-97-3 April 1997.
- RAJESHWAR, K., OSUGI, M. E., CHANMANEE, W., CHENTHAMARAKSHAN, C. R., ZANONI, M. V. B., KAJITVICHYANUKUL, P., KRISHNAN, A. – Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, p. 171-192, 2008.

- REUTERGLRDH, L. B.; IANGPHASUK, M. – Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between  $\text{TiO}_2$  e CdS photocatalysis. *Chemosphere*, v. 35, nº 3, p. 585-596, 1997.
- ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. *Fundamentals of Photochemistry*. New age international (P) limited, publishers, 1978.
- RUPPERT, G.; BAUER, R. Y.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p. 73-75, 1993.
- SALGOT, M. Water reclamation, recycling and reuse: implementation issues. *Desalination*, v. 218, p. 190–197, 2008.
- SANTOS, E. O. Caracterização e biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2006.
- SCHOEBERL P.; BRIK M.; BRAUN R.; FUCHS W. Treatment and recycling of textile wastewater case study and development of a recycling concept. *Desalination*, v. 171, p. 173-183, 2004.
- SCHRANK, S. G. Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação. Tese (Tese em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2003.
- SHIRAIISHI, Y.; HIRAI, T. – Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* v. 9, p. 157-170, 2008.
- SILVA, L. P. Modificação e imobilização de  $\text{TiO}_2$  visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. Dissertação (Dissertação em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química – Universidade de São Paulo – USP, 2007.
- SILVA, MARCO AURÉLIO. Brasil Escola: <http://www.brasilecola.com/fisica/a-experiencia-young.htm>. Acessado em 01 de Outubro de 2011.
- SOUTAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. – Decolorization and degradation of reactive

azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, v. 250, p. 345–350 2010.

— SPARTAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES. Disponível em:

<<http://www.spartanwatertreatment.com/ozone-generator-products.html>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.

— STACKELBERG, P. E; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. – Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, v. 329, p. 99-113, 2004.

— SUN, J-H, SUN, S-P, WANG, G-L, QIAO, L-P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 647-652, 2007.

— TABRIZI G. B.; MEHRVAR M. Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Separation and Purification Technology*, v. 49, p. 115-121, 2006.

— TAKUMA Co, Ltd. Disponível em:

<[http://www.gec.jp/JSIM\\_DATA/WASTE/WASTE\\_4/html/Doc\\_485.html](http://www.gec.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_4/html/Doc_485.html)<http://www.hanova.com/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.

— TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, v. 61, p. 103-108, 2008.

— TELEMACO, E. P. Degradação fotoquímica de efluentes industriais contendo polipropileno e isoniazida. Tese (Tese em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2008.

— TIQUIA, S. M.; TAM N. F. Y.; HODGKISS, I. J.. Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. *Environmental Pollution*, v. 93, p. 249-256, 1996.

— TOKUMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. *Water research*, v. 42, p. 4665-4673, 2008.

- TORRADES F, PÉREZ M, MANSILLA H D, PERAL J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, v. 53, p. 1211-1220, 2003.
- TREATEC 21 INDUSTRIES LTD. Disponível em: <<http://www.treatec21.com/Eng/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- TROVÓ A G, NOGUEIRA R F P, AGÜERA A, FERNANDEZ-ALBA A R, SIRTORI C, MALATO S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, v. 43, p. 3922-3931, 2009.
- TUNC, Ö.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p. 187-198, 2009.
- VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Escola de Química*, São Paulo, v. 30, nº 3, p. 7-13, 2005.
- VALERIO M. E.; GARCÍA J. F.; PEINADO, F. M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in oils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Science of the Total Environment*, v. 378, p. 63-66, 2007.
- VANOX™. Disponível em: <[http://www.water.siemens.com/en/products/physical\\_chemical\\_treatment/advanced\\_oxidation/Pages/vanox.aspx](http://www.water.siemens.com/en/products/physical_chemical_treatment/advanced_oxidation/Pages/vanox.aspx)><<http://www.kurion.co.uk/>>. Acessado em: 03 Abr. 2013.
- VAZQUEZ, J. C. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tese (Tese em Ciências Químicas). Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, 2002.
- VELLA, G., IMOBERDORF, G. E., SCLAFANI, A., CASSANO, A. E., ALFANO, O. M., RIZZUTI, L. – Modeling of a  $\text{TiO}_2$ -coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, p. 399–407, 2010.
- VIANNA V. B.; TÔRRES A. R.; AZEVEDO E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Quim. Nova*, v. 31, nº 6, p. 1353-1358, 2008.

- WANG K.; GUO J.; YANG M.; JUNJI H.; DENG R. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1243-1248, 2009.
- WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 714-720, 2008.
- WENZEL H.; KNUDSEN H. H.; KRISTENSEN G. H.; HANSEN J. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton. *Desalination*, v. 108, p. 195-203, 1996.
- WU Y.; ZHOU S.; QIN F.; ZHENG K.; YE X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 533-539, 2010.
- YU, C-H.; WU, C-H.; HO, T-H.; HONG, P. K. A. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 578–583, 2010.
- ZHANG, J.; ZHOU, B.; ZHENG, Q.; LI, J.; BAI, J.; LIU, YU.; CAI, W. Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array. *Water research*, v. 43, p. 1986-1992, 2009.
- ZHOU M, HE J. Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation- A comparative study. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 1902-1910, 2007.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 21, nº 3, 1998.
-