

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS EM REATORES FOTO-
OXIDATIVOS**

Daiane Cristina Lenhard

Mestre em Engenharia Química, UEM, 2006.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Alessandra Zacarias dos Santos

Tese de doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

L566t Lenhard, Daiane Cristina
Tratamento de efluentes têxteis em reatores foto-oxidativos / Daiane Cristina Lenhard. -- Maringá, 2010. xix, 132 f. : il. algumas color., figs., tabs.

Orientador : Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares.
Co-orientador : Prof^a. Dr^a. Alessandra Zacarias dos Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

1. Efluente têxtil - Tratamento. 2. Efluente - Tratamento - Lavanderia industrial. 3. Foto-oxidação catalítica - Dióxido de titânio - Tratamento. 4. Reator de lama - Catalisador em suspensão. 5. Semicondutor - Dióxido de titânio. 6. Reator de filme fino - Catalisador imobilizado. 7. Escala semipiloto. I. Tavares, Célia Regina Granhen, orient. II. Santos, Alessandra Zacarias dos, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


Esta é a versão final da tese de doutorado apresentada por Daiane Cristina Lenhard perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 05 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares
Orientadora


Drª Alessandra Zacarias dos Santos
Coorientadora


Drª Cláudia Telles Benatti
Membro


Dr. Edmilson Cesar Bortoletto
Membro


Prof. Dr. Noboru Hioka
Membro


Profª Drª Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro

“Antes de chorar sobre os limites que possui, antes de reclamar de suas inadequações, e fadar o seu destino ao fim, aceita o desafio de pousar os olhos sobre este aparente estado de fraqueza, e ouse acreditar, que mesmo em estradas de pavimentações precárias, há sempre um destino que poderá nos levar ao local onde o sol se põe tão cheio de beleza.” (Fábio de Melo)

AGRADECIMENTOS

Á Deus.

Ao meu pai Hélio, à minha mãe Délia, aos meus irmãos Luana e Oziel pelo apoio e compreensão nos momentos mais complicados. Amo vocês.

Às minhas orientadoras, Dra. Célia Regina Granhen Tavares e Dra. Alessandra Zacarias dos Santos, pela confiança e paciência em todas as etapas da pesquisa.

Às minhas grandes amigas, Roselene, Araceli, Camila e Indianara por estarem sempre por perto nos momentos difíceis e por tornarem minha vida mais alegre e divertida. Adoro vocês.

Aos colegas Renata, Gustavo, Verônika e André, pelas grandes contribuições durante a execução dos experimentos.

À todos os colegas do laboratório, pela amizade e por tornarem a convivência mais divertida.

Às Lavanderias Industriais que participaram do projeto, por todo apoio para que fosse possível a realização dos experimentos.

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

À CAPES, SEBRAE, FINEP e IDR, pelo suporte financeiro.

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS EM REATORES FOTO- OXIDATIVOS

AUTORA: Me. DAIANE CRISTINA LENHARD

ORIENTADORES: Dra. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Dra. ALESSANDRA ZACARIAS DOS SANTOS

Tese de doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco E46, CEP: 87020-900, Maringá-PR, Brasil; Defendida em 05 de fevereiro de 2010.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a possibilidade de tratamento de efluentes de lavanderias têxteis industriais pelo processo de foto-oxidação catalítica. Para isso, um levantamento de dados dos processos de doze lavanderias industriais da região de Maringá e de seus efluentes foi realizado. Em seguida, foi avaliado o tratamento de diferentes efluentes em quatro reatores foto-oxidativos: dois em escala de bancada (reator de filme fino, com catalisador imobilizado e reator lama, com catalisador em suspensão) e dois em escala semipiloto (reator lama e reator com lâmpada submersa).

No reator de filme fino, em escala de bancada, foram realizados ensaios com diferentes fontes de radiação ultravioleta, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão. Os resultados obtidos com as lâmpadas de alta pressão apresentaram-se melhores que aqueles com lâmpadas de baixa pressão. Nos ensaios em reator de lama, foram avaliados diferentes parâmetros para o tratamento de efluentes de três lavanderias, de forma a se obter a melhor condição experimental para cada um deles. Para isso, foi realizado um planejamento experimental com cinco fatores em dois níveis. As melhores condições obtidas para o efluente de uma das lavanderias avaliadas, foram utilizadas para posteriores experimentos, em escala de bancada e também em escala semipiloto. Os melhores resultados de descoloração foram obtidos quando utilizou-se o reator de lama,

muito provavelmente devido à maior área de contato catalisador efluente, conseguida nesta configuração.

No reator lama, em escala semipiloto, foi avaliada a utilização de dióxido de titânio analítico e comercial, assim como a utilização do catalisador analítico, combinado ao peróxido de hidrogênio. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o catalisador comercial e o analítico combinado ao peróxido de hidrogênio. Também foi avaliada a utilização do dióxido de titânio comercial em diferentes concentrações, e os melhores resultados foram obtidos utilizando-se 1g.L^{-1} do catalisador.

Foram realizados testes para verificação da toxicidade dos efluentes têxteis, antes e após o tratamento pelo processo foto-oxidativo no reator de lama. Para estes ensaios foi utilizado micro-crustáceo *artemia salina*. Os testes indicaram redução na toxicidade do efluente após o tratamento, podendo-se inferir portanto, que os produtos formados na reação não são tóxicos.

Foi realizada ainda, uma análise do resíduo sólido gerado nos tratamentos no reator de lama, em escala semipiloto, sendo este classificado como CLASSE II-B, ou seja, não perigoso e não inerte, devendo ser descartado em aterro sanitário industrial próprio para esta classe de resíduo sólido.

No reator de lâmpadas submersas, em escala semipiloto, não foi utilizado catalisador, apenas um oxidante auxiliar, o peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos, no entanto, não foram promissores, não se verificando descoloração significativa do efluente.

TEXTILE WASTEWATER TREATMENT IN PHOTO-OXIDATIVE REACTOR

AUTHOR: Ms. DAIANE CRISTINA LENHARD

SUPERVISORS: Dr^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Dr^a. ALESSANDRA ZACARIAS DOS SANTOS

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduated Program; State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco E46, CEP: 87020-900, Maringá-PR, Brasil; Presented on February 05, 2010.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the possibility of treating effluents from textile industrial laundries by the process of photocatalytic oxidation. For this, a survey of data from the processes of industrial laundries from Maringá and from their effluent was conducted. Then, the treatment of effluents was evaluated in four different photocatalytic oxidation reactors: two on a bench scale (a thin film reactor, with immobilized catalyst, and a slurry reactor, with the catalyst in suspension) and two in a semi-pilot scale (a slurry reactor and a reactor with submerged lamps).

Using the thin film reactor, in bench scale, tests were conducted using mercury vapor lamps of high- and low-pressure. The results obtained using the high pressure lamps were better than the ones obtained using the low pressure lamps. In the tests using the slurry reactor, different parameters were evaluated for the treatment of effluents from three laundries aiming to obtain the best experimental conditions for each one. For this, an experimental design with five factors at two levels was accomplished. The best conditions obtained for the effluent from one of the laundry were used for subsequent experiments in bench scale and also in a semi-pilot. The best decolorization results were obtained using the slurry reactor, which is probably due to the higher contact area obtained in this configuration.

In the slurry reactor, on semi-pilot scale, the use of analytical grade titanium dioxide and commercial titanium dioxide as well as the combination of analytical grade catalyst and hydrogen peroxide was evaluated. The best results were obtained using the analytical grade

titanium dioxide and commercial titanium dioxide combined with hydrogen peroxide. In three conditions, it was possible to reuse the catalyst four times. The use of commercial titanium dioxide in different concentrations was also evaluated and the best results were obtained using 1 g.L^{-1} of catalyst.

Tests were carried out to verify the toxicity of textile effluents before and after treatment by photo-oxidative process using the slurry reactor. For these tests the micro-crustacean *Artemia salina* was used. The tests indicated a reduction in toxicity of the effluent after the treatment, therefore, it can be inferred that the intermediate compounds formed after the reaction are not toxic.

The analyses of the solid waste generated in the treatments using the slurry reactor, on semi-pilot scale, were also accomplished. They were classified as CLASS II-B, or non-hazardous and non-inert, and should be disposed of in industrial landfill specific for this class of solid waste.

Using the reactor with submerged lamps, on semi-pilot scale, the catalyst was not used. Only hydrogen peroxide was used, as an auxiliary oxidant. The results, however, were not promising and there were no significant decolorization of the effluent.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO	4
2.1. O efluente de indústrias têxteis	4
2.2. Processos utilizados no tratamento de efluentes têxteis	5
2.3. Processos oxidativos avançados (POAs)	6
2.4. Foto-oxidação catalítica	8
2.4.1. <i>Os semicondutores</i>	9
2.4.2. <i>Fontes de radiação ultravioleta</i>	11
2.4.3. <i>Mecanismo geral das reações mediadas por semicondutores na foto-oxidação catalítica</i>	12
2.4.4. <i>Fatores que influenciam o processo de foto-oxidação catalítica</i>	14
2.4.5. <i>Cinética das reações de foto-oxidação</i>	19
2.4.6. <i>Reatores foto-oxidativos</i>	21
2.4.7. <i>Algumas aplicações da foto-oxidação catalítica no tratamento de compostos poluidores</i>	28
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Coleta e caracterização dos efluentes de lavanderias	35
3.2 Reatores foto-oxidativos	35
3.2.1 <i>Reatores em escala de bancada</i>	35
3.2.2 <i>Reatores em escala semipiloto</i>	37
3.3 Catalisador	39
3.4 Corantes e efluentes têxteis	39
3.5 Procedimentos experimentais	41
3.5.1 <i>Ensaio em reator de filme em escala de bancada</i>	41
3.5.2 <i>Ensaio em reator de lama em escala de bancada</i>	42
3.5.3 <i>Ensaio em reatores em escala semipiloto</i>	45
3.6 Estudos cinéticos	46
3.7 Análise do resíduo sólido gerado nos tratamentos em escala semipiloto	46
3.8 Metodologia analítica	46

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Caracterização dos efluentes das lavanderias	49
4.2 Caracterização do dióxido de titânio	53
4.2 Ensaio de tratamento em reator de filme em escala de bancada	55
4.2.1 Testes de degradação do corante preto intenso.....	55
4.2.2 Testes com efluente da Lavanderia K (E1)	60
4.3 Ensaio de tratamento de efluentes em reator lama em escala de bancada	67
4.3.1 Ensaio preliminares	67
4.3.2 Caracterização dos efluentes das diferentes lavanderias	70
4.3.3 Planejamento experimental	71
4.3.4 Cinética de descoloração do efluente K, utilizando lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão.....	79
4.3.5 Reutilização do catalisador, TiO_2 , em ensaios de descoloração do efluente K, utilizando lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão.....	82
4.4 Ensaio de tratamento de efluentes da lavanderia K em reator lama em escala semipiloto	83
4.5. Análise do resíduo sólido gerado nos experimentos no reator lama em escala semipiloto	98
4.6 Experimentos em reator semipiloto com lâmpadas submersas	100
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	1044
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1077
APÊNDICES	116
APÊNDICE 1 - CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO E DOS EFLUENTES DAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS	116
APÊNDICE 2 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS A PARTIR DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	118
ANEXOS	126
ANEXO I – MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2^{5-1}	126
ANEXO II- METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS	127
ANEXO III - DETERMINAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO POR MICRO MÉTODO (APHA, 1995)	129
ANEXO IV – METODOLOGIA DOS TESTES DE TOXICIDADE, UTILIZANDO O MICROCRUSTÁCEO <i>Artemia salina</i>	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1. Características das lâmpadas à vapor de mercúrio.	11
Tabela 3. 1. Variáveis e níveis considerados nos planejamentos de experimentos para os três efluentes.	43
Tabela 4. 1. Caracterização das amostras de TiO ₂ pelo método de adsorção de Nitrogênio.	54
Tabela 4. 2. Comprimentos de onda típicos de alguns grupos cromóforos.	58
Tabela 4. 3. Parâmetros obtidos para cinética de primeira ordem, da degradação do corante preto intenso pelo processo foto-oxidativo, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta.	59
Tabela 4. 4. Características do efluente têxtil (E1), utilizado nos experimentos em reator filme.	60
Tabela 4. 5. Parâmetros obtidos para cinética de primeira ordem, da degradação do efluente têxtil (E1) pelo processo foto-oxidativo, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta.	65
Tabela 4. 6 Parâmetros cinéticos da descoloração do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica, utilizando lâmpada de baixa pressão de 15W TiO ₂ em suspensão (1,0g.L ⁻¹).	68
Tabela 4. 7. Características dos efluentes das lavanderias G, H e K.	71
Tabela 4. 8. Análise de variância para a descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.	72
Tabela 4. 9. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.	73
Tabela 4. 10. Condições experimentais obtidas para descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.	74
Tabela 4. 11. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.	74
Tabela 4. 12. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.	75
Tabela 4. 13. Condição experimental obtida para a descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.	76
Tabela 4. 14. Análise de variância para a descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.	76

Tabela 4. 15. Análise de variância para a descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.....	77
Tabela 4. 16. Melhor condição experimental para descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.	78
Tabela 4. 17. Parâmetros cinéticos da descoloração do efluente (E2).	80
Tabela 4. 18. Resultados dos experimentos realizados no reator semipiloto com reutilização de TiO ₂ analítico (1,0 g.L ⁻¹).	84
Tabela 4. 19. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis com reutilização de TiO ₂ analítico (1,0 g.L ⁻¹) em reator lama em escala semipiloto.....	85
Tabela 4. 20. Resultados dos experimentos realizados no reator semipiloto utilizando TiO ₂ analítico (1,0 g.L ⁻¹), utilizando peróxido de hidrogênio (100 mg.L ⁻¹), como oxidante auxiliar.....	87
Tabela 4. 21. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO ₂ analítico (1,0 g.L ⁻¹) e peróxido de hidrogênio (100 mg.L ⁻¹) em reator lama em escala semipiloto.	88
Tabela 4. 22. Resultados dos experimentos realizados no reator lama em escala semipiloto utilizando TiO ₂ comercial (1,0 g.L ⁻¹).	89
Tabela 4. 23. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO ₂ comercial (1,0 g.L ⁻¹) em reator lama em escala semipiloto.....	90
Tabela 4. 24. Resultados dos experimentos no reator semipiloto variando a concentração do catalisador comercial.	91
Tabela 4. 25. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO ₂ comercial nas concentrações de 1,0 g.L ⁻¹ e 0,5 g.L ⁻¹	92
Tabela 4. 26. Parâmetros cinéticos de redução de COT de efluentes têxteis utilizando TiO ₂ comercial nas concentrações de 1,0 g.L ⁻¹ e 0,5 g.L ⁻¹	94
Tabela 4. 27. Porcentagem de mortalidade observada pelo teste de toxicidade com <i>Artemia salina</i> , nos experimentos de tratamento de efluentes têxteis pelo processo foto-oxidativo com diferentes concentrações de TiO ₂	95
Tabela 4. 28. Características dos efluentes do processo de tingimento, antes e após os tratamentos pelo processo de foto-oxidação catalítica.	96
Tabela 4. 29. Parâmetros cinéticos da descoloração dos efluentes de banho de tingimento.	97
Tabela 4. 30. Parâmetros avaliados a partir dos testes de lixiviação e solubilização do resíduo sólido gerado nos ensaios de foto-oxidação em escala semipiloto.....	99

Tabela 4. 31. Resultados obtidos para o tratamento de efluentes têxteis em reator em escala semipiloto com lâmpadas submersas.....	102
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução; A: espécie aceptora de elétrons; D: espécie doadora de elétrons. Fonte: KUNZ <i>et al.</i> (2002).....	8
Figura 2. 2. Cella unitária de TiO ₂ . a) rutilo e b) anatase.	10
Figura 2. 3. Reator foto-oxidativo convencional utilizado por PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004).	22
Figura 2. 4. Foto-reator utilizado por HE <i>et al.</i> (2005) para a degradação de ácido ascórbico.	22
Figura 2. 5. Fotorreator utilizado por AKYOL <i>et al.</i> (2004): (A) montagem das lâmpadas, (B) reator de quartzo, (C) lâmpadas de UV, (D) e (E) entradas de ar, (F) medidor de fluxo, (G) agitador, (H) ponto de amostragem, (I) banho de gelo, (J) fonte de energia.	23
Figura 2. 6. Diagrama esquemático do reator: (a) vista lateral; 1- “Labyrinth flow reactor”; 2- tanque; 3- fonte de luz UV; 4- bomba peristáltica; e (b) vista superior dos tubos de quartzo do reator.	24
Figura 2. 7. Diagrama esquemático da fixação do catalisador ao tubo de quartzo.	24
Figura 2. 8. Diagrama geral do reator utilizado por MANSILLA <i>et al.</i> (2006) para ensaios de fotodegradação de EDTA: (A) reator anular com a lâmpada germicida; (B) bomba peristáltica; (C) entrada de oxigênio.	25
Figura 2. 9. Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) instalado na Plataforma Solar de Almería. Fonte: GÁLVEZ <i>et al.</i> (2001b)	26
Figura 2. 10. Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois fotorreatores catalíticos tipo TFFBR (Foto: D. Hufschmidt, Universidade de Hannover). Fonte: BAHNEMANN (2004).	27
Figura 2. 11. Instalação experimental de um reator de placa plana utilizado pelo ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemanha) nas instalações da Plataforma Solar de Almería. Fonte: GÁLVEZ <i>et al.</i> (2001b).	27
Figura 2. 12. Reflexão solar. (a) em um Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) (b) em um coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC). Fonte: Adaptado de ALFANO <i>et al.</i> (2000).	28

- Figura 2. 13. Coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC) sem concentração solar. (a) Plataforma Solar de Almería. (b) Planta experimental industrial de foto-oxidação catalítica com 100 m² de coletores CPC (Madrid). Fonte: GÁLVEZ *et al.* (2001a)... 28
- Figura 3. 1. Reator foto-oxidativo de filme: A) mecanismo de regulagem da inclinação do reator; B) placa de vidro com catalisador imobilizado; C) reservatório de entrada do efluente; D) mecanismo de saída do efluente. 36
- Figura 3. 2. Reator fotocatalítico de lama: A- agitador magnético; B – Entrada de oxigênio; C – lâmpada ultravioleta; D – Copo Béquer..... 37
- Figura 3. 3. Suporte para agitador: a) motor de agitação; b) encaixa da haste de agitação; c) rodas com travas; d) acionamento do motor; e) haste de agitação. 37
- Figura 3. 4. Tanque com capacidade para 320 L: a) orifício para entrada de ar comprimido e para retirada de amostra; b) orifício para acoplagem da bomba para retirada do efluente; c) revestimento de borracha para evitar impacto do suporte com as lâmpadas e impedir o vazamento de luz UV; d) estrutura de chicanas, colocada no interior do tanque..... 38
- Figura 3. 5. Tampa do reator e suporte para as lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão. 38
- Figura 3. 6. Fluxograma geral do processo de tingimento realizado na lavanderia K. 40
- Figura 4. 1. a) Porcentagem de lavanderias que utilizam determinado corante em seus processos. b) Porcentagem de lavanderias que apresentam consumo médio diário de água em determinada faixa. 49
- Figura 4. 2. Porcentagem de lavanderias que utiliza determinado processo para o tratamento dos efluentes gerados..... 50
- Figura 4. 3. a) Porcentagem de lavanderias que reutiliza o efluente tratado e b) Local de descarte do efluente tratado nas lavanderias industriais. 50
- Figura 4. 4. Porcentagem de efluentes com determinada faixa de pH. 51
- Figura 4. 5. Porcentagem efluentes com determinada faixa de (a) cor e (b) turbidez. 52
- Figura 4. 6. Porcentagem de efluentes com determinada faixa de (a) DQO e (b) DBO. 53
- Figura 4. 7. Micrografias das amostras de TiO₂ analítico, feitas em microscópio eletrônico de varredura. (2000 X)..... 54
- Figura 4. 8. Micrografias das amostras de TiO₂ feitas em microscópio eletrônico de varredura: a) analítico calcinado; b) Comercial. (2000 X)..... 55
- Figura 4. 9. Descoloração da solução 0,01g.L⁻¹ do corante preto intenso por processo de foto-oxidação catalítica, em reator de filme, utilizando diferentes fontes de radiação

- ultravioleta: ■ – Lâmpada de 250W; □ – Lâmpada de 250 W, sem TiO₂; ● - Lâmpada de 125W; ○ - Lâmpada de 125W, sem TiO₂; ▲ - Lâmpada de 15W; Δ - Lâmpada de 15W sem TiO₂; × - Sem radiação com TiO₂. 56
- Figura 4. 10. Varreduras de comprimento de onda das soluções de corante preto intenso, antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, sob diferentes fontes de radiação UV: a) Lâmpada de 125W, sem catalisador; b) Lâmpada de 125W, com catalisador; c) Lâmpada de 250W, sem catalisador; d) Lâmpada de 250W, com catalisador; e) Lâmpada de 15W, sem catalisador; f) Lâmpada de 15W, com catalisador. -- antes do tratamento; -- após o tratamento..... 57
- Figura 4. 11. Ajuste dos dados de absorbância para cinética de primeira ordem, em 600nm, da solução do corante preto intenso, em reator filme, utilizando diferentes fontes de radiação ultravioleta; ■ – Lâmpada de 250 W; ● - Lâmpada de 125W; ▲ - Lâmpada de 15 W..... 59
- Figura 4. 12. Descoloração de efluente têxtil pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão: ■ – Lâmpada de 250W; □ – Lâmpada de 250 W, sem TiO₂; ● - Lâmpada de 125W; ○ - Lâmpada de 125W, sem TiO₂; × - Sem radiação com TiO₂. 61
- Figura 4. 13. Descoloração de efluente têxtil pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: ■ – 2 Lâmpadas de 15W; □ – 2 Lâmpadas de 15W, sem TiO₂; ● – 1 Lâmpada de 15W; ○ - 1 Lâmpada de 15W, sem TiO₂; × - Sem radiação com TiO₂. 62
- Figura 4. 14. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão: a) Lâmpada de 250W, sem catalisador; b) Lâmpada de 250W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento..... 62
- Figura 4. 15. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão: a) Lâmpada de 125W, sem catalisador; b) Lâmpada de 125W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento..... 63
- Figura 4. 16. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: a) Lâmpada de 15W, sem catalisador; b) Lâmpada de 15W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento..... 63

- Figura 4. 17. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: a) Duas lâmpadas de 15W, sem catalisador; b) Duas lâmpadas de 15W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento. 64
- Figura 4. 18. Ajuste dos dados de absorbância para uma cinética de primeira ordem, do efluente têxtil tratado pelo processo de foto-oxidação catalítica, em reator de filme, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: ■ – 250W; ● – 125W; ▲ – 1x15W; x – 2x15W. 64
- Figura 4. 19. Descoloração do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpada a vapor de mercúrio de 250W, em reator filme; ■ – Primeiro teste na placa com catalisador; ● – após terem sido realizados dois testes com efluente; ▲ – após 5 testes com efluente; x – após lavagem com ácido sulfúrico. 66
- Figura 4. 20. Evolução da descoloração no tratamento de uma solução $0,01\text{g.L}^{-1}$ do corante preto intenso, por foto-oxidação catalítica, com lâmpada de baixa pressão de 15W e utilizando TiO_2 em suspensão ($1,0\text{g.L}^{-1}$): ■ Calcinado; ● Não-calcinado. 68
- Figura 4. 21. Ajuste dos dados de absorbância, para uma cinética de primeira ordem, de uma solução $0,01\text{g.L}^{-1}$ do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica, utilizando lâmpada de baixa pressão de 15W TiO_2 em suspensão ($1,0\text{g.L}^{-1}$): ■ Calcinado; ● Não-calcinado. 68
- Figura 4. 22. Tratamento do efluente têxtil (E1) por foto-oxidação catalítica, utilizando TiO_2 não calcinado em suspensão, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: ■ 250 W; ▲ 125W; ● 15W; x 2x15W. 69
- Figura 4. 23. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator lama, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: a) 250W; b)125W; c) 15W, d) 2x15W; -- antes do tratamento; -- após o tratamento. 70
- Figura 4. 24. Ajuste cinético, considerando uma reação de ordem zero, para descoloração do efluente E2. 79
- Figura 4. 25. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para a descoloração do efluente E2. 80
- Figura 4. 26. Varredura espectrofotométrica do efluente da lavanderia K, antes (--) e após (--) o tratamento fotooxidativo. 81
- Figura 4. 27. Descoloração do efluente E2 com reutilização do catalisador. 82

- Figura 4. 28. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com reutilização de TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5..... 85
- Figura 4. 29. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com catalisador analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (100 mg.L^{-1}) em reator lama em escala semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5..... 88
- Figura 4. 30. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com TiO_2 comercial ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama em escala semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5..... 90
- Figura 4. 31. Descoloração do efluente utilizando TiO_2 comercial em diferentes concentrações: (◇) - $1,0 \text{ g/L}$; (□) - $0,5 \text{ g/L}$; (Δ) - $1,5 \text{ g/L}$; (○) - $2,0 \text{ g/L}$ 91
- Figura 4. 32. Ajustes cinéticos de descoloração dos efluentes utilizando TiO_2 nas concentrações de: (a) $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, ◇ exp. 1, x exp. 2, Δ exp. 3..... 92
- Figura 4. 33. Varreduras de comprimento de onda dos efluentes tratados em reator lama em escala semipiloto em diferentes concentrações de TiO_2 : a) Experimento 1, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; b) Experimento 2, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; c) Experimento 3, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; d) Experimento 1, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; e) Experimento 2, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; f) Experimento 3, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ 93
- Figura 4. 34. Ajustes cinéticos de redução de COT dos efluentes utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de: (a) $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, ◇ exp. 1, x exp. 2, Δ exp. 3..... 94
- Figura 4. 35. Ajuste cinético para os experimentos com efluente do banho de tingimento: a) ET1 e b) ET2: ● – Teste 1; ■ – Teste 2..... 97
- Figura 4. 36. Análise de difração de Raios-X do resíduo sólido gerado no tratamento de efluentes têxteis por processo de foto-oxidação catalítica..... 99

LISTA DE SÍMBOLOS

h^+	Lacuna fotogerada
e^-	Elétron fotogerado;
BV	Banda de valência do semicondutor;
BC	Banda de condução do semicondutor;
O_L^{2-}	Oxigênio do retículo do TiO_2 .
R_1 e R_2	Substratos
$R_{1(ads)}$	Molécula de substrato adsorvida no catalisador
k_r	Constante de taxa de reação da Equação de Langmuir-Hinshelwood
K_a	Constante de adsorção da Equação de Langmuir-Hinshelwood
S	Concentração do substrato na Equação de Langmuir-Hinshelwood
K_{ap}	Constante cinética aparente de 1ª ordem
Abs_i	Absorbância da solução antes do tratamento
Abs_j	Absorbância da solução após o tratamento
Y	Variável resposta da equação de ajuste estatístico
β_i	Coefficientes da equação ajustada estatisticamente
A, B, C, D e E	Fatores principais considerados nas equação ajustada estatisticamente;
A	Potência da lâmpada utilizada
B	Concentração do catalisador
C	Razão Área/Volume
D	Tempo de reação
E	Concentração de peróxido de hidrogênio

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O setor têxtil é considerado de grande importância para a economia brasileira devido à grande quantidade de indústrias instaladas e pelo fato de estar em constante crescimento. Segundo a Associação Brasileira da Indústria têxtil e de confecção (ABIT), o setor têxtil no Brasil compreende mais de 30 mil empresas e gera 1,65 milhão de empregos em toda a sua extensa cadeia, que inclui fios, fibras, tecelagens e confecções. Além disso, o Brasil está na lista dos 10 principais mercados mundiais da indústria têxtil, bem como entre os maiores parques fabris do planeta; é o segundo principal fornecedor de índigo e o terceiro de malha, está entre os cinco principais países produtores de confecção e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos.

No Paraná, as indústrias de confecções representam uma parcela considerável do Produto Interno Bruto (PIB). Em 2004, o Estado registrou uma produção de 150 milhões de peças por ano e um faturamento anual em torno de R\$ 2,8 bilhões e foi considerado o segundo gerador de empregos do Estado. O Paraná concentra mais da metade da produção industrial de índigo (jeans) do país, sendo que, na região de Maringá, estão instaladas cerca de duas mil confecções, além de tecelagens, lavanderias e fabricantes de materiais de acabamentos.

As indústrias têxteis são geradoras de grande quantidade de efluentes, devido à elevada quantidade de água utilizada durante os processos de lavagem e branqueamento das fibras e operações de tingimento e acabamento dos tecidos. Os efluentes gerados apresentam grande diversidade e complexidade química originadas da grande variedade de fibras, corantes e produtos auxiliares utilizados pelas indústrias.

Além disso, os efluentes têxteis apresentam elevada concentração de cor, o que se deve à presença de corantes, e contêm compostos orgânicos e inorgânicos que, em determinadas concentrações, podem ser tóxicos à vida aquática. A presença de corantes dissolvidos no efluente é bastante visível e, ao serem descartados sem tratamento, estes efluentes podem afetar a estética, a transparência, a solubilidade dos gases e os processos de fotossíntese nos corpos receptores, comprometendo a biota aquática.

Em função das implicações ambientais e de novas regulamentações quanto ao descarte de efluentes, novas tecnologias de tratamento avançado de efluentes vêm sendo pesquisadas. Entre estas tecnologias, o processo de foto-oxidação catalítica tem se mostrado bastante promissor para o tratamento de corantes e efluentes têxteis, possibilitando inclusive a reutilização dos mesmos no processo de tingimento.

A cidade de Maringá é um importante polo atacadista no setor têxtil. No entanto, uma grande parte das indústrias, ou não apresentam sistemas de tratamento de efluentes, ou têm implantado sistemas convencionais que geram quantidades consideráveis de lodo químico ou biológico, que deve ser descartado de forma segura, segundo a legislação brasileira. Isto implica a implantação de sistemas de tratamento de resíduos sólidos, ou de aterros industriais para sua disposição.

Estes fatos indicam a necessidade real de se obter soluções efetivas para o tratamento dos efluentes gerados pelo setor que, em geral, como mencionado, são ineficientes ou inexistentes, gerando, portanto, um grande impacto ambiental para os recursos hídricos do estado e influenciando de maneira significativa o sistema de tratamento de água da região.

Desta forma, existe um grande interesse por parte de algumas indústrias têxteis da região de Maringá em resolver a questão ambiental de tratamento e reutilização das águas residuárias provenientes dos processos têxteis.

Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a utilização do processo de foto-oxidação catalítica para a remediação de efluentes de lavanderias industriais, como forma de minimizar os problemas advindos da geração destes efluentes nas indústrias da região de Maringá. Para a efetivação de tal objetivo, alguns objetivos específicos foram destacados:

- Levantamento de dados relacionados aos processos realizados nas lavanderias industriais, como consumo de água, geração de efluentes, produtos utilizados, entre outros;
- Caracterização de efluentes gerados nas diferentes lavanderias industriais, como forma de se ter um conhecimento geral sobre a qualidade dos efluentes a serem tratados pelo processo foto-oxidativo;
- Avaliação de diferentes configurações de reatores foto-oxidativos; primeiramente em escala de bancada e posteriormente em escala semipiloto, de forma a se obter um processo que fosse aplicável no tratamento dos efluentes analisados;
- Realização de estudos cinéticos dos processos de descoloração de efluentes têxteis, para comparação das velocidades de reação em cada reator;

- Caracterização dos resíduos gerados nos processos foto-oxidativos, para comparação com os resíduos gerados pelos processos atuais de tratamento;

CAPÍTULO 2

REVISÃO

2.1. O efluente de indústrias têxteis

Os efluentes têxteis são considerados de grande potencial poluidor, devido principalmente à grande quantidade gerada e à presença de corantes e compostos orgânicos e inorgânicos que podem comprometer a vida aquática, quando descartados nos corpos receptores sem o tratamento adequado.

O setor têxtil caracteriza-se pelo grande parque industrial instalado e por gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002). A dificuldade em se tratar estes efluentes reside, principalmente, no fato de possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos, muitos deles recalcitrantes e de estrutura complexa, como corantes, surfactantes e aditivos. Em particular, os corantes são considerados os compostos mais problemáticos, uma vez que são difíceis de serem removidos, possuem alta solubilidade e são pouco biodegradáveis.

A molécula de corante utilizada para tingimento de fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Baseados na estrutura química do grupo cromóforo, os corantes são classificados como azo corantes, trietilmelano, phtalocianino, etc. (HEINFLING *et al.*, 1997).

Algumas classes de corantes utilizadas nos processos têxteis, especialmente os azocorantes, têm sido consideradas como carcinogênicas e/ou mutagênicas. Alguns deles também possuem metais pesados que, mesmo em pequenas concentrações, podem acumular-se nos tecidos dos peixes e outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água nos rios. Apesar de seus efeitos serem observados a longo prazo, são altamente danosos, sendo na maioria das vezes mais difíceis de tratar (SILVA, 2005).

Uma das classes de corantes mais utilizadas na indústria têxtil é a de corantes reativos, principalmente em função de características como: facilidade de produção, baixo

custo, constância de estrutura e grande variedade de cores. Esse conjunto de adequadas características, aliado à sua capacidade de fixar-se nas fibras via ligações covalentes, faz com que a produção e utilização de corantes reativos sejam cada vez mais difundidas (ZAMORA *et al.*, 2002).

Os corantes empregados na indústria têxtil são continuamente melhorados e substituídos por compostos mais adequados. Os fabricantes vêm sofrendo pressão constante para o desenvolvimento de corantes que possam ser aplicados com sucesso de forma a utilizar menores quantidades de reagentes auxiliares, especialmente sais, e assim reduzir problemas ambientais associados aos efluentes têxteis (O'NEILL *et al.*, 1999).

Por outro lado, os corantes mais modernos são desenvolvidos para resistirem à ação do tempo, à exposição da luz solar, à água, ao sabão, aos alvejantes e à transpiração. A durabilidade da cor, a estabilidade e a resistência à degradação, têm dificultado a remoção de cor dos efluentes têxteis (CAMMAROTA e COELHO, 2001).

Efluentes gerados em processos têxteis quando descartados sem o devido tratamento, além de modificar a coloração natural dos corpos receptores hídricos, podem provocar alterações em ciclos biológicos afetando principalmente mecanismos de fotossíntese.

Assim, verifica-se a necessidade de se desenvolver processos para tratamento de efluentes gerados nos processos da indústria têxtil, de forma a atender os indicadores e os parâmetros de proteção ambiental, de maneira eficiente e com baixo custo.

2.2. Processos utilizados no tratamento de efluentes têxteis

A pesquisa em torno de métodos para remoção da cor das águas de rejeito tem recebido enorme atenção nos últimos anos. De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotometricamente permitido, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. Assim, por meio da comparação direta entre absorbância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto. Entretanto, nos níveis não detectáveis em escala espectrofotométrica, o problema é mais sério e envolve acumulação e bio-disponibilidade (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As discussões em torno da eficiência, viabilidade e custos dos métodos de tratamento empregados estão presentes nas investigações sobre efluentes têxteis. Comumente, são determinadas as propriedades físicas, como temperatura, turbidez, teor de

sólidos, odor, cor, vazão, material retido, removido ou produzido; propriedades químicas como: DBO, DQO, formas de nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitritos e nitratos), fósforo, óleos e graxas, sais, metais, pH, alcalinidade; e propriedades biológicas como: número e tipos de microrganismos (BALAN, 1999).

Dentre os principais processos utilizados na remoção de cor de efluentes da indústria têxtil pode-se citar: 1) Tratamentos biológicos convencionais (lodo ativado); 2) biodegradação (fungos e bactérias); 3) processos físico-químicos (floculação/coagulação); 4) os métodos de separação (filtração por membranas e adsorção); e 5) métodos oxidativos avançados (ozonização, foto-oxidação catalítica, cloração, eletrólise).

O processo de floculação/coagulação e o processo biológico por lodos ativados são os processos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes têxteis em grande escala. No entanto, por gerarem uma grande quantidade de lodo que necessita de disponibilização adequada, verifica-se uma crescente preocupação em se substituir esses tratamentos por tratamentos que efetivamente degradem o efluente sem a geração de outros resíduos.

Recentemente, alguns processos que vêm recebendo bastante atenção no tratamento de corantes e efluentes têxteis são os processos oxidativos avançados (POAs). Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004), a destruição de poluentes orgânicos por estes processos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase.

Os POAs são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes ($E^0 = 2,8\text{V}$) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando-se, desta forma, como uma alternativa promissora no tratamento de matrizes contaminantes com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, levando-os muitas vezes à total mineralização (MUSZKAT *et al.*, 1995) ou à formação de intermediários biodegradáveis (MILLER *et al.*, 1996).

2.3. Processos oxidativos avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são consideradas alternativas atrativas para a degradação de contaminantes orgânicos não biodegradáveis em efluentes industriais (AZBAR *et al.*, 2004). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos e podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto na fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Embora os POA tenham vantagens significantes em relação aos métodos convencionais de tratamento, uma vez que a oxidação química não resulta em altas quantidades de lodo e é possível uma mineralização quase completa de compostos orgânicos, a principal desvantagem dos POA encontra-se no alto custo dos reagentes e fontes de energia, como luz ultravioleta (AZBAR *et al.*, 2004).

Os radicais hidroxiloss podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Os principais POA estudados são os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e o Reagente de Fenton, e os processos fotocatalíticos.

Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004) as principais vantagens que pode-se citar com relação aos processos oxidativos avançados são:

- mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- são muito usados para degradação de compostos refratários a de outros tratamentos;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pós ou pré-tratamento);
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- quando otimizados, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo de operação;
- possibilitam tratamento *in situ*.

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos com geração de radicais hidroxiloss pelo uso ou não de irradiação ultravioleta (HUANG *et al.*, 1993). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos e os demais são chamados homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A foto-oxidação catalítica é um dos processos oxidativos avançados mais utilizados na degradação de compostos orgânicos, é um exemplo de processo heterogêneo, uma vez que utiliza um semicondutor sólido como catalisador da reação.

2.4. Foto-oxidação catalítica

A foto-oxidação catalítica tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 e ZnO , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do “band gap” do semicondutor (Figura 2.1) para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna na banda de valência e elétrons na banda de condução (ZIOILLI e JARDIM, 1998). As lacunas mostram potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxiloss, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos (SANTANA *et al.*, 2003).

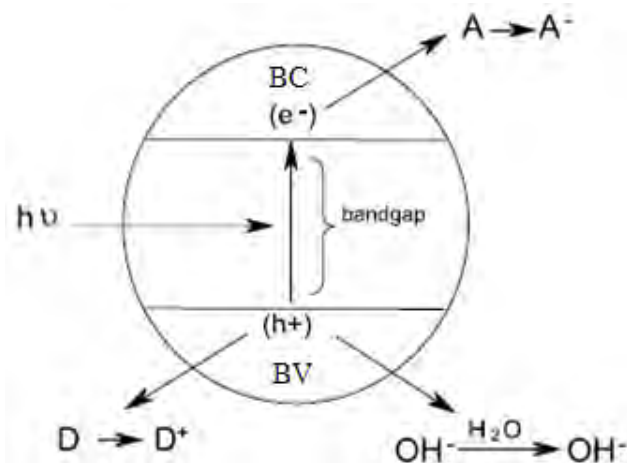
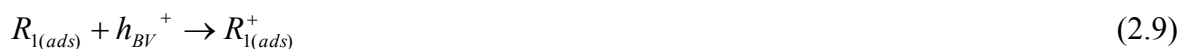


Figura 2. 1. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução; A: espécie aceitadora de elétrons; D: espécie doadora de elétrons. Fonte: KUNZ *et al.* (2002)

O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semiconductor reage diretamente com o composto orgânico (FREIRE *et al.*, 2000).



Já o processo de oxidação indireta ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semiconductor produzindo o radical hidroxilo, que vai oxidar a matéria orgânica (FREIRE *et al.*, 2000).



2.4.1. Os semicondutores

Muitos semicondutores como TiO₂, ZnO, óxido de ferro, Fe₂O₃, podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita. Por exemplo, o semiconductor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd²⁺ e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio é o semiconductor mais utilizado em processos fotocatalíticos, devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO₂ tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos (FREIRE *et al.*, 2000).

A literatura mostra que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO₂, partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (Figura 2.2). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

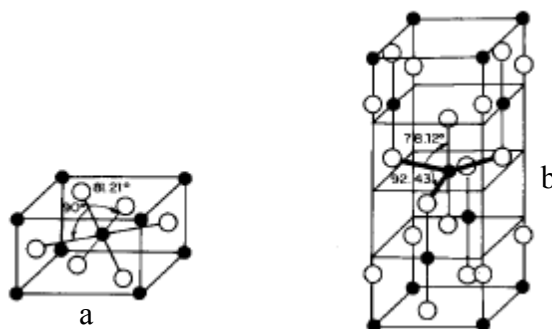


Figura 2. 2. Cella unitária de TiO_2 . a) rutílio e b) anatase.

Fonte: ZIOLLI e JARDIM (1998)

As degradações que utilizam suspensões de TiO_2 são experimentalmente muito trabalhosas, pois levam à necessidade de sucessivas filtrações para separação dos produtos da reação e o catalisador. A fixação do catalisador num suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração. Desta forma, podem ser confeccionados dispositivos do tipo reator tubular de vidro e membranas cerâmicas adequadas para criar um sistema fechado de tratamento de águas (SANTANA *et al.*, 2003).

Outro semicondutor utilizado em foto-oxidação catalítica é o pentóxido de nióbio (óxido de nióbio V), Nb_2O_5 , que pode ser preparado por desidratação do ácido nióbico (SANTANA, 2002). Este semicondutor é insolúvel em água, porém pode ser solubilizado mediante fusão com hidrogenossulfato alcalino ou com carbonato ou hidróxido alcalinos. Portanto, o óxido comporta-se como anfótero, embora o caráter ácido seja muito fraco. É reduzido pelo hidrogênio a NbO_2 a 800-1000°C e, posteriormente, a NbO a temperaturas mais altas e mais lentamente (MARQUES, 2005).

O óxido de zinco (ZnO) é outro semicondutor que tem sido bastante investigado recentemente, como potencial fotocatalisador. O ZnO é tecnicamente obtido por combustão de zinco metálico, e também ocorre nativo como zincita. O produto obtido por combustão do metal é um pó branco, que quando aquecido à 2501°C, torna-se amarelo. Este composto funde-se acima de 2000°C e sublima sob 1atm e 1720°C, e é praticamente insolúvel em água (MARQUES, 2005).

Em estudos comparativos para o tratamento de efluente de branqueamento de celulose e efluente têxtil, foi verificado que o TiO_2 é mais eficiente no tratamento do efluente de branqueamento de celulose e para alguns corantes orgânicos. No entanto, o ZnO foi descoberto como um catalisador mais eficiente na degradação de corantes azo-reativos (AKYOL *et al.*, 2004).

2.4.2. Fontes de radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm. O Comitê Internacional da Iluminação recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), sendo que, frequentemente, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm (WAYNE, 1988).

A radiação ultravioleta pode ser obtida por fontes naturais (radiação solar) ou fontes artificiais (lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio). Dentre estas, as lâmpadas a vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, pelo fato de associarem a um relativo custo baixo e facilidade de funcionamento dois outros fatores, boas eficiências energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV) (WAYNE, 1988; PHILLIPS, 1983; BRAUN *et al.*, 1991).

As propriedades dos três tipos de lâmpadas à vapor de mercúrio são resumidas na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1. Características das lâmpadas à vapor de mercúrio.

<i>Tipo de lâmpada</i>	<i>Espectro de emissão</i>	<i>Características</i>
Baixa pressão (10 ⁻³ a 10 ¹ torr)	Duas bandas estreitas em 253,7 nm (80%) e 189,9 nm. Elevada taxa de conversão da potência elétrica consumida em radiação UV.	- Tempo de vida relativamente longo - Precisam de maior comprimento para proporcionar aumento do fluxo radiante - Temperatura típica: 40°C
Média pressão (~10 ³ torr)	Apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo picos em 365nm (média pressão) e em 436 e 546 nm (alta pressão) os mais intensos.	- Tempo de vida inferior ao das de baixa pressão
Alta pressão (~ 8x10 ⁴ torr)		- elevado fluxo radiante, portanto podem ser compactas (10 a 40 cm) - Atingem temperaturas elevadas (600 a 800°C)

Fonte: CAVICCHIOLI e GUTZ (2003).

As lâmpadas de baixa pressão possuem maior eficiência de conversão da potência em radiação UV do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem

potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). No entanto, para compensar a baixa intensidade luminosa das lâmpadas de baixa pressão, torna-se conveniente a construção de bulbos compridos, às vezes enrolados em forma de espiral, de maneira a se obter um maior fluxo luminoso total (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

Já as fontes de média e alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda a região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UV-A) e têm incursão na região visível, emitindo também uma grande quantidade de calor. Lâmpadas à vapor de mercúrio do tipo usado para iluminação pública podem ser utilizadas como fonte de radiação UV, bastando remover o invólucro externo de vidro, cujas paredes internas são cobertas por material fluorescente, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído precisamente por uma lâmpada à vapor de mercúrio de média/alta pressão num invólucro de quartzo (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

No que diz respeito à radiação solar, esta pode ser usada como fonte de radiação ultravioleta em ensaios de foto-oxidação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400nm na superfície da Terra é de $20\text{-}30\text{W/m}^2$, e é capaz de produzir $0,2\text{-}0,3\text{ mol de fótons.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

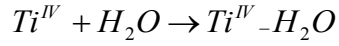
No entanto, para aperfeiçoar o processo com aproveitamento da radiação solar, um dos aspectos que devem ser aprofundados, nas pesquisas sobre foto-oxidação catalítica, é a ampliação do espectro de absorção de luz na região do visível pelo catalisador. A incorporação dos metais aos semicondutores tem sido utilizada com esse objetivo (FERREIRA, 2005).

Dessa forma, na construção de fotorreatores deve-se levar em conta o melhor aproveitamento da radiação, com otimização de esquemas de reflexão e focalização.

2.4.3. Mecanismo geral das reações mediadas por semicondutores na foto-oxidação catalítica

O mecanismo geral para foto-oxidação catalítica utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações a seguir (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

Etapa 1: Adsorção na partícula do catalisador

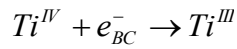
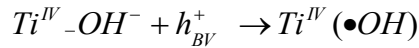
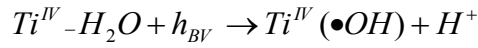


sítios + $R_1 \rightarrow R_{1ads}$; onde R_1 é um substrato.

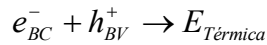
Etapa 2: Excitação do semicondutor



Etapa 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas



Em que:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

O mecanismo da reação de TiO_2 acontece em três sistemas distintos que podem ser estudados pela química do estado sólidos, química de interface e química da solução. Inicia-se pelo semicondutor puro e isolado e chega-se aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja, CO_2 e H_2O (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

2.4.4. Fatores que influenciam o processo de foto-oxidação catalítica

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as propriedades, a concentração, a forma cristalina do semicondutor, forma do uso do catalisador, que pode ser imobilizado, suportado ou em suspensão, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, pH, presença de ânions, durabilidade, eficiência, custo, entre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.4.4.1. Concentração do contaminante orgânico

Nos processos oxidativos avançados a taxa de degradação segue o comportamento de saturação (FERREIRA, 2005). Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato, na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica, depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (VOHRA e DAVIS, 1993).

FREUDENHAMMER *et al.* (1997), citado por FERREIRA (2005), sugerem que para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade.

SELVAM *et al.* (2007) investigaram o efeito da concentração inicial do 4-fluorfenol na sua degradação foto-oxidativa. Os autores verificaram que um aumento na concentração do substrato de 50 para 200 mg/L provocou uma redução na constante de degradação de 0,034 para 0,009, utilizando TiO_2 , e de 0,037 para 0,011, utilizando ZnO.

Recentemente, MAHALAKSHMI *et al.* (2007) avaliaram a degradação do carbonofuran pelo processo de foto-oxidação catalisada por TiO_2 e verificaram um aumento na taxa de degradação do carbonofuran com o aumento da sua concentração

inicial de 50 para 200 mg.L⁻¹. A diminuição da taxa de degradação apenas foi verificada para concentrações de carbonofuran superiores a 200 mg.L⁻¹, fato que os autores atribuem à quantidade insuficiente de radicais ·OH, uma vez que a formação destes radicais é constante para uma dada quantidade de catalisador.

2.4.4.2. Presença de oxidantes auxiliares

Nos processos oxidativos avançados são utilizados inúmeros oxidantes auxiliares, como O₂, O₃, H₂O₂, sais de ferro, além do fotocatalisador e da luz ultravioleta, por exemplo. Outros oxidantes, como peroxi-dissulfato (S₂O₈⁻²) e íons de prata (Ag⁺) também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros (MILLS *et al.*, 1993).

Sabe-se que um problema prático no uso de TiO₂ como fotocatalisador é a recombinação da lacuna de elétron, na ausência de receptores de elétrons apropriados. Uma estratégia para inibir a recombinação dos pares elétron/lacuna (e⁻ / h⁺) é adicionar outros receptores de elétrons à reação, que os aceitem de forma irreversível. Os aditivos devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao ambiente e levar à formação de radicais ·OH ou outros agentes oxidantes (MALATO *et al.*, 1998). Esses oxidantes melhoram a eficiência do processo fotocatalítico em sistemas com elevada intensidade de luz, pela inibição da recombinação e⁻/h⁺, e nos sistemas com baixa intensidade luminosa, induzem o aumento do rendimento quântico devido ao poder oxidante (FERREIRA, 2005).

Oxigênio

O oxigênio é o oxidante mais empregado, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Ele desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação e, sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS *et al.*, 1993).

Além disso, o oxigênio é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais ·OH (VOHRA e DAVIS, 1993). Alguns estudos já demonstraram que a quantidade de oxigênio presente na fase líquida não é suficiente

para oxidar a matéria orgânica na sua totalidade. Dessa forma, ele deve ser adicionado ao sistema ou fotogerado pela própria água sob irradiação. Este processo de geração, entretanto, é muito lento e a sua taxa de produção não consegue se igualar à taxa de consumo de oxigênio requerida durante a mineralização da matéria orgânica (TSENG e HUANG, 1990).

Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Além do oxigênio, o peróxido de hidrogênio é a escolha mais viável, em termos práticos, como oxidante auxiliar para aumentar a taxa de fotomineralização de compostos orgânicos com TiO₂, apesar de excelentes resultados obtidos com S₂O₈⁻² e íons Ag⁺ (MILLS *et al.*, 1993).

Segundo LEGRINI *et al.* (1993), as principais vantagens no uso de H₂O₂ são a capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais •OH por molécula de H₂O₂ fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na foto-oxidação catalítica, é capaz de gerar radicais hidroxilos tanto com as lacunas quanto com os elétrons. Entretanto, possui algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilos e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema.

Segundo BIZANI *et al.* (2006), o peróxido de hidrogênio é apresenta duplo papel durante o processo de degradação foto-oxidativa. Ele “aceita” um elétron da banda de condução, e então, promove a separação de cargas que também forma radicais •OH.

O efeito da concentração de H₂O₂ na taxa de descoloração de soluções com concentração de 50 mg.L⁻¹ de dois corantes na presença de 1 g.L⁻¹ de dióxido de titânio foi avaliado por BIZANI (2006). Os autores verificaram que em baixas concentrações o oxidante aumentou a eficiência do processo. Em altas concentrações, a adição de peróxido causou um decréscimo na taxa de descoloração, pois ele pode agir como um deslocador de radicais hidroxilos. Para os dois corantes testados a concentração ótima de H₂O₂ verificada foi de 100 mg/L.

2.4.4.3. Forma cristalina, propriedades e concentração do catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. Além disso, algumas características dos semicondutores consideradas vantajosas são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna (GÁLVEZ *et al.*, 2001a).

Segundo WOLD (1993) a atividade do catalisador é influenciada pelo método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial de grupos hidroxilo. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxi-redução (WOLD, 1993).

Geralmente considera-se que os radicais $\bullet\text{OH}$ são as espécies oxidantes dominantes nesses processos. Como eles são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que o aumento das áreas superficiais específicas ocasione maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção máxima de compostos orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A forma de utilização do catalisador é um fator que pode influenciar no processo de foto-oxidação. Em aplicações práticas, o semicondutor pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna a fotodegradação mais prática, porque elimina as etapas de filtração, necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão.

Entretanto, o aumento da concentração do semicondutor quando utilizado na forma de suspensão em reatores tipo batelada aumenta a velocidade de degradação devido a um aumento da quantidade de sítios oxidativos para a absorção da luz incidente e conseqüentemente a geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Por outro lado, um limite é atingido em cerca de 0,1% (p/v), quando acima deste valor ocorre limitação da transferência de luz devido à opacidade da suspensão desfavorecendo, assim, a absorção da radiação pelo semicondutor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A influência da concentração de catalisador na cinética de descoloração de duas soluções de corantes usando concentrações de TiO_2 variando de 0,25 até 4,0 g.L^{-1} foi recentemente investigada por BIZANI *et al.* (2006). Os autores observaram que a taxa de

descoloração aumenta com o aumento da concentração do catalisador até um limite (neste caso foi de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$), a partir do qual nenhuma melhora é observada. Os autores afirmam que o platô, observado quando certa quantidade de catalisador é adicionada, pode ser uma consequência do fato da reação ocorrer nas moléculas de corante adsorvidas na superfície do catalisador. Então, quando todas as moléculas de corante estão adsorvidas na superfície do TiO_2 , nenhuma melhora é obtida adicionando-se mais catalisador. A diminuição na eficiência, que foi observada para os dois corantes, com o aumento da quantidade de catalisador, pode ser atribuída, mais uma vez ao aumento da opacidade da suspensão e a um aumento da refletância da luz, devido ao excesso de partículas de TiO_2 .

2.4.4.6. Efeito do pH

Segundo MILLS *et al.* (1993) e GÁLVEZ *et al.* (2001a) um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH por uma série de motivos: ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência. Entretanto, segundo VOHRA e DAVIS (1993), mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros não, por exemplo, o tolueno que apresenta a mesma taxa de oxidação em pH 3,7 e 9.

Para GÁLVEZ *et al.* (2001a) além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, o pH está associado à tendência de floculação do catalisador.

Segundo BIZANI *et al.* (2006) o pH inicial da solução a ser degradada pode ser considerado um dos parâmetros mais importantes que podem afetar o processo de foto-oxidação. Os autores avaliaram o efeito do pH na taxa de descoloração de dois corantes e verificaram que em suspensões ácidas a adsorção de ambos os corantes nas partículas do TiO_2 foi significativamente aumentada quando comparada com a adsorção em pH neutro e alcalino. Os autores afirmam que, devido a esse favorecimento da adsorção em pH ácido, pode ser assumido que as moléculas de ambos os corantes são carregadas negativamente, desenvolvendo uma atração eletrostática.

Estudos realizados por FAISAL *et al.* (2007) também indicaram a variação do efeito do pH com o composto a ser degradado. Os autores avaliaram o efeito do pH na

degradação de dois corantes e verificaram uma melhor degradação em pH 4,6 para um dos corantes e em pH 10 para o outro.

2.4.4.7. Presença de ânions

Determinadas substâncias podem interferir na eficiência dos processos fotocatalíticos, tanto inibindo quanto acelerando a velocidade de degradação dos contaminantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Alguns ânions inorgânicos como cloretos (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e fosfatos (PO_4^{2-}) inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20 a 70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante. Outros, como bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}), diminuem a eficiência do processo, pois agem como sequestradores dos radicais hidroxilos em solução aquosa (LEGRINI *et al.* 1993). Íons perclorato (ClO_4^-) e nitrato (NO_3^-) têm um efeito muito pequeno nos processos de degradação fotocatalítica. O íon persulfato, por sua vez, é muito utilizado porque evita ou reduz a probabilidade de recombinação (GÁLVEZ *et al.* 2001a).

HABIBI *et al.* (2005) avaliaram o efeito de íons inorgânicos na degradação foto-oxidativa de três corantes diazo e verificaram que um aumento na concentração de sulfato provocou uma diminuição na foto-degradação de todos os corantes. Os autores afirmam que o mesmo comportamento pode ser observado para os íons cloreto e nitrato. Estes ânions inibiram a atividade do TiO_2 , provavelmente, por competirem com as outras moléculas pelos sítios do catalisador.

2.4.5. Cinética das reações de foto-oxidação

A cinética do processo de foto-oxidação catalítica com TiO_2 tem sido estudada por vários pesquisadores, com diferentes substratos, e parece ser consenso geral que as reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (PRUDEN e OLLIS, 1983; MATTHEWS, 1986; CHEN *et al.*, 1999; ILISZ *et al.*, 1999; TOPALOV *et al.* 1999; WANG *et al.*, 1999; GALINDO *et al.*, 2000; WENHUA, *et al.*, 2000), conforme Equação 12:

$$r = -\frac{dS}{dt} = \frac{k_r K_a S}{(1 + K_a S)} \quad (2.15)$$

Em que: k_r : constante de taxa de reação

K_a : constante de adsorção

S : concentração do substrato

Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexistem dois efeitos, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Esta equação é uma função implícita da concentração e representa uma transição gradual de um comportamento de primeira ordem a outro de ordem zero. Há um regime de concentração baixa, no qual a taxa de formação dos produtos depende da concentração do soluto e outro, para altas concentrações, no qual a taxa independe da concentração (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Para altas concentrações de substrato a reação segue a cinética de ordem zero:

$$S = S_0 + k_r t \quad (2.16)$$

Para pequenas concentrações de substrato, a cinética de reação segue uma reação de primeira ordem:

$$r = \frac{dS}{dt} = \frac{k_r K_a S}{(1 + K_a S)} \approx k_r K_a S = k_{ap} S \quad (2.17)$$

Em que k_{ap} é a constante cinética aparente de 1ª ordem.

Segundo CHEN *et al.* (1999) a Equação de Langmuir-Hinshelwood é normalmente usada para modelos de processos catalíticos heterogêneos sobre interface sólido-gás, todavia, como uma simplificação, pode ser utilizada para descrever a foto-oxidação catalítica sobre interface sólido-líquido.

Para GIMÉNEZ *et al.* (1997) devem ser levados em consideração: as características do meio de reação (concentração dos reagentes, pH e a capacidade de absorção da solução), o catalisador (natureza do semiconductor e sua concentração), as condições fluidodinâmicas (vazão de alimentação do reagente e de oxigênio), as características do

reator e o campo de radiação (radiação que chega ao fotorreator e os espectros de comprimento de onda). A influência desses parâmetros está representada no valor de k_{ap} .

A Equação Langmuir-Hinshelwood é útil para uma ampla faixa de concentração inicial do poluente e é necessária para dimensionamento de estações em projetos de engenharia, mas a experimentação em escala piloto é essencial para obtenção dessas equações (FERREIRA, 2005).

2.4.6. Reatores foto-oxidativos

Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratório utiliza reatores tipo batelada completamente misturados, entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa (MATTHEWS, 1987), reatores cilíndricos empacotados (BORGARELLO *et al.*, 1986), reatores de leito fixo, entre outros.

Muitos autores têm avaliado diferentes configurações de reatores foto-oxidativos utilizando luz artificial para a degradação de diversos compostos (MOMANI, 2005; HE *et al.*, 2005; AKYOL *et al.*, 2004, HABIBI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2001; PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004; SANTANA, 2002). Algumas destas configurações serão apresentadas a seguir.

Um reator foto-oxidativo convencional foi utilizado por PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004) para o tratamento de chorume. O equipamento consistia de um reator com capacidade de 120 mL (Figura 2.3), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação ultravioleta) ou de vidro Pyrex (radiação acima de 300 nm). Oxigênio foi continuamente borbulhado, com vazão de aproximadamente 30 mL/min.

Utilizando este reator os autores compararam a eficiência de três processos oxidativos, UV/H₂O₂, Fenton e Foto-fenton, no tratamento do chorume pré-tratado por precipitação ácida. A maior redução de DQO do chorume foi em torno de 55% utilizando-se o processo UV/H₂O₂, enquanto que com os outros dois processos foi obtido 35% de remoção da DQO.

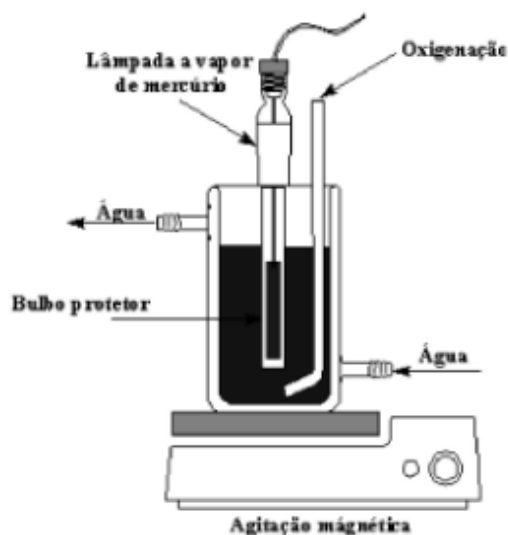


Figura 2. 3. Reator foto-oxidativo convencional utilizado por PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004).

A degradação foto-catalítica de ácido ascórbico foi avaliada por HE *et al.* (2005) utilizando o reator mostrado na Figura 2.4. O reator consistiu de duas câmaras (A e B) conectadas por uma ponte salina. O frasco contendo o filme de TiO_2 foi imerso no reator, localizado 2 cm a frente da lâmpada de UV. A reação foto-química foi conduzida utilizando somente a câmara A. Estando a lâmpada ligada, ar borbulhante era continuamente adicionado à câmara. A taxa de ar utilizada foi, geralmente, 50 mL/min e o tempo de iluminação foi de 30 min para cada experimento. A câmara B somente foi utilizada, em conjunto com a câmara A, para experimentos foto-eletrocatalíticos.

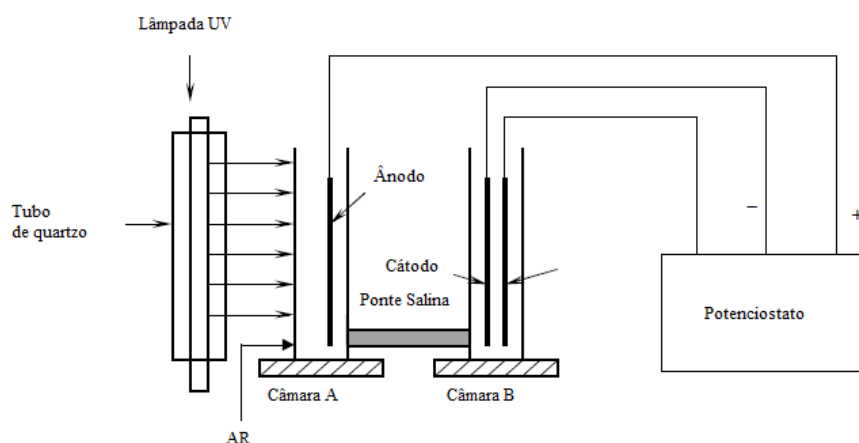


Figura 2. 4. Foto-reator utilizado por HE *et al.* (2005) para a degradação de ácido ascórbico.

Um reator de seis lâmpadas foi utilizado por AKYOL *et al.* (2004) para a degradação do corante Remazol Red RR em uma suspensão aquosa de óxido de zinco. O aparato utilizado pelos autores está apresentado na Figura 2.5.

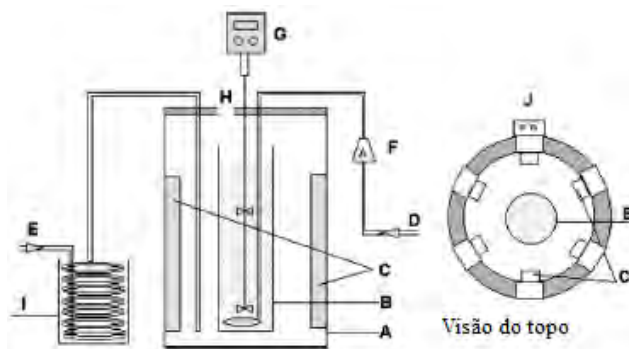


Figura 2. 5. Fotorreator utilizado por AKYOL *et al.* (2004): (A) montagem das lâmpadas, (B) reator de quartzo, (C) lâmpadas de UV, (D) e (E) entradas de ar, (F) medidor de fluxo, (G) agitador, (H) ponto de amostragem, (I) banho de gelo, (J) fonte de energia.

O foto-reator de quartzo em escala laboratorial foi projetado no formato de uma coluna de 25 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro. Ar foi adicionado ao meio reacional por uma bomba de ar, em um fluxo de 150 mL/min, para manter a solução saturada com oxigênio durante o período da reação. Uma agitação de 600 rpm foi aplicada para assegurar a completa suspensão das partículas do catalisador. O reator foi rodeado por seis lâmpadas que, predominantemente, emitiram luz em 254 nm, posicionadas de forma a garantir um campo de radiação homogêneo dentro do reator. Ar frio foi passado entre as lâmpadas e o reator de quartzo, para eliminar o efeito do calor das lâmpadas, de forma que, a temperatura do meio reacional fosse mantida em torno de 25°C. Os autores obtiveram uma descoloração do Remazol Red próxima de 100% utilizando 1,5 g/L de óxido de zinco, 0,5 g/L de corante e pH entre 6 e 6,5.

MOZIA *et al.* (2007) utilizaram um reator ao qual denominaram “labyrinth flow reactor” para verificar a fotodegradação do corante azo Red Acid 18. O aparato em escala laboratorial utilizado pelos autores está mostrado na Figura 2.6. O principal componente do sistema era um reator de fluxo com leito imobilizado de catalisador. O reator era constituído de sete tubos de quartzo nas dimensões de 300mm de comprimento, 16mm de diâmetro interno e 20mm de diâmetro externo. A superfície interna dos tubos foi parcialmente coberta com partículas de TiO₂, ou seja, o catalisador foi fixado apenas na parte de baixo do tubo posicionado horizontalmente, como mostrado na Figura 2.7.

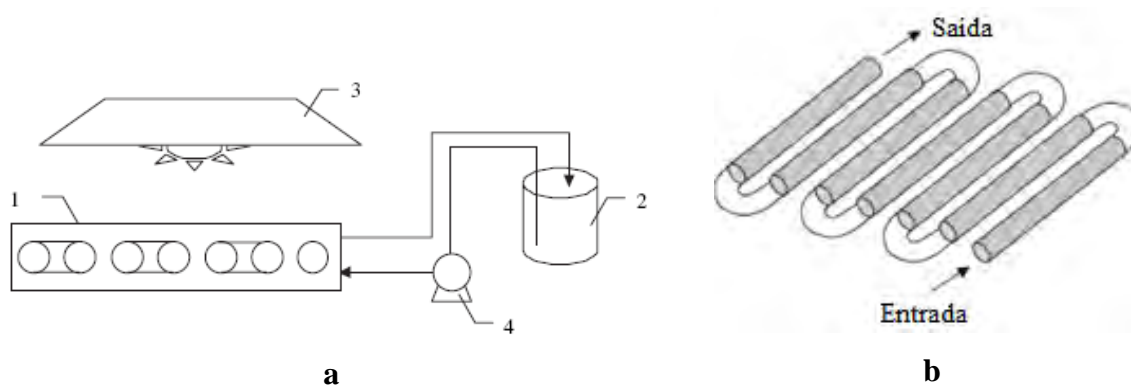


Figura 2. 6. Diagrama esquemático do reator: (a) vista lateral; 1- “Labyrinth flow reactor”; 2- tanque; 3- fonte de luz UV; 4- bomba peristáltica; e (b) vista superior dos tubos de quartzo do reator.

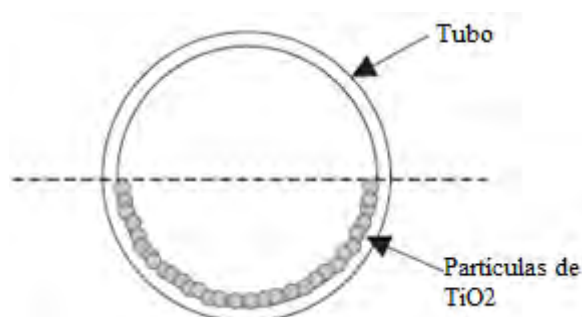


Figura 2. 7. Diagrama esquemático da fixação do catalisador ao tubo de quartzo.

Os autores verificaram que não somente a descoloração como também a mineralização foi efetiva utilizando o sistema proposto. Foi avaliado o tratamento de soluções do corante Acid Red 18 nas concentrações de $10 \text{ mg} \cdot (\text{dm}^3)^{-1}$ e $30 \text{ mg} \cdot (\text{dm}^3)^{-1}$, e além da descoloração total destas, os autores verificaram reduções de 98% e 99% do carbono orgânico total, respectivamente.

Um foto-reator anular consistindo de um cilindro de vidro (75cm de comprimento, 6cm de diâmetro interno e 1,4L de volume interno) equipado com uma lâmpada germicida (Figura 2.8) foi utilizado por MANSILLA *et al.* (2006) para avaliar a degradação de uma solução de EDTA. A circulação da solução ou suspensão de EDTA (2L) foi feita utilizando-se uma bomba peristáltica (B) a uma taxa de fluxo de $0,17 \text{ L/min}$. Oxigênio foi borbulhado externamente na solução ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 30 minutos antes do início do experimento, por meio de um agitador localizado embaixo do frasco (C). Os autores verificaram uma degradação de 90% do EDTA, após 60 minutos de experimento.

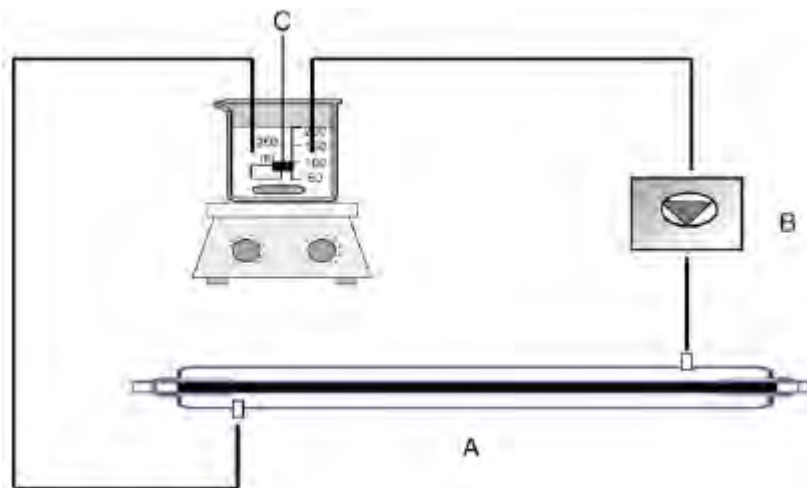


Figura 2. 8. Diagrama geral do reator utilizado por MANSILLA *et al.* (2006) para ensaios de fotodegradação de EDTA: (A) reator anular com a lâmpada germicida; (B) bomba peristáltica; (C) entrada de oxigênio.

Segundo ACHER (1985) os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados quando a fonte luminosa é o sol; eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados.

Um dos aspectos mais atrativos das reações fotocatalíticas advém da possibilidade do uso de energia solar. Infelizmente não mais de 3-4% do fluxo solar que alcança a superfície da terra é útil para ativar dióxido de titânio não modificado (a absorção inicia-se em 380-390 nm, mas torna-se significativa somente abaixo de 350/360 nm). No entanto, diferentes configurações de reatores solares têm sido utilizadas em vários estudos em planta piloto para tratamento de água (CASSANO e ALFANO, 2000). Algumas destas configurações estão apresentadas a seguir.

Reator Cilíndrico Parabólico (PTR, do inglês, Parabolic Through Reactor)

Este tipo de reator concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos parabólicos e utiliza apenas a radiação direta (Figura 2.9). Foi originalmente projetado para aplicações térmicas e é composto, basicamente, por concentrador/reflector, tubo Absorvedor transparente de vidro (fotorreator), sistema para acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (GÁLVEZ *et al.*, 2001a, 2001b).



Figura 2. 9. Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) instalado na Plataforma Solar de Almería.

Fonte: GÁLVEZ *et al.* (2001b)

A vazão neste tipo de reator pode variar de 500 a 3000 L/h, sendo que o volume total do tubo (reator) é de 838 L. As vantagens desses reatores são: fluxo turbulento que favorece a transferência de massa e ausência de vaporização dos compostos voláteis. Como desvantagens pode-se citar elevado custo, apenas a radiação direta é aproveitada, baixa eficiência ótica e quântica, necessidade de adicionar oxigênio e superaquecimento do líquido a ser tratado (GÁLVEZ *et al.*, 2001b).

Reatores solares sem concentração de luz

Não concentram radiação e podem usar a radiação difusa e direta. Em princípio são mais baratos do que os anteriores por possuírem estruturas mais simples e baixo custo de construção e manutenção. Além disso, a área necessária para instalação é menor uma vez que, estes reatores são estáticos e as sombras que projetam são menores do que as dos reatores com acompanhamento solar, para a mesma superfície de coletor (GÁLVEZ *et al.*, 2001b).

Como exemplo pode-se citar o reator composto por uma placa plana sobre a qual o catalisador é imobilizado e por onde o efluente a ser tratado escoar (Figuras 2.10 e 2.11), também conhecido como TFFBR (do inglês, Thin-Film Fixed-Bed Reactor). As vantagens desses reatores são: aproveitamento da radiação global, elevada eficiência ótica, efetiva transferência de oxigênio atmosférico para a lâmina d'água, não necessidade de separação do catalisador da fase líquida, construção simples e baixo custo.

As desvantagens são: possível limitação de transferência de massa por se tratar de fluxo laminar, vaporização de compostos voláteis, necessidade de grande área de catalisador para tratar grande volume de líquido e catalisador não protegido das intempéries e poluição (GOSLICH *et al.*, 1997).



Figura 2. 10. Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois fotorreatores catalíticos tipo TFFBR (Foto: D. Hufschmidt, Universidade de Hannover).

Fonte: BAHNEMANN (2004).



Figura 2. 11. Instalação experimental de um reator de placa plana utilizado pelo ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemanha) nas instalações da Plataforma Solar de Almería. Fonte: GÁLVEZ *et al.* (2001b).

Reator Cilíndrico Parabólico Composto (CPC)

São coletores estáticos com superfície reflectiva (geralmente alumínio polido) em que praticamente toda a radiação UV que chega à área de abertura do coletor (direta e difusa) é refletida para o reator, iluminando a parte inferior do tubo em virtude da forma da superfície refletora (Figura 2.12). Os reatores solares tipo CPC constituem uma das

melhores opções para os processos fotocatalíticos com luz solar, pois reúnem as vantagens dos reatores PTR e sem concentração de luz (GÁLVEZ *et al.*, 2001b). Algumas instalações são apresentadas na Figura 2.13.

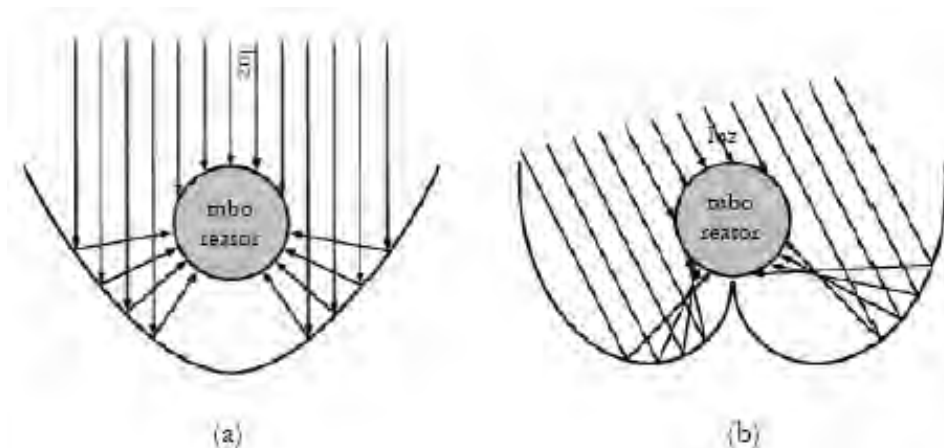


Figura 2. 12. Reflexão solar. (a) em um Coletor Cilíndrico Parabólico (PTR) (b) em um coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC). Fonte: Adaptado de ALFANO *et al.* (2000).



Figura 2. 13. Coletor Cilíndrico Parabólico Composto (CPC) sem concentração solar. (a) Plataforma Solar de Almería. (b) Planta experimental industrial de foto-oxidação catalítica com 100 m² de coletores CPC (Madrid). Fonte: GÁLVEZ *et al.* (2001a).

2.4.7 Algumas aplicações da foto-oxidação catalítica no tratamento de compostos poluidores

Um dos primeiros estudos sobre o uso da foto-oxidação catalítica com TiO₂ no tratamento de compostos orgânicos potencialmente tóxicos foi desenvolvido por PRUDEN

e OLLIS (1983), em que foi demonstrada a completa degradação de tricloroetileno até CO_2 , espécies inorgânicas e íons cloreto.

Atualmente verifica-se uma grande quantidade de compostos orgânicos passíveis de degradação pela foto-oxidação catalítica. Em muitos casos a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , água e íons do eletrólito presente. Como exemplos de compostos que se mostraram passíveis a degradação pela foto-oxidação catalítica pode-se citar alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, cloro-fenóis, herbicidas, surfactantes e corantes.

KU e JUNG (2001) investigaram a redução do Cr (VI), altamente tóxico, para Cr (III), em solução aquosa por meio de processo foto-oxidativo com TiO_2 . Foi observada a maior eficiência na redução do cromo quando etanol foi adicionado ao meio, possivelmente porque a oxidação do etanol inibiu a recombinação dos pares elétron/lacunas.

A degradação fotocatalítica do trinitrotolueno (TNT) em um reator circular fotocatalítico, usando 4 lâmpadas ultravioleta de 15W (mercúrio de baixa pressão) como fonte de radiação, foi avaliada por SON *et al.* (2004). Os autores verificaram uma redução de Carbono Orgânico Total (COT) de 80% em uma solução 30 g.L^{-1} de TNT, após 150 minutos de irradiação. Como catalisador da reação os autores utilizaram dióxido de titânio na concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Recentemente, a remoção fotocatalítica do pesticida “antrazina” da água foi investigada por McMURRAY *et al.* (2006) utilizando filmes de TiO_2 imobilizado em um reator de tanque agitado projetado para maximizar a transferência de massa. A degradação da antrazina foi demonstrada com inúmeros produtos identificados, incluindo o produto estável final ácido cianúrico. O processo foi monitorado usando cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), análises de carbono orgânico total e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LCMS). Os autores verificaram uma rápida diminuição inicial na concentração do pesticida ($t_{1/2} < 24,5 \text{ min}$) com tempo de irradiação entre 0 e 100 minutos e completo desaparecimento após, aproximadamente, 150 minutos. Uma diminuição de Carbono Orgânico Total de 10,6 ppm para 6,3 ppm também foi verificada após 300 minutos de tratamento.

A foto-degradação de outro pesticida, 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC), em suspensão com TiO_2 foi investigada por FABBRI *et al.* (2006), em solução aquosa aerada. Os autores verificaram que uma completa e relativamente rápida degradação foi alcançada após irradiação com luz solar simulada, sendo a reação dependente do pH inicial, uma vez que o

completo desaparecimento do substrato foi observado após cerca de 90 min sob irradiação, em pH 3,0, após 60 min sob irradiação em pH 5,4, e cerca de 45 min sob irradiação em pH 8,0. Com relação ao carbono orgânico dissolvido (COD), após 180 min, os autores verificaram quantidades residuais de aproximadamente 30, 40 e 50% em pH 5,4, 8,0 e 3,0, respectivamente, e atribuem a incompleta degradação do COD à presença de compostos orgânicos residuais, os quais por sua vez são degradados mais lentamente.

A foto-oxidação catalítica de dois pesticidas, triclopyr e daminozid, foi avaliada em suspensão aquosa de dióxido de titânio por QAMAR *et al.* (2006), a partir do monitoramento das mudanças na concentração do substrato, utilizando técnica de análise de espectroscopia UV e pela redução do carbono orgânico total em relação ao tempo de irradiação. A cinética de degradação foi estudada sob diferentes condições, como pH da reação, concentração do substrato e do catalisador, diferentes tipos de TiO_2 e a presença de receptores de elétrons como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bromato de potássio (KBrO_3) e per-sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), em adição ao oxigênio molecular. Segundo os autores, a taxa de degradação foi encontrada como sendo fortemente influenciada por todos os parâmetros citados. O catalisador da marca Degussa P25 foi considerado mais eficiente quando comparado a outros catalisadores. A adição dos receptores de elétrons aumentou a taxa de degradação dos poluentes. O pesticida triclopyr foi mais eficientemente degradado quando comparado ao daminozid.

MANSILLA *et al.* (2006) estudaram a degradação fotocatalítica de soluções de EDTA (5 mM), sob diferentes condições, na presença de TiO_2 em suspensão ou imobilizado em anéis de vidro, e na presença ou não de Fe(III). Usando a metodologia de superfície de resposta, o pH inicial, a quantidade de catalisador e a razão molar de Fe/EDTA foram otimizados de forma a se obter a melhor degradação. Sob condições ótimas, uma degradação de 90% do EDTA (a uma taxa molar de 0,28 Fe/EDTA) foi alcançada após 60 min de iluminação em pH 3,0, usando $0,73 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$.

A foto-oxidação catalítica foi utilizada por LIN *et al.* (2008) para degradar metilparabeno. Os autores verificaram que uma mineralização de 80% da solução de metilparabeno (avaliada pela diminuição do carbono orgânico total) foi alcançada utilizando-se pH 9, $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 , 18 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido e um fluxo de luz de $5,8 \times 10^{15} \text{ fotóns.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, após 6 horas de irradiação.

A degradação foto-catalítica, utilizando luz solar, de 2,4 Dinitrofenol (2,4 DNP) foi recentemente avaliada por SHUKLA *et al.* (2009). Os autores verificaram uma máxima remoção do 2,4 DNP de 70% após 7h de irradiação e utilizando pH 8.

A fotodegradação do acefato ((CH₃O)(CH₃S)P(O)NHCOCH₃) foi avaliada por HAN *et al.* (2009). Os autores estudaram a degradação fotocatalítica do acefato em suspensões irradiadas de TiO₂ e verificaram a quase completa degradação de uma solução de 22 mg.L⁻¹ de acefato após 30 minutos de irradiação. A concentração de dióxido de titânio na suspensão era de 4 g.L⁻¹ e a radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 500 W.

Recentemente, vários trabalhos foram publicados sobre a aplicação da fotocatalise para degradação de diversos tipos de corantes, tais como, corantes ácidos, reativos, dispersivos, aromáticos e azo (MARTO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008; BUKALLAH *et al.*, 2007; SAIEN e SOLEYMANI, 2007; FAISAL *et al.*, 2007; KUMAR e MATHUR, 2006; WANG *et al.*, 2006a; WANG *et al.*, 2006b; MOZIA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2006; BIZANI *et al.*, 2006, BEHNAJADY *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2006a, CHEN *et al.*, 2006b; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005, HABIBI *et al.*, 2005; JACINTO *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004). Alguns trabalhos também foram realizados visando ao tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando a foto-oxidação catalítica (NEELAVANNAN e BASHA, 2008; SECULA *et al.*, 2008; NEELAVANNAN *et al.*, 2007; BIZANI *et al.*, 2006; KOSITZI *et al.*, 2004; SAUER, 2002; MORAES, 1999).

O corante Coomassie Brilliant Blue foi submetido a radiação UV na presença de dióxido de titânio por BUKALLAH *et al.* (2007). A mudança na cor do corante foi monitorada espectrofotometricamente e a máxima descoloração obtida foi de 51%, utilizando o corante na concentração de 40 mM, com adição de 500 mg/L de corante e irradiação por 30 min. A taxa de descoloração aparente foi calculada a partir dos dados observados e utilizada para ajustar a equação de primeira ordem. Os autores verificaram que a adição de quantidades de íons Zn₂C causaram uma diminuição na descoloração. O modelo de Langmuir-Hinshelwood também foi usado para descrever a cinética fotocatalítica do corante.

FAISAL *et al.* (2007) estudaram a foto-oxidação catalítica de dois corantes, Acridine Orange e Ethidium Bromide, em suspensão aquosa de dióxido de titânio sob diferentes condições e tipos de TiO₂, pH da reação, concentração do catalisador, concentração de substrato e presença dos receptores de elétrons peróxido de hidrogênio (H₂O₂), bromato de potássio (KBrO₃) e persulfato de amônia ((NH₄)₂S₂O₈), além do oxigênio molecular. A degradação foi monitorada medindo-se a mudança na concentração do substrato, como função do tempo de irradiação, empregando-se análise de

espectroscopia UV. Os autores verificaram que a taxa de degradação foi fortemente influenciada por todos os parâmetros citados, sendo que o catalisador da Degussa P25 apresentou-se mais eficiente na degradação de ambos os corantes. O corante Acridine Orange foi mais rapidamente degradado quando comparado ao Ethidium bromide, sendo que no caso do primeiro corante a maior eficiência na degradação foi verificada em pH 10, enquanto que para o segundo, a maior taxa foi verificada em pH 4,6. Os autores afirmam que a maior eficiência obtida em pH alcalino pode ser devido a uma geração mais eficiente de radicais hidroxiloss por TiO_2 , com o aumento da concentração do íon hidróxido.

A degradação da anilina foi investigada usando suspensões aquosas de TiO_2 contendo íons carbonatos por KUMAR e MATHUR (2006). Os autores reportaram que a adição de carbonato aumentou o número de sítios ativos de adsorção na superfície do catalisador (Degussa P25). Nas suspensões de TiO_2 contendo íons carbonato a intensidade de adsorção da anilina aumentou para $6,9 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$ comparado com $5,5 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$, das suspensões sem adição de íons carbonato. Isto, por sua vez, resultou em um aumento na interação interfacial das cargas fotogeradas carregadas com a anilina adsorvida, melhorando então a taxa de sua fotodecomposição para $6,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, comparada a taxa de $2,7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ na ausência de Na_2CO_3 . A máxima eficiência do processo foi obtida com a adição de $0,11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de Na_2CO_3 em pH 10,8. Na presença de Na_2CO_3 , $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de anilina foi completamente foto-oxidada em aproximadamente 6h, enquanto todos os compostos orgânicos intermediários foram completamente decompostos em 10h.

O potencial do semicondutor óxido de zinco (ZnO), para a foto-oxidação do corante Acid Yellow 23 (AY23), foi explorado por BEHNAJADY *et al.* (2006). Os efeitos de parâmetros do processo como, carregamento do catalisador, concentração inicial do catalisador, intensidade da luz e pH durante a fotodegradação foram investigados. Os autores verificaram substancial redução de carbono orgânico dissolvido, além de remoção de cor. A equação da taxa de degradação foi proposta pelo modelo de Langmuir–Hinshelwood (L–H). Os resultados demonstraram que a constante de adsorção e a constante da taxa no modelo de L–H são dependentes da intensidade da luz, aumentando com o aumento da intensidade da luz.

BIZANI *et al.* (2006) investigaram a foto-oxidação de dois corantes azo comerciais em suspensão de TiO_2 , e verificaram que a degradação dos corantes segue uma cinética de pseudo-primeira ordem segundo o modelo de Langmuir–Hinshelwood. Sob certas condições experimentais, na presença de TiO_2 P-25 a máxima descoloração foi obtida após

100 minutos de iluminação, enquanto que na presença de TiO₂ Hombikat UV-100 um completo desaparecimento da cor foi obtido em menos de 50 min de exposição à luz. A mineralização do carbono orgânico foi avaliada medindo-se o carbono orgânico dissolvido (COD) das soluções de corante. Os autores observaram que a mineralização dos corantes não segue a descoloração das soluções. No caso do TiO₂ P-25, após 120 min de iluminação a remoção de COD foi de 28% e 25% para os corantes 1 e 2, respectivamente, enquanto que na presença de TiO₂ Hombikat UV-100, a remoção de COD alcançada foi de 56% e 53% para os corantes 1 e 2, respectivamente, após 60 min de iluminação.

Os autores também avaliaram a utilização da foto-oxidação catalítica no tratamento de um efluente têxtil, o efluente foi coletado antes de qualquer tratamento biológico. O valor inicial de COD do efluente foi quantificado em 330,5 mg.L⁻¹, enquanto o valor inicial de pH era aproximadamente 6,0 e aumentou ligeiramente durante o processo. A completa descoloração do efluente foi alcançada após 6 h, mas a redução de toxicidade do mesmo foi somente alcançada parcialmente (aproximadamente 35% em 6 h de tratamento). A concentração de COD foi também parcialmente reduzida de 330,5 mg.L⁻¹ para 235,3 mg.L⁻¹, após 6 h de tratamento (redução de 29%).

NEELAVANNAN e BASHA (2008) avaliaram a degradação de um efluente sintético contendo o corante Procion Blue, por um processo de foto-catálise eletroquímica. Os autores obtiveram 90% de remoção de DQO e completa remoção de cor após 7 horas de experimento, em condições otimizadas: pH 3,5, 75mg.L⁻¹ de TiO₂, 0,1 g.L⁻¹ de corante e 3g.L⁻¹ de NaCl.

A remoção de cor de um efluente têxtil sintético, contendo o corante Preto Reativo 5, foi avaliada por SECULA *et al.* (2008). Utilizando o processo de foto-oxidação catalítica empregando dióxido de titânio como catalisador, os autores verificaram a remoção de 99,3 % da cor do efluente, sob condições ótimas: 0,458 g.L⁻¹ de TiO₂, 40,243 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ e 825,3 mg.L⁻¹ de H₂O₂.

KOSITZI *et al.* (2004) avaliaram a degradação de dois efluentes sintéticos selecionados de uma indústria têxtil, usando foto-oxidação catalítica, sob irradiação solar com TiO₂ e na presença de oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e persulfato de sódio (Na₂S₂O₈). Os autores verificaram que, para o efluente de tingimento de cotton, foram obtidas reduções de 70% e 57% do carbono orgânico dissolvido, utilizando o processo de TiO₂ combinado a H₂O₂ e a Na₂S₂O₈, respectivamente. Para este efluente a descoloração foi praticamente completa. Os autores observaram também que o processo de degradação do efluente de tingimento de nylon apresentou-se mais lento, sendo que

aproximadamente 54% de mineralização foi obtida para ambos os oxidantes combinados ao processo com TiO_2 .

SAUER (2002) avaliou a descoloração de um efluente proveniente da tinturaria de uma empresa têxtil em um reator constituído de um tubo de vidro, uma lâmpada a vapor de mercúrio fixada no centro do mesmo, com uma proteção de vidro de quartzo. O reator possuía um volume útil de 2 litros. O autor utilizou dióxido de titânio da Degussa como catalisador. Após 400 minutos de reação foi observada uma descoloração de 68% utilizando o efluente no pH 7,0 e dióxido de titânio na concentração de 20 g.L^{-1} .

MORAES (1999) utilizou um reator de vidro com camisa interna de quartzo com "anéis de Raschig", com TiO_2 e/ou ZnO imobilizados, e uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125W para tratar 250 mL de um efluente têxtil de pH 10,0. O tempo de exposição do efluente foi de 2 h e durante o processo foi borbulhado O_2 a uma vazão de 200 mL.min^{-1} . O autor verificou a completa descoloração do efluente e redução de 50 % do carbono orgânico total em menos de 1 h de tratamento, com ambos os semicondutores.

Apesar dos trabalhos publicados sobre o assunto, a aplicação de processos de foto-oxidação catalítica para o tratamento de efluentes têxteis reais tem sido pouco estudada, sobretudo em escala ampliada. Verifica-se que os trabalhos geralmente enfocam a degradação de corantes e em escala de bancada. De acordo com SAUER (2002), reatores fotocatalíticos, em escalas maiores, ainda não têm sido estudados com profundidade e deverá ser um dos aspectos fundamentais a serem desenvolvidos para a aplicação eficiente e econômica da foto-oxidação catalítica no tratamento de efluentes industriais.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e caracterização dos efluentes de lavanderias

Em um primeiro momento foram realizadas visitas às lavanderias que colaboram com este trabalho (doze lavanderias, as quais serão denominadas de A a L), com o objetivo básico de se conhecer o processo industrial das empresas. Para tanto, um questionário básico foi aplicado, por meio do qual foi possível levantar dados com relação aos corantes utilizados, o consumo médio de água e o efluente gerado, se há reutilização do efluente tratado, qual o sistema atual utilizado no tratamento dos efluentes e onde este efluente é descartado.

Na ocasião destas visitas, foram realizadas coletas de amostras do efluente gerado pela lavanderia. Cada uma das amostras foi caracterizada com relação às seguintes análises físico-químicas: pH, cor, turbidez, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), concentração de íons nitrato, sulfato, fosfato e cloreto, presença de metais pesados (Ferro, níquel, cobalto, cobre, zinco, alumínio, cromo e chumbo), e determinação do comprimento de onda de máxima absorbância de cor no espectro visível.

A coleta e a caracterização destes efluentes tiveram como objetivo o diagnóstico de algumas características do efluente para comparação com as legislações vigentes e verificação da presença de compostos que podem influenciar nos processos de foto-oxidação catalítica.

3.2 Reatores foto-oxidativos

3.2.1 Reatores em escala de bancada

Para os ensaios em escala de bancada foram utilizadas duas configurações de reatores foto-oxidativos que utilizam radiação ultravioleta e catalisador no processo de

tratamento dos efluentes. Primeiramente foram realizados ensaios em um reator de filme com catalisador imobilizado e em seguida em um reator de lama com catalisador em suspensão.

O reator de filme consistiu em uma placa de vidro jateado inclinada, 30x40cm, sobre a qual foi fixado o catalisador e pela qual o efluente foi escoado. Este reator foi baseado no modelo descrito por CASSANO e ALFANO (2000) e está apresentado na Figura 3.1.

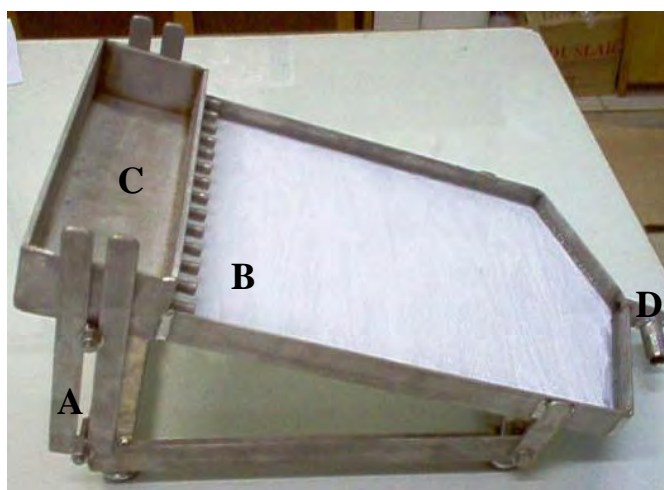


Figura 3. 1. Reator foto-oxidativo de filme: A) mecanismo de regulagem da inclinação do reator; B) placa de vidro com catalisador imobilizado; C) reservatório de entrada do efluente; D) mecanismo de saída do efluente.

O efluente foi mantido sob temperatura controlada (20°C) por um banho, dentro de um béquer, de onde foi bombeado (utilizando uma bomba peristáltica) para o reservatório C (Figura 3.1), escoando pela placa. O efluente retirado pelo mecanismo D era transferido novamente para o béquer e recirculado ao reator. As lâmpadas utilizadas no tratamento foram fixadas por uma haste, três centímetros acima da placa de vidro.

O segundo reator avaliado para o tratamento de efluentes têxteis, em escala de bancada, foi um reator de lama, chamado desta forma por utilizar o catalisador em suspensão com o líquido a ser tratado. O reator foi composto por um béquer de 2000 mL, fixado em um banho com circulação de água e um agitador magnético, conforme esquema apresentado na Figura 3.2. As lâmpadas que forneceram a radiação ultravioleta foram colocadas na posição horizontal sobre o béquer.

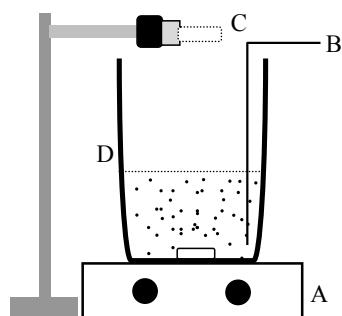


Figura 3. 2. Reator fotocatalítico de lama: A- agitador magnético; B – Entrada de oxigênio; C – lâmpada ultravioleta; D – Copo Béquer.

3.2.2 Reatores em escala semipiloto

Para os testes em escala semipiloto foram utilizados dois reatores: um reator de lama, baseado no reator em escala de bancada e um reator com lâmpadas submersas.

O reator de lama consistiu em um tanque, com capacidade para 320 L, com agitação. No interior do tanque foi montada uma estrutura de chicanas para evitar a formação de vórtex. As lâmpadas que forneceram a radiação ultravioleta foram acopladas na parte superior do tanque. O oxigênio foi fornecido ao reator por um compressor de ar. Nas figuras 3.3 a 3.5 estão apresentados esquemas dos aparatos que constituem o reator. A parte superior da haste foi encaixada utilizando um parafuso no suporte de agitação (B).

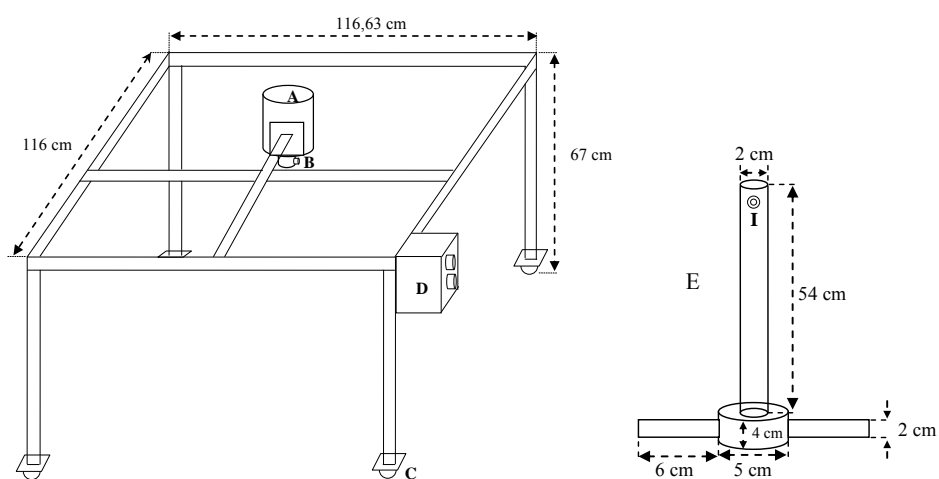


Figura 3. 3. Suporte para agitador: a) motor de agitação; b) encaixa da haste de agitação; c) rodas com travas; d) acionamento do motor; e) haste de agitação.

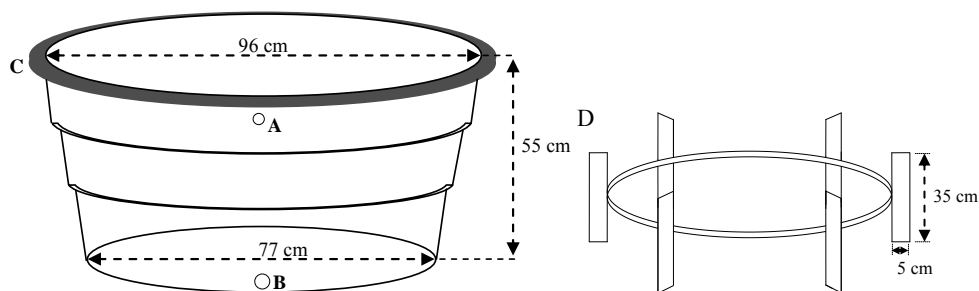


Figura 3. 4. Tanque com capacidade para 320 L: a) orifício para entrada de ar comprimido e para retirada de amostra; b) orifício para acoplamento da bomba para retirada do efluente; c) revestimento de borracha para evitar impacto do suporte com as lâmpadas e impedir o vazamento de luz UV; d) estrutura de chicanas, colocada no interior do tanque.

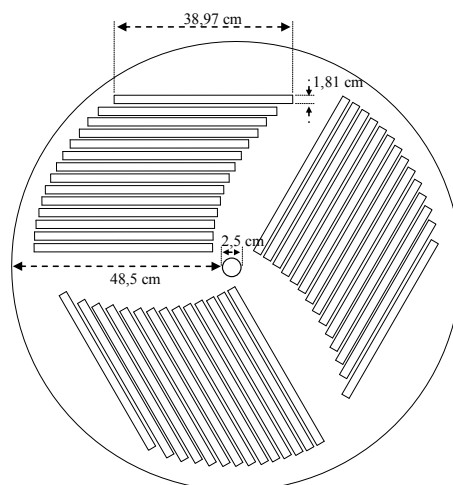


Figura 3. 5. Tampa do reator e suporte para as lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão.

O reator de lâmpadas submersas consistiu em um tanque de aço inox com capacidade para 250L e pás acionadas por um motor e acopladas ao tanque por uma haste, para promover a agitação. O reator também possuía duas bombas acopladas ao tanque para entrada e saída de efluente e um dispositivo para entrada de outros reagentes. A radiação ultravioleta foi fornecida por oito lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão (30 W) fixadas na parede interior do tanque, na posição vertical, com espaçamentos regulares entre elas.

3.3 Catalisador

Em todos os experimentos de foto-oxidação catalítica, em escala de bancada, foi utilizado dióxido de titânio na forma anatase, obtido da SIGMA-ALDRICH. Em alguns ensaios o catalisador passou por pré-tratamento por calcinação à 200°C por 5h, para comparação com a amostra do mesmo não calcinada. Nos experimentos em escala semipiloto também foi avaliada a utilização de TiO₂ comercial, também na forma anatase. Tanto o catalisador comercial como o analítico, calcinado ou não, foram caracterizados por BET e microscopia eletrônica de varredura.

Nos ensaios em reator de filme foi utilizado o catalisador fixado à placa de vidro. A metodologia para fixação do catalisador foi baseada no método descrito por NOGUEIRA e JARDIM (1998). Primeiramente, a placa de vidro jateado foi lavada com detergente e ácido nítrico 10% e seca em estufa a 105 °C por 15 min. Para imobilização do catalisador foi preparada uma suspensão de TiO₂ que foi passada sobre a placa de vidro, deixando escorrer o excesso e colocando-se a mesma para secar novamente em estufa a 105 °C por 15 min. Este procedimento foi repetido quatro vezes de forma a se obter 10 g de TiO₂ por m² da placa. Após estes procedimentos, a placa foi calcinada em mufla a 300°C por 2h.

3.4 Corantes e efluentes têxteis

A escolha do efluente a ser utilizado nos ensaios seguiu basicamente dois critérios. O primeiro deles foi a facilidade de coleta deste efluente na lavanderia, motivo pelo qual o efluente da lavanderia K foi utilizado na maioria dos experimentos, passando a representar o efluente de todas as lavanderias que colaboraram com o projeto. O segundo critério foi o tipo de corante utilizado nos processos de tingimento das lavanderias, de forma que para os planejamentos experimentais, em reator de lama em escala de bancada, foram utilizados efluentes de três lavanderias. A lavanderia K representou as lavanderias que utilizam corantes reativos e sulfurosos, a lavanderia G representou as lavanderias que utilizam corantes diretos, reativos e sulfurosos e a lavanderia H as que utilizam somente corantes diretos. A cada coleta destes efluentes, os mesmos foram caracterizados quanto aos parâmetros físico-químicos citados no item 3.1 e, em seguida, armazenados em freezer à 4°C.

Para os experimentos no reator de filme foi utilizado efluente da lavanderia K, composto de coletas diárias em dois turnos de trabalho, durante 15 dias. Utilizando-se este

reator também foram realizados experimentos com o corante comercial preto intenso, fornecido pela própria lavanderia.

Os efluentes das lavanderias G, H e K, utilizados nos experimentos em reator de lama, foram compostos por coletas de amostras em quatro turnos de trabalho das lavanderias.

Para os ensaios nos reatores em escala semipiloto foi utilizado efluente da lavanderia K, coletado diretamente do tanque de armazenamento, consistindo, portanto, do efluente gerado nos processos do dia corrente ou do dia anterior ao experimento. Utilizando este reator também foram realizados experimentos utilizando dois efluentes (ET1 e ET2) provenientes do processo de tingimento de peças, cujo fluxograma está apresentado na Figura 3.6. Estes efluentes caracterizam-se por apresentarem coloração mais intensa, dentre os efluentes gerados nos processos da lavanderia.

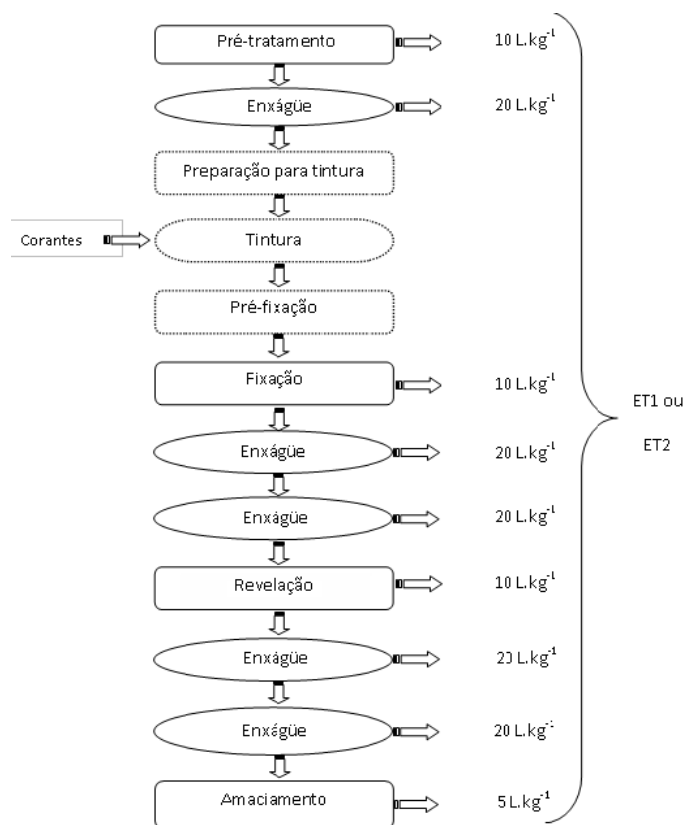


Figura 3. 6. Fluxograma geral do processo de tingimento realizado na lavanderia K.

Os dois efluentes foram obtidos em bateladas diferentes, constituindo-se da mistura dos efluentes liberados nas diversas etapas do processo de tingimento (conforme fluxograma) e diferiram entre si pelos corantes, e suas concentrações, utilizados na etapa de tintura. O primeiro efluente [ET1] apresentava os corantes Amarelo Reativo BF-3R

(2,21 g.mL⁻¹), Vermelho reativo BF-4B (1,3 g.mL⁻¹) e Azul Reativo BF-5G (1,3 g.mL⁻¹), enquanto o segundo efluente [ET2] apresentava os corantes Cinza Reativo BF-2R(67,5 g.mL⁻¹), Vermelho reativo BF-4B (19,2 g.mL⁻¹) e Azul Reativo BF-5G (32,8 g.mL⁻¹). Com exceção das etapas de enxágüe, em todas as outras etapas houve adição de compostos químicos, em que só se tem conhecimento do nome comercial.

3.5 Procedimentos experimentais

3.5.1 Ensaios em reator de filme em escala de bancada

Os ensaios neste reator tiveram como objetivo verificar a eficiência de descoloração do efluente da lavanderia K utilizando diferentes lâmpadas e comparar com a eficiência na descoloração de uma solução do corante preto intenso, por ser um dos corantes em maior concentração no efluente. Os experimentos com o corante preto intenso também foram utilizados como controle, para comparar a atividade do catalisador após os ensaios com efluente.

Para os experimentos de foto-oxidação no reator de filme foram utilizados 800 mL de solução 1 g.L⁻¹ do corante preto intenso ou de efluente, sendo a recirculação feita por meio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 17 L h⁻¹.

A radiação ultravioleta foi fornecida por lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão (250 e 125W), sem o bulbo de proteção, e lâmpadas a vapor de mercúrio baixa pressão de 15 W. A reação foi realizada à pressão atmosférica e temperatura de 25°C, mantida por um banho termostático. Neste reator não foi feito ajuste no pH do efluente inicial, pois isto implicaria na adição de reagentes ao efluente, o que era desejado evitar.

A unidade de reação foi isolada do ambiente de modo a não ocorrer vazamento de luz ultravioleta e isolar o sistema da iluminação ambiente.

O tempo de reação foi de 6 horas, e em determinados intervalos de tempos foram retiradas alíquotas adequadas de amostra, para realização de varredura espectrofotométrica, de forma a avaliar a descoloração do efluente.

Foram ainda realizados experimentos controle, com catalisador na ausência de radiação ultravioleta e na ausência de catalisador com radiação ultravioleta.

3.5.2 Ensaio em reator de lama em escala de bancada

Em todos os ensaios neste reator o pH do efluente foi ajustado para 5,0, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 N e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N. Durante os experimentos foi bombeado continuamente oxigênio, utilizando-se um compressor de ar do tipo utilizado em aquários, na vazão de aproximadamente $7 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os experimentos foram realizados na temperatura de 25°C , mantida por um banho termostatizado. As amostras foram mantidas em constante agitação por um agitador magnético, para evitar a decantação do catalisador.

Por se tratar de testes com catalisador em suspensão, em todos os ensaios realizados, antes de serem realizadas as análises, as amostras coletadas foram centrifugadas para a retirada do catalisador.

3.5.2.1 Ensaio preliminares

Os primeiros ensaios realizados neste reator tiveram o objetivo de comparar a eficiência de degradação de uma solução do corante comercial preto intenso utilizado dióxido de titânio calcinado e não calcinado e em seguida a aplicação do processo na descoloração do efluente da lavanderia K, utilizado anteriormente nos testes com o reator filme.

Primeiramente, 200 mL de uma solução $0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante contendo $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de dióxido de titânio não calcinado foi irradiada utilizando uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão de 15 W. A reação foi realizada durante 240 minutos e, durante este período, a descoloração da solução foi monitorada em 600nm. O mesmo ensaio foi repetido utilizando o catalisador calcinado.

Em seguida, 200 mL do efluente foi irradiado usando diferentes fontes de radiação ultravioleta: lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão (250 e 125 W) e de baixa pressão (15 W). A descoloração do efluente foi monitorada por 240 minutos no comprimento de onda de 660 nm. Um teste controle foi realizado nas mesmas condições, porém, sem radiação.

3.5.2.2 Avaliação dos fatores significativos na degradação de efluentes têxteis pelo processo de foto-oxidação catalítica

Nesta parte do trabalho foi avaliado se os fatores potência da lâmpada, concentração de TiO_2 , razão área irradiada/volume de efluente, tempo de reação e concentração de peróxido de hidrogênio influenciavam na descoloração dos três efluentes. Para tanto, foram realizados dois planejamentos fatoriais fracionários para cada efluente, um utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão e o outro utilizando lâmpadas de baixa pressão. Para cada efluente, também foi realizado um experimento controle nas condições definidas a partir dos resultados do planejamento com lâmpadas germicidas, sem a utilização de catalisador. Os fatores e os níveis utilizados em cada planejamento estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Variáveis e níveis considerados nos planejamentos de experimentos para os três efluentes.

Fatores	Notação	Níveis		Níveis	
		Lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão		Lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão	
		Baixo (-)	Alto (+)	Baixo (-)	Alto (+)
Potência da lâmpada	A	125 W	250 W	30 W	60 W
Concentração de TiO_2	B	0,5 g/L	1,0 g/L	0,5 g/L	1,0 g/L
Razão área/volume	C	0,2 cm^2/mL	0,8 cm^2/mL	0,2 cm^2/mL	0,8 cm^2/mL
Tempo de reação	D	2 h	4 h	2 h	4 h
Concentração de H_2O_2	E	0 mMol/L	10 mMol/L	0 mMol/L	10 mMol/L

Para o fator razão área/volume, o que se variou foi o volume de efluente, uma vez que a área irradiada era fixa, correspondendo à área da superfície circular superior do béquer, que neste caso era de $162,8 \text{ cm}^2$. Dessa forma, para uma razão área/volume de $0,2 \text{ cm}^2/\text{mL}$ foram utilizados 800 mL de efluente e para uma razão de $0,8 \text{ cm}^2/\text{mL}$ foram utilizados 200 mL de efluente.

O planejamento utilizado, para cada efluente e para cada tipo de lâmpada, foi um fatorial fracionário na forma 2^{5-1} , em que a base representa a quantidade de níveis e o expoente 5 representa o número de fatores utilizados. Este planejamento fatorial é chamado fracionário porque ao invés de serem combinados todos os níveis de todos os fatores entre si, de forma a se obter $2^5 = 32$ combinações, foram feitas apenas $2^{5-1} = 2^4 =$

16 combinações. A matriz do planejamento que contém as combinações está apresentada no anexo I.

Os resultados obtidos dos experimentos do planejamento foram analisados estatisticamente, para determinação dos fatores que influenciaram ao nível de significância de 5%, na descoloração do efluente. A partir da análise estatística também foi possível escrever um modelo para a descoloração a partir do modelo linear múltiplo para 5 fatores e suas interações (MONTGOMERY, 2001), descrito pela equação 3.1:

$$Y = \beta_0 + C_1.A + \beta_2.B + \beta_3.B + \beta_4.D + \beta_5.E + \beta_6.[AB] + \beta_7.[AC] + \beta_8.[AD] + \beta_9.[AE] + \beta_{10}.[BC] + \beta_{11}.[BD] + \beta_{12}.[BE] + \beta_{13}.[CD] + \beta_{14}.[CE] + \beta_{15}.[DE] \quad (3.1)$$

Em que:

Y é a variável resposta (descoloração);

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \dots$, são os coeficientes determinados estatisticamente;

A, B, C, D e E são os fatores principais;

AB é a interação de A com B;

AC é a interação de A com C;

AD é a interação de A com D, e assim por diante.

A partir da análise estatística e do modelo ajustado foram determinados os níveis de cada fator que deveriam ser utilizados para se obter melhores resultados de descoloração.

Estas condições foram definidas da seguinte forma:

- para os fatores que influenciaram nas respostas, considerou-se como melhor nível aquele que produziu a maior média de descoloração. Ou seja, para os fatores que apresentaram coeficiente positivo no modelo ajustado considerou-se o maior nível dos fatores e para os fatores que apresentaram coeficiente negativo considerou-se o menor nível. No caso do modelo ajustado apresentar interações de fatores, foram analisadas, também, as interações dos níveis destes fatores que produzem os melhores resultados;

- para os fatores que não apresentaram influência sobre as respostas, considerou-se o menor nível como o melhor, pois para a maioria dos fatores isto reflete em alguma vantagem, como economia de energia, de catalisador, de tempo, de peróxido de hidrogênio, ou tratamento de uma maior quantidade de efluente.

O resultado do experimento controle foi comparado com a média dos resultados dos experimentos realizados a partir do planejamento fatorial. Esta comparação foi realizada por meio de um teste estatístico e teve o objetivo de verificar se houve diferença significativa entre os resultados dos experimentos com e sem catalisador.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa SAS Institute, Inc., Cary, N.C. – versão 8.02.

3.5.2.3 Ensaios com reutilização do catalisador

Os ensaios com reutilização do catalisador foram realizados de forma a se determinar quantos experimentos podem ser realizados com o mesmo catalisador, sem que fosse verificada queda significativa na taxa de descoloração do efluente.

Os experimentos com reutilização do catalisador, utilizando efluente da lavanderia K, foram realizados nas melhores condições para descoloração, definidas pelos resultados do planejamento de experimentos, utilizando-se lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão. Ao final deste teste, o material (efluente + catalisador) foi deixado em repouso em uma proveta de 1000 mL, durante aproximadamente 22 h, para decantação do catalisador. Parte do efluente foi então centrifugado e analisado quanto à descoloração. Ao catalisador decantado foi adicionado novamente efluente da lavanderia K e repetiu-se o experimento nas mesmas condições do primeiro.

3.5.3 Ensaios em reatores em escala semipiloto

O reator de lama em escala semipiloto foi montado nas dependências da lavanderia K para o tratamento do efluente da mesma. O efluente foi alimentado ao reator por gravidade, sendo o volume transferido medido por um hidrômetro. O oxigênio foi fornecido ao reator por meio de um compressor de ar a uma vazão de $0,7 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. O pH do efluente foi ajustado para 5,0, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado. Como catalisador foi utilizado dióxido de titânio comercial e analítico nas concentrações 0,5, 1,0, 1,5 e $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram realizados ensaios com reutilização do catalisador, para verificar a possibilidade de aproveitamento do catalisador em mais de um tratamento, sendo que foi mantido um intervalo de, aproximadamente, 48 h entre os experimentos para que o catalisador pudesse decantar. Nos experimentos com variação da concentração de catalisador foi avaliada a toxicidade dos efluentes antes e após o tratamento foto-oxidativo.

Para os ensaios neste reator foram utilizadas 42 lâmpadas germicidas de 15 W, fixadas em uma placa de aço inoxidável encaixada sobre o reator. Uma borracha foi fixada na borda do reator para minimizar o impacto da chapa de inox e para evitar o vazamento de radiação ultravioleta para o exterior do tanque.

Para os ensaios no reator com lâmpadas submersas foram tratados 100 e 200 L de efluente, no pH do efluente e em pH reduzido para 5,0, na presença de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 100 e 200 mg.L⁻¹, e com fornecimento ou não de oxigênio (0,7 L.s⁻¹) ao processo.

3.6 Estudos cinéticos

Em grande parte dos experimentos foram realizados estudos cinéticos para determinar qual a ordem da reação e a constante cinética da mesma, para a descoloração dos efluentes pelo processo de foto-oxidação catalítica.

Para o ajuste de um modelo cinético foi considerada a equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2.15), considerando a cinética de ordem zero, para o qual a formação dos produtos independe da concentração do substrato (Equação 2.16) e a cinética de primeira ordem (Equação 2.17).

3.7 Análise do resíduo sólido gerado nos tratamentos em escala semipiloto

O resíduo sólido gerado após os experimentos em escala piloto (catalisador + sólidos + efluente) foi classificado de acordo com a NBR 10004/2004 da ABNT. Para tanto foi realizado um teste de lixiviação de acordo com a NBR 10005/2004 e um teste de solubilização de acordo com a NBR 10006/2004.

Também foi realizado a análise de difração de Raios-X para caracterização do resíduo. Para tanto, a amostra foi analisada em um difratômetro de raios-X da marca PHILIPS modelo X'PERT, utilizando radiação de cobre (Cu-K_α) e ângulo 2θ variando entre 10 e 70°. Para a identificação das substâncias utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

3.8 Metodologia analítica

Para a realização das análises físico-químicas da etapa de caracterização e no monitoramento dos tratamentos nos reatores de filme e de lama, as seguintes metodologias foram utilizadas.

A leitura do pH foi realizada utilizando-se um pHmetro da marca Digimed modelo DM20, segundo a metodologia descrita no manual do aparelho. A cor “aparente”, que é a cor dos materiais dissolvidos mais a matéria em suspensão, e a turbidez foram determinadas em um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, nos comprimentos de onda de 455 nm e 860 nm, respectivamente, de acordo com os métodos descritos no manual do aparelho.

Os íons sulfato, nitrato e fosfato foram determinados por “kits” da HACH, cujas leituras também foram feitas no espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com as metodologias descritas no manual do aparelho. A presença de íons cloreto foi determinada de acordo com a metodologia descrita no anexo II.

A metodologia para determinação de DQO está apresentada no Anexo III e foi baseada no método descrito em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA,1995). A DBO foi determinada segundo metodologia descrita por SILVA e OLIVEIRA (2001).

Para a determinação dos metais (Fe, Ni, Co, Cu, Zi, Al, Cr e Pb) foi feita digestão das amostras de efluente, de acordo com a metodologia descrita em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA,1995). Após a digestão, a determinação analítica dos elementos foi realizada por meio de um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50B, segundo metodologia descrita no manual do aparelho.

Para construção da curva de calibração dos metais, foram utilizadas baixas concentrações, algumas inferiores a 1 mg.L⁻¹, no entanto, algumas leituras ainda apresentaram-se inferiores ao padrão mais baixo da curva, nestes casos a medida era feita por extrapolação da curva, pelo próprio aparelho. Segundo o fabricante do aparelho, estas medidas são seguras e podem ser consideradas válidas.

As varreduras espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro HACH-LANGE, modelo DR/5000. A descoloração dos efluentes foi determinada no comprimento de onda de máxima absorbância de cada efluente, assim como a descoloração da solução de corante. Estas descolorações foram calculadas de acordo com a equação 3.2.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(Abs_i - Abs_f)}{Abs_i} \cdot 100 \quad 3.2$$

em que,

Abs_i = Absorbância da solução antes do tratamento

Abs_j = Absorbância da solução após o tratamento

As análises de Carbono Orgânico Total foram realizadas em um aparelho Aurora 1030C TOC, de acordo com metodologia descrita em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA,1995) e estabelecida para o aparelho.

Para avaliar a toxicidade dos efluentes foram realizados ensaios com o micro-crustáceo *artemia salina* e a metodologia completa do teste encontra-se no Anexo IV.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos efluentes das lavanderias

A partir do questionário aplicado às doze lavanderias foram obtidos dados, cujas distribuições estão apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.3. Os dados completos do questionário encontram-se no Apêndice 1.

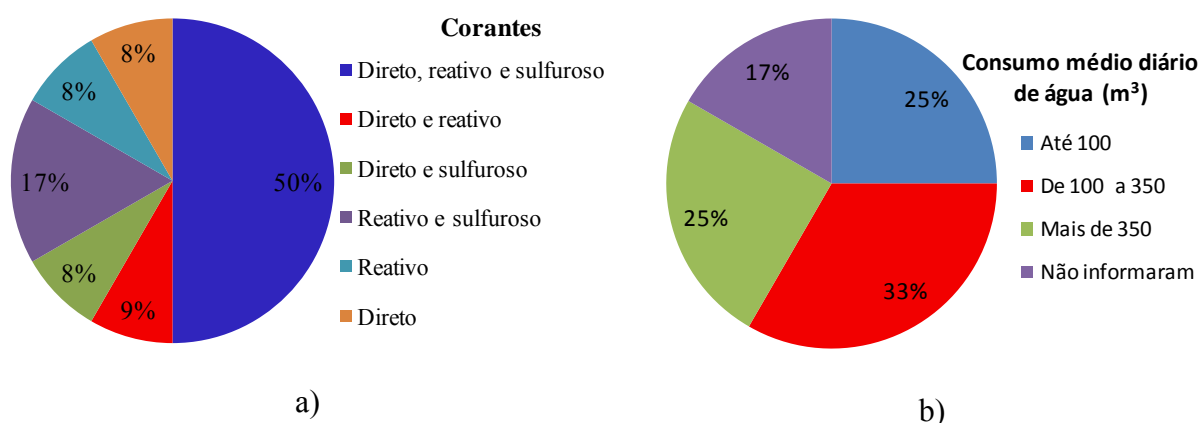


Figura 4. 1. a) Porcentagem de lavanderias que utilizam determinado corante em seus processos. b) Porcentagem de lavanderias que apresentam consumo médio diário de água em determinada faixa.

Pelos dados levantados verifica-se que os corantes utilizados pelas lavanderias industriais são basicamente diretos, reativos e sulfurosos, sendo que 50% das lavanderias utilizam os três em conjunto, enquanto que as restantes utilizam apenas um ou dois deles.

A maioria das lavanderias pesquisadas apresenta um consumo médio diário de água acima de 100 m³. Tal fator pode ser considerado elevado do ponto de vista ambiental, e que remete à necessidade de um tratamento eficaz dos efluentes gerados, além de ações de conscientização para a reutilização da água tratada, uma vez que nem todas as empresas fazem atualmente este reuso. Algumas empresas apresentaram consumo de água inferior a

100m³, com conseqüente menor geração de efluentes líquidos. Duas das lavanderias pesquisadas não souberam, ou não quiseram informar o consumo diário de água.

Os processos mais utilizados no tratamento dos efluentes gerados pelas lavanderias são processos físico-químicos, de coagulação/floculação, que em geral traduzem bons resultados na redução de cor e sólidos, mas nem sempre são eficientes na redução da matéria orgânica e, conseqüentemente, da DBO. Por isso, algumas empresas optam pela utilização de sistemas combinados de processos físico-químicos e biológicos, sendo que os últimos têm a finalidade de reduzir essa carga orgânica.

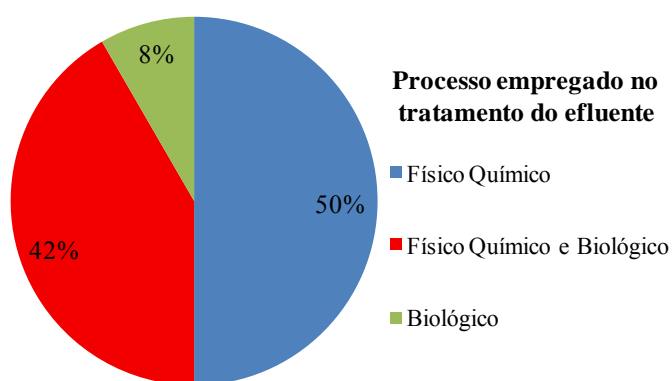


Figura 4. 2. Porcentagem de lavanderias que utiliza determinado processo para o tratamento dos efluentes gerados.

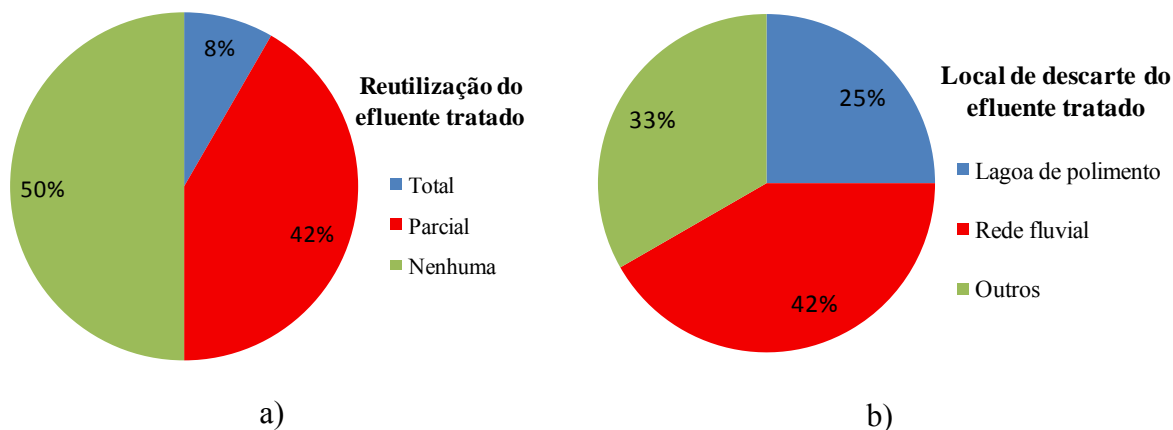


Figura 4. 3. a) Porcentagem de lavanderias que reutiliza o efluente tratado e b) Local de descarte do efluente tratado nas lavanderias industriais.

Com relação aos efluentes líquidos gerados, 50% das lavanderias ainda não possui práticas de reutilização dos mesmos em seus processos industriais, e apenas 8%, ou seja, apenas uma das lavanderias que participaram da pesquisa, reutiliza totalmente o seu

efluente tratado. No entanto, algumas empresas já aderiram à prática do reuso e têm implementado, mesmo que parcialmente, um sistema para reutilizar o efluente tratado. Esta prática, além de minimizar o impacto ambiental do ponto de vista do lançamento destes efluentes em corpos receptores, traz benefícios à empresa, como a diminuição no consumo de água.

A caracterização das amostras de efluentes gerados nas lavanderias que fizeram parte da presente pesquisa está resumida nas Figuras 4.4 a 4.6. Os dados completos estão apresentados no Apêndice 1.

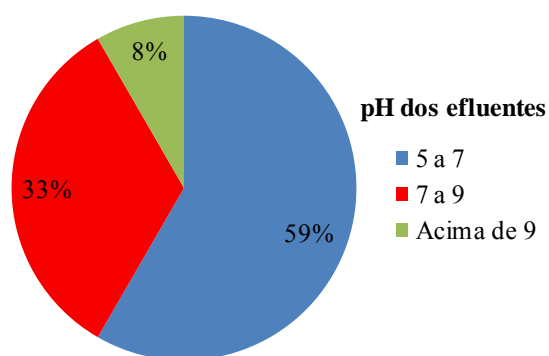


Figura 4. 4. Porcentagem de efluentes com determinada faixa de pH.

De acordo com os dados da Figura 4.4, o pH dos efluentes variou de 5 até valores superiores a 9 (uma lavanderia). A maioria apresentou pH na faixa de ácido a neutro (5-7). A resolução n° 357/2005 do CONAMA estabelece que o efluente para descarte em corpos receptores hídricos deve apresentar pH entre 5 e 9, assim, considerando apenas este parâmetro, somente um dos efluentes não poderia ser descartado sem tratamento.

No entanto, no que diz respeito à cor e turbidez dos efluentes, cujos dados estão nas Figuras 4.5a e 4.5b, todos apresentaram valores superiores, ao limite estabelecido pela legislação. Apesar da resolução n° 357/2005 do CONAMA não estabelecer limite de cor para descarte de efluentes, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), estabelece, no momento em que emite a licença prévia das lavanderias, que o limite de cor do efluente para descarte deve ser de no máximo 70 uH (unidades de Harzen, correspondente a mg PtCo.L^{-1}).

Além disso, considerando que a maioria dos rios do estado do Paraná são classificados como Classe 2, a resolução n° 357/2005 do CONAMA estabelece que nestes corpos hídricos é vedado o lançamento de efluentes que contenham corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Dessa forma, estes efluentes necessitam ser tratados

convenientemente de forma a não comprometer os corpos hídricos que receberão o efluente final.

Valores elevados de cor nos efluentes são esperados, uma vez que esta é a principal característica dos efluentes têxteis, derivada dos corantes utilizados nos processos de tingimento e, no caso específico das lavanderias industriais, também do corante índigo proveniente das peças brutas.

Os elevados níveis de turbidez nos efluentes também são esperados e devem-se principalmente, aos resíduos de algodão dos tecidos processados e resíduos minerais do processo de estonagem (em que se utilizam pedras pomes para dar acabamento às peças).

Os processos físico-químicos e biológicos utilizados pelas lavanderias para tratar estes efluentes, de um modo geral, geram efluentes finais dentro dos limites de cor e turbidez para descarte, no entanto, estes processos apresentam como grande inconveniente a geração de grande quantidade de lodo, que necessita de tratamento e disposição final adequados.

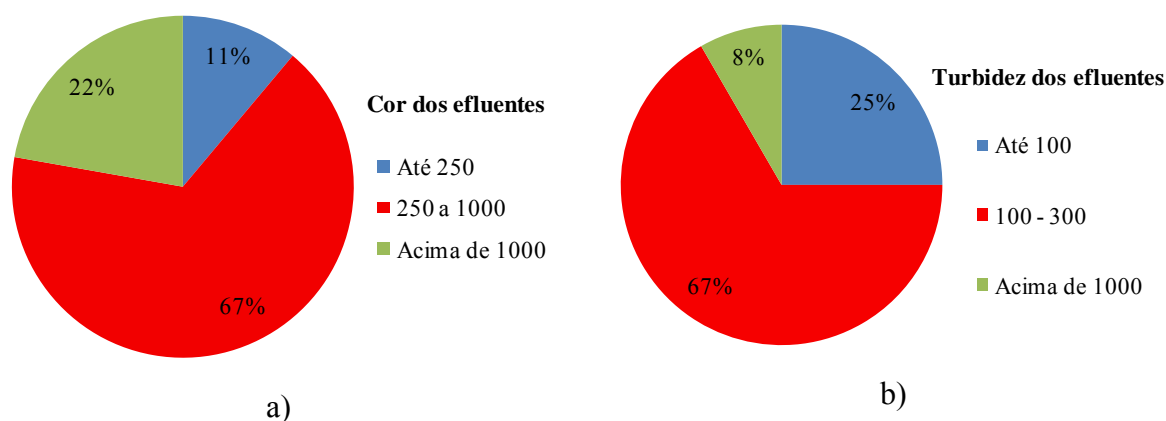


Figura 4. 5. Porcentagem efluentes com determinada faixa de (a) cor e (b) turbidez.

As amostras de efluente analisadas também apresentaram elevadas concentrações de DBO e DQO, como pode ser verificado nas Figuras 4.6a e 4.6b, com valores superiores aos estabelecidos pelo IAP, que define limites para descarte de 50 mg.L^{-1} para DBO e de 125 mg.L^{-1} para DQO. As concentrações de DQO são as mais elevadas, sendo que um terço dos efluentes apresentaram valores de DQO superiores a 500 mg.L^{-1} . Esses valores são reflexos dos compostos utilizados nos diversos processos das lavanderias, como tingimento, amaciamento, fixação, branqueamento, entre outros. Não foi possível determinar a formulação de todos estes compostos, uma vez que na maioria dos casos se conhece apenas o nome comercial dos reagentes utilizados. Este pode ser considerado um

fator limitante no tratamento eficaz dos efluentes, uma vez que na maioria dos casos se analisa somente a redução de cor e DQO, mas não se tem condições de fazer uma análise mais rigorosa do efluente, para saber quais compostos químicos estão realmente presentes e se parte deles está sendo descartado com o efluente tratado.

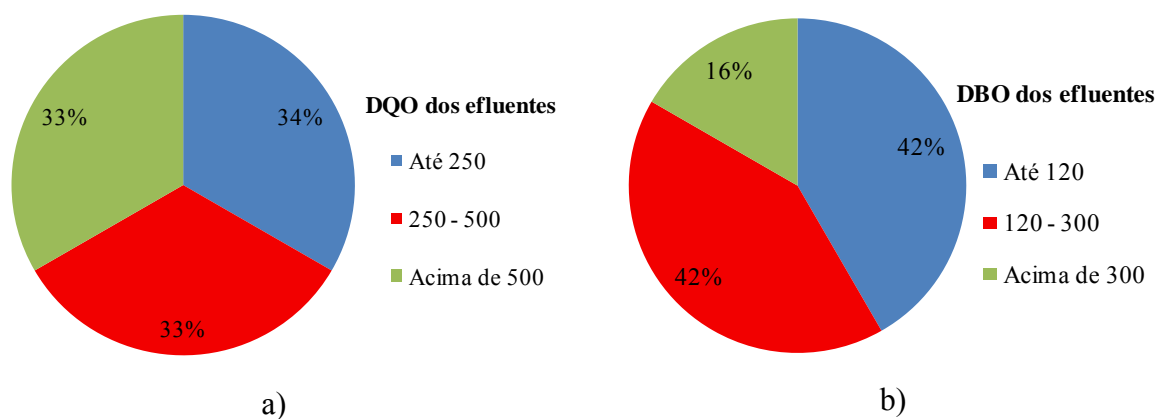


Figura 4. 6. Porcentagem de efluentes com determinada faixa de (a) DQO e (b) DBO.

Os efluentes analisados apresentaram baixas concentrações de metais pesados. Embora as concentrações verificadas estejam dentro dos limites para descarte estabelecidos pelo CONAMA, a presença destes compostos pode influenciar nos processos de tratamento.

A presença de íons sulfato, fosfato, nitrato e cloretos nos efluentes também foi verificada, sendo que as maiores concentrações observadas foram de íons nitrato e sulfato. A resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece que os efluentes não podem conferir ao corpo d'água características em desacordo com o seu enquadramento. Assim, para corpos d'água classificados como classe 2, os valores máximos permitidos destes íons são de 250 mg.L⁻¹ de SO₄⁻², 10 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ e 250 mg.L⁻¹ de Cl⁻. Dessa forma, estes íons precisam ser monitorados no tratamento de forma a não comprometer a qualidade dos corpos receptores hídricos.

4.2 Caracterização do dióxido de titânio

As características das amostras de dióxido de titânio foram analisadas, pois, segundo WOLD (1993), a atividade do catalisador é influenciada pelo método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial de grupos hidroxilos.

A caracterização das amostras de dióxido de titânio por BET (Tabela 4.1) indicou um pequeno aumento na área superficial, no diâmetro de poros e no volume de poros do dióxido de titânio analítico calcinado, em relação ao não calcinado. O catalisador comercial apresentou diâmetro e volume de poros, e área superficial menores do que o do catalisador analítico utilizado, o que pode estar associado à pureza do material.

Segundo TEIXEIRA e JARDIM (2004) espera-se que o aumento das áreas superficiais específicas ocasione maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em taxas de degradação maiores. Portanto, acredita-se que o TiO_2 calcinado pode proporcionar melhores resultados de degradação, quando comparados com as outras amostras analisadas, uma vez que este apresentou maior área superficial.

Tabela 4. 1. Caracterização das amostras de TiO_2 pelo método de adsorção de Nitrogênio.

<i>Amostra TiO_2</i>	<i>Diâmetro de poros (Å)</i>	<i>Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>	<i>Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>
Analítico - Sigma-Aldrich	39,3	9,0	$8,8 \times 10^{-3}$
Calcinado - Sigma-Aldrich	40,5	9,5	$9,6 \times 10^{-3}$
Comercial – Cosmo Chemical	36,7	7,2	$6,6 \times 10^{-3}$

Pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figuras 4.7 e 4.8, verifica-se que as amostras apresentaram características semelhantes. Todas as microscopias revelam catalisadores porosos, intercalando partículas aglomeradas com partículas irregulares, com superfície e forma não uniformes. Quanto mais poroso for o catalisador, maior deverá ser sua atividade no processo de foto-oxidação, uma vez que a reação ocorre na superfície do catalisador.

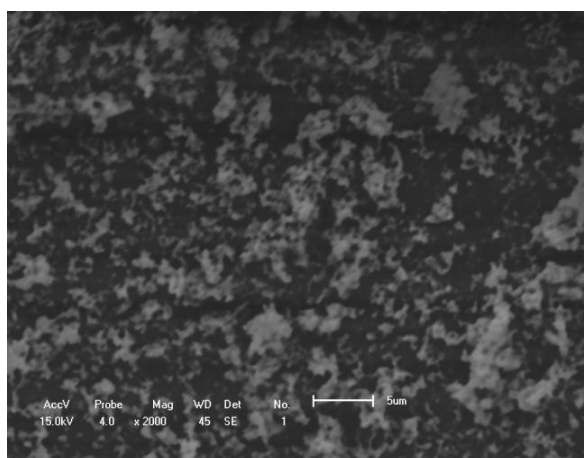


Figura 4. 7. Micrografias das amostras de TiO_2 analítico, feitas em microscópio eletrônico de varredura. (2000 X)

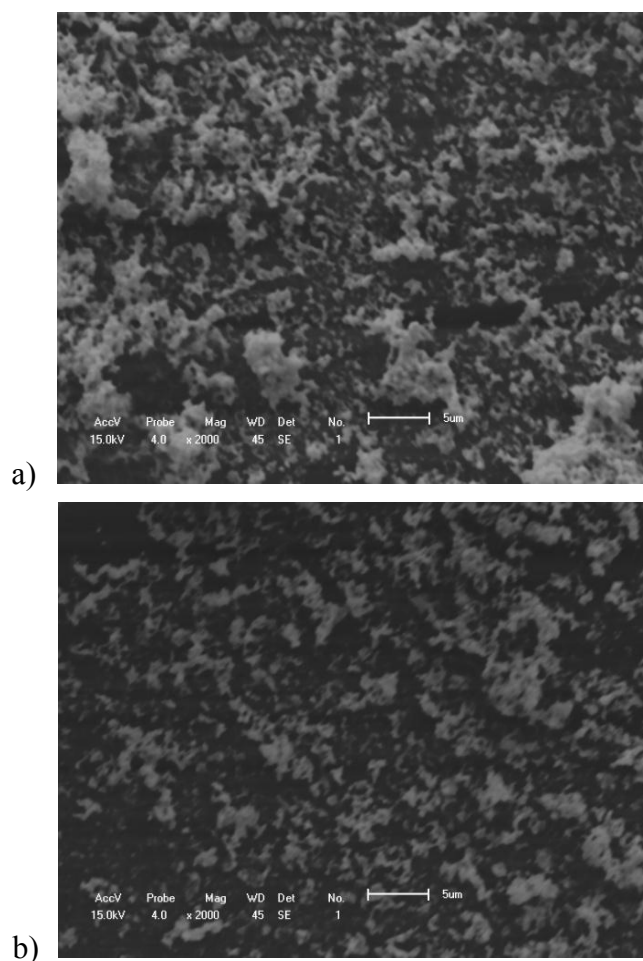


Figura 4. 8. Micrografias das amostras de TiO_2 feitas em microscópio eletrônico de varredura: a) analítico calcinado; b) Comercial. (2000 X)

As micrografias também revelaram aglomerados de tamanhos bastante variados, de $1\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. A microscopia da amostra de TiO_2 analítico calcinado (Figura 4.8a), no entanto, apresentou aglomerados de tamanhos mais uniformes. Não foi possível inferir com certeza sobre o formato esférico das partículas, pois, para isto seria necessária uma microscopia mais aproximada.

4.3 Ensaios de tratamento em reator de filme em escala de bancada

4.3.1 Testes de degradação do corante preto intenso

Os resultados de descoloração do corante comercial Preto Intenso, avaliada no comprimento de onda de 600 nm , estão apresentados na Figura 4.9.

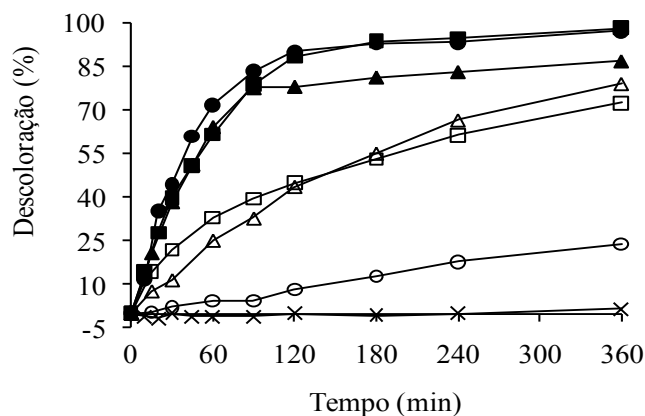


Figura 4. 9. Descoloração da solução $0,01\text{g.L}^{-1}$ do corante preto intenso por processo de foto-oxidação catalítica, em reator de filme, utilizando diferentes fontes de radiação ultravioleta: ■ – Lâmpada de 250W; □ – Lâmpada de 250 W, sem TiO_2 ; ● - Lâmpada de 125W; ○ - Lâmpada de 125W, sem TiO_2 ; ▲ - Lâmpada de 15W; Δ - Lâmpada de 15W sem TiO_2 ; × - Sem radiação com TiO_2 .

Observa-se, pelos resultados apresentados na Figura 4.9, que a potência da lâmpada utilizada influenciou na descoloração do corante somente nos experimentos sem a presença de catalisador. Nos ensaios com catalisador observou-se uma descoloração, após 360 minutos, próxima a 100%, utilizando-se as lâmpadas de alta pressão, e uma descoloração um pouco inferior (aproximadamente 90%), utilizando-se a lâmpada de baixa pressão.

Nos ensaios sem catalisador, somente com radiação ultravioleta, verificaram-se boas taxas de descoloração (acima de 70%) da solução de corante, utilizando-se lâmpada a vapor de mercúrio de 250 W e lâmpada germicida de 15W, indicando grande eficiência na descoloração, também pelo processo de fotólise. Isto é justificado pela absorção de radiação ultravioleta pela solução corante provocando a quebra das moléculas e portanto, sua degradação. No entanto, apesar das boas taxas de redução de cor nos ensaios sem catalisador verifica-se que estas descolorações foram graduais e só foram obtidas após 360 minutos de reação enquanto, nos experimentos com catalisador, verificaram-se maiores descolorações em apenas 120 minutos de reação.

Os ensaios sem radiação mostraram que não houve descoloração do corante por adsorção no catalisador.

As varreduras espectrofotométricas (Figura 4.10) indicam uma redução em todos os picos de absorbância da solução, sendo as maiores reduções verificadas na região do visível (390 a 700nm), nos experimentos na presença de catalisador.

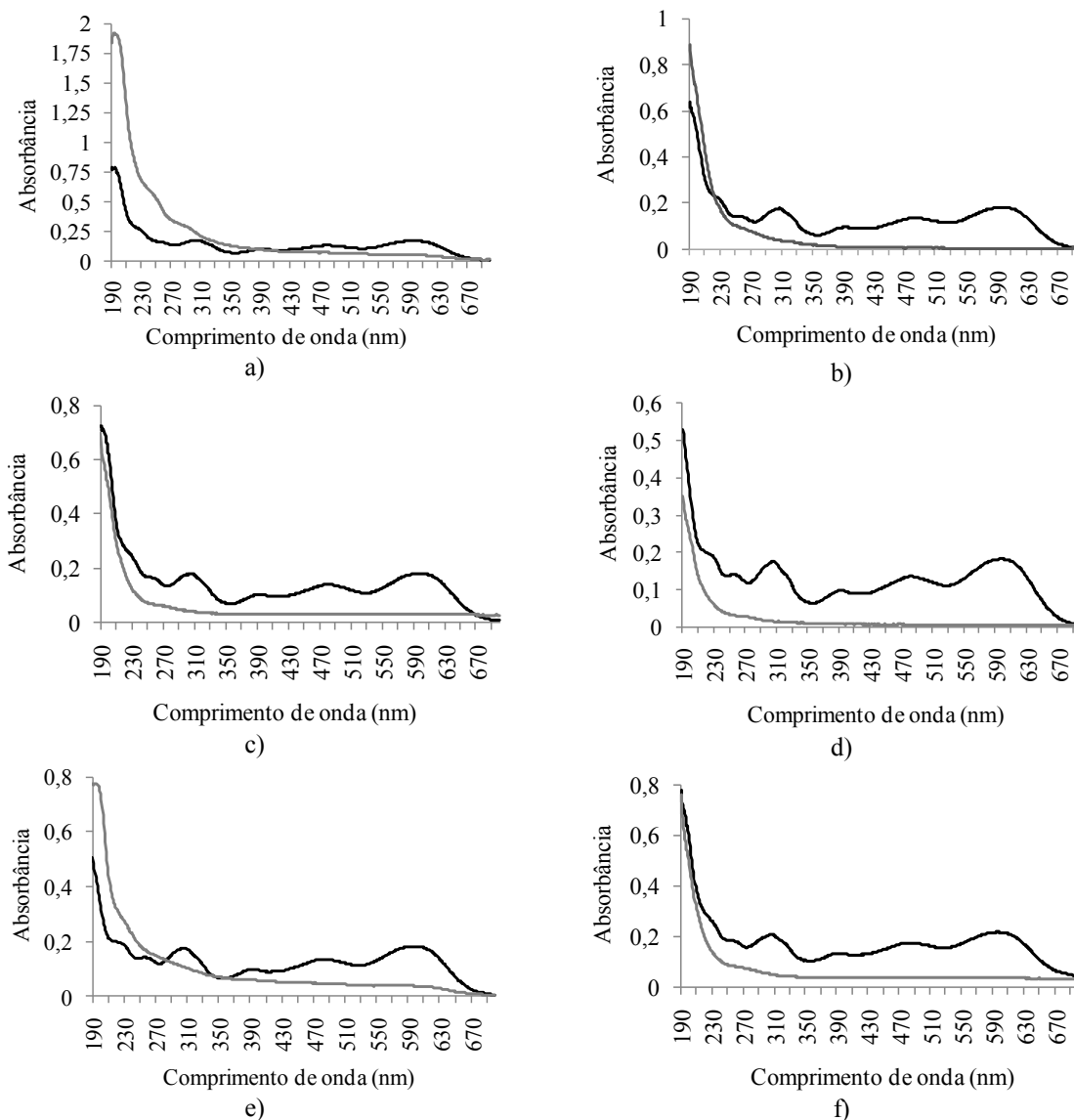


Figura 4. 10. Varreduras de comprimento de onda das soluções de corante preto intenso, antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, sob diferentes fontes de radiação UV: a) Lâmpada de 125W, sem catalisador; b) Lâmpada de 125W, com catalisador; c) Lâmpada de 250W, sem catalisador; d) Lâmpada de 250W, com catalisador; e) Lâmpada de 15W, sem catalisador; f) Lâmpada de 15W, com catalisador. -- antes do tratamento; - - após o tratamento.

Segundo PAVIA *et al.* (2001), grupos de átomos que absorvem radiação são chamados cromóforos. Na região visível do espectro são absorvidos os grupos de átomos que conferem cor à solução, portanto uma descoloração visível a olho nu é confirmada pela redução dos picos nesta região. Na região do espectro ultravioleta (390 a 190 nm) existem diferentes grupos orgânicos que absorvem radiação em comprimentos de onda

diferenciados. Alguns destes grupos e seus respectivos comprimentos de onda de máxima absorção estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Comprimentos de onda típicos de alguns grupos cromóforos.

<i>Grupo cromóforo</i>	<i>Comprimento de onda de máxima absorção (nm)</i>
Alquinos	170
Alquenos	175
Alcoóis e aminas	175 a 200
Éteres e sulfatos	200 a 220
Compostos carbonílicos	280 a 290

Fonte: Pavia *et al*, 2001.

Pelas varreduras, é possível verificar que não houve somente a descoloração da solução corante, caracterizada pela redução dos picos no espectro visível, mas também a degradação de compostos orgânicos que absorvem radiação na região UV. Apesar das descolorações terem sido semelhantes em quase todos os ensaios, inclusive naqueles sem catalisador, verifica-se uma maior redução dos picos na região UV nos ensaios com catalisador, indicando uma maior degradação da solução. Nos ensaios sem catalisador e utilizando lâmpadas de menor potência (125 W e 15 W) verificaram-se as menores reduções no espectro UV e em alguns casos aumento da absorbância, o que pode estar relacionado à formação de produtos, com maior absorção naquelas regiões.

O ajuste dos dados de absorbância, no comprimento de 600nm, para cinética de primeira ordem (Figura 4.11 e Tabela 4.3) mostra que, apesar da descoloração final do corante ter sido ligeiramente maior nos ensaios utilizando-se a lâmpada de 250 W, a cinética de degradação, avaliada nos primeiros 120 minutos de experimento, foi mais rápida ao se utilizar a lâmpada de 125 W, apresentando maior constante cinética (k_{ap}). A cinética de degradação utilizando-se a lâmpada de baixa pressão de 15 W apresentou-se um pouco mais lenta, com queda na taxa de descoloração após 90 minutos de reação. No entanto, considera-se promissor o resultado obtido utilizando-se as lâmpadas de baixa pressão, uma vez que apresentam uma potência muito menor do que as de alta pressão e menor consumo de energia.

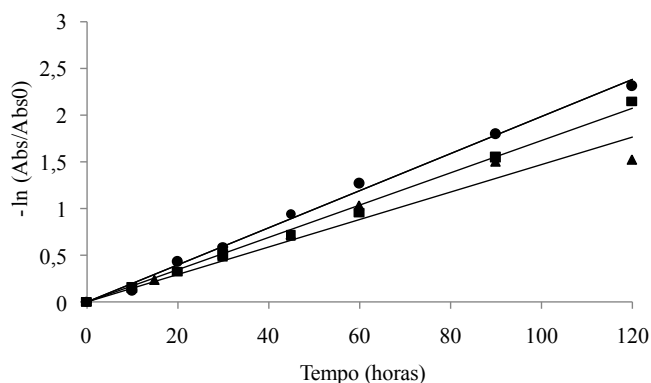


Figura 4. 11. Ajuste dos dados de absorvância para cinética de primeira ordem, em 600nm, da solução do corante preto intenso, em reator filme, utilizando diferentes fontes de radiação ultravioleta; ■ – Lâmpada de 250 W; ● - Lâmpada de 125W; ▲ - Lâmpada de 15 W.

Tabela 4. 3. Parâmetros obtidos para cinética de primeira ordem, da degradação do corante preto intenso pelo processo foto-oxidativo, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta.

Lâmpada utilizada	% Descoloração após 120 min	k_{ap} (min^{-1})	Coefficiente de correlação (R^2)
125 W	90,11	0,019	0,995
250 W	88,33	0,017	0,995
15W	78,24	0,014	0,944

Segundo GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA (1996), citados por CAVICCHIOLI e GUTZ (2003), as lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas, com cerca de 80% da emissão em 253 nm, enquanto as lâmpadas de alta pressão, apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo os picos em 365, 436 e 546nm os mais intensos. Além disso, a eficiência de conversão da potência em radiação UV das lâmpadas de baixa pressão é melhor do que a das lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, convertem em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida.

A emissão essencialmente em 254nm, e a maior eficiência de conversão da potência em radiação UV por parte das lâmpadas de baixa pressão, fazem com que estas apresentem eficiências de degradação de compostos orgânicos semelhantes às eficiências obtidas utilizando-se lâmpadas de alta pressão.

ANDRONIC e DUTA (2007) avaliaram a degradação do corante Methyl Orange pelo processo de foto-oxidação catalítica, utilizando TiO_2 suportado. O processo foi

desenvolvido com três lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão de 18 W, e os autores verificaram aproximadamente 90% de descoloração de 500 mL da solução que continha 7,8 mg.L⁻¹ do corante, após 360 minutos de radiação.

A descoloração de uma solução 10 mg.L⁻¹ do corante Basic Red 46 (BR 46), utilizando TiO₂ suportado em fibra de celulose, foi avaliada por MOUNIR *et al.* (2007). Os autores utilizaram como fonte de radiação ultravioleta, duas lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão de 15 W cada uma, e obtiveram 90% de descoloração do corante após duas horas de irradiação ultravioleta.

Verifica-se que os resultados obtidos neste trabalho apresentaram-se bastante promissores, principalmente no que diz respeito ao uso de lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão, que são em geral mais duradouras e consomem menos energia que as lâmpadas convencionais a vapor de mercúrio de alta pressão, e apresentaram eficiência semelhante. No entanto, deve-se procurar aperfeiçoar o tratamento de forma a se aumentar a eficiência do processo, minimizando o tempo de reação.

4.3.2 Testes com efluente da Lavanderia K (E1)

As características do efluente utilizado nos ensaios de descoloração, utilizando o reator de filme, estão apresentadas na Tabela 4.4. A varredura espectrofotométrica do efluente indicou um pico de absorbância máxima em 660 nanômetros.

Tabela 4. 4. Características do efluente têxtil (E1), utilizado nos experimentos em reator filme.

<i>Parâmetro</i>	<i>Quantidade verificada no Efluente</i>	<i>Metal</i>	<i>Quantidade verificada no Efluente</i>
pH	7,47	Ferro (mg.L ⁻¹)	0,66
Cor (unidades de Pt/Co)	430	Níquel (mg.L ⁻¹)	ND
Turbidez (Fau)	122	Cobre (mg.L ⁻¹)	0,05
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	12	Zinco (mg.L ⁻¹)	0,06
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	150	Alumínio (mg.L ⁻¹)	1,66
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	155	Cromo (mg.L ⁻¹)	0,02
Cloretos (mg.L ⁻¹)	0,24	Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,02
Fosfatos (mg.L ⁻¹)	0,8	Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,02
Nitratos (mg.L ⁻¹)	9,15		

Apesar das concentrações de DBO e DQO do efluente apresentarem-se próximas aos limites para descarte, a cor do efluente apresenta-se muito superior ao limite para descarte, estabelecido pelo IAP. Por este motivo, priorizou-se o acompanhamento da descoloração do efluente nos experimentos de foto-oxidação.

O efluente apresentou alta concentração de íons sulfato, que pode interferir no processo de foto-oxidação. Também foi verificada a presença de metais pesados em baixas concentrações.

Os resultados de descoloração do efluente têxtil, em função do tempo, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão (250 e 125W) e de baixa pressão (15W), estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

Os resultados mostram uma descoloração superior a 40%, após 360 minutos de experimento, para todas as lâmpadas avaliadas, nos ensaios com catalisador e com radiação UV. Com exceção do teste com a lâmpada de 125 W, as descolorações obtidas sem catalisador foram semelhantes às obtidas nos testes com catalisador, indicando que há grande absorção da radiação ultravioleta da lâmpada pelo efluente, provocando a quebra de moléculas presentes no mesmo, resultando na degradação por fotólise direta.

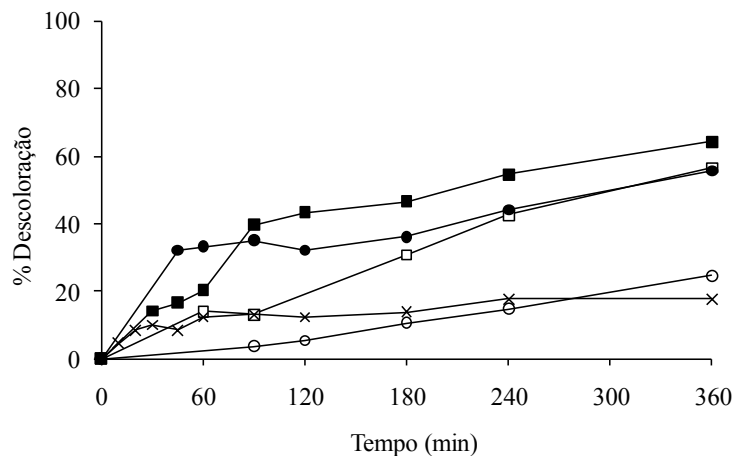


Figura 4. 12. Descoloração de efluente têxtil pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão: ■ – Lâmpada de 250W; □ – Lâmpada de 250 W, sem TiO₂; ● - Lâmpada de 125W; ○ - Lâmpada de 125W, sem TiO₂; × - Sem radiação com TiO₂.

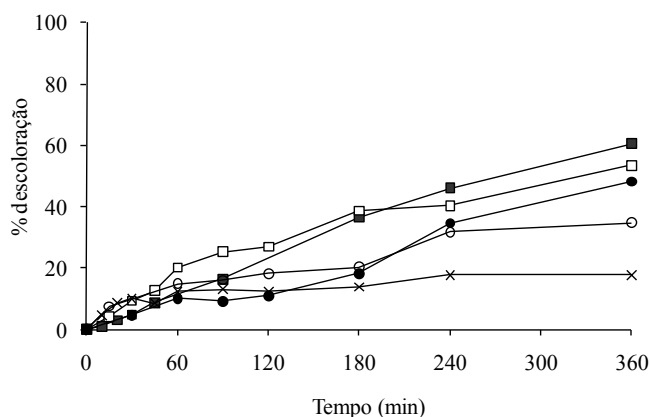


Figura 4. 13. Descoloração de efluente têxtil pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: ■ – 2 Lâmpadas de 15W; □ – 2 Lâmpadas de 15W, sem TiO₂; ● – 1 Lâmpada de 15W; ○ - 1 Lâmpada de 15W, sem TiO₂; × - Sem radiação com TiO₂.

As varreduras espectrofotométricas do efluente antes e após cada tratamento (Figuras 4.14 a 4.17) confirmam a descoloração do efluente por quebra de ressonância no cromóforo que absorve no espectro visível. No geral, houve menor redução do pico na região do visível nos ensaios sem catalisador, como é o esperado. Além disso, em alguns experimentos, verifica-se o aumento dos picos na região do ultravioleta, indicando que houve a formação de produtos que absorvem maior radiação nesta região, portanto a reação não foi levada à mineralização total no tempo de reação a que foi exposto o efluente. Este comportamento foi verificado, principalmente, nos ensaios com lâmpadas de menor potência, como é de se esperar, uma vez que estas lâmpadas emitem menor radiação na região ultravioleta baixa e portanto, há menor degradação dos compostos.

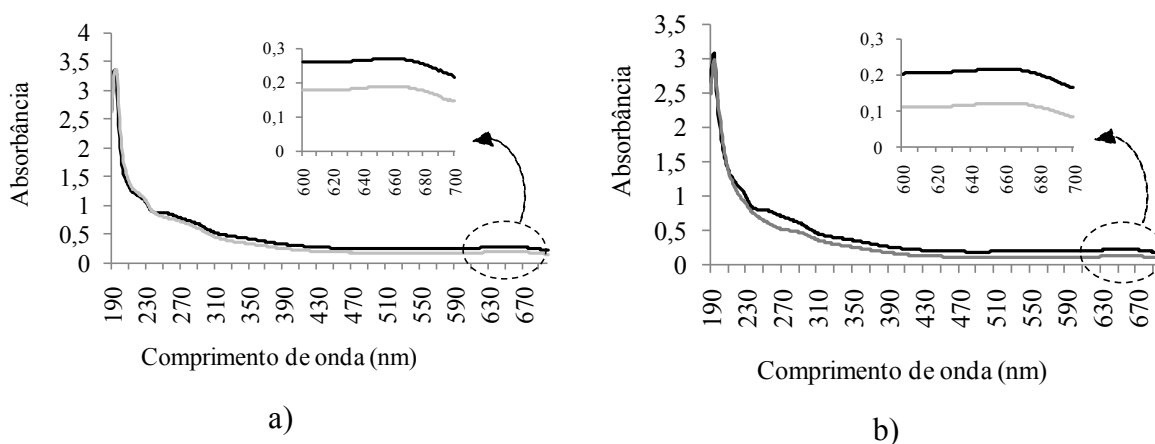


Figura 4. 14. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de

mercúrio de alta pressão: a) Lâmpada de 250W, sem catalisador; b) Lâmpada de 250W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento.

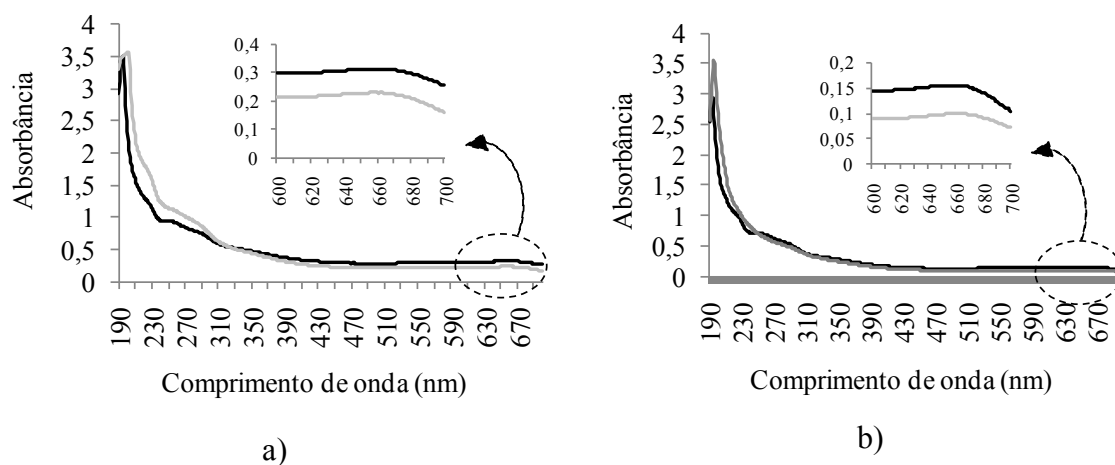


Figura 4. 15. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão: a) Lâmpada de 125W, sem catalisador; b) Lâmpada de 125W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento.

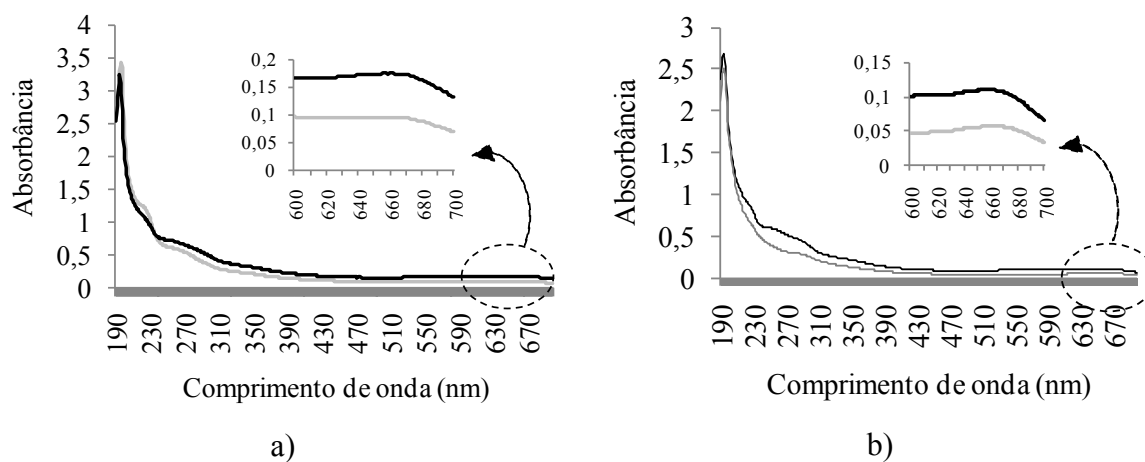


Figura 4. 16. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: a) Lâmpada de 15W, sem catalisador; b) Lâmpada de 15W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento.

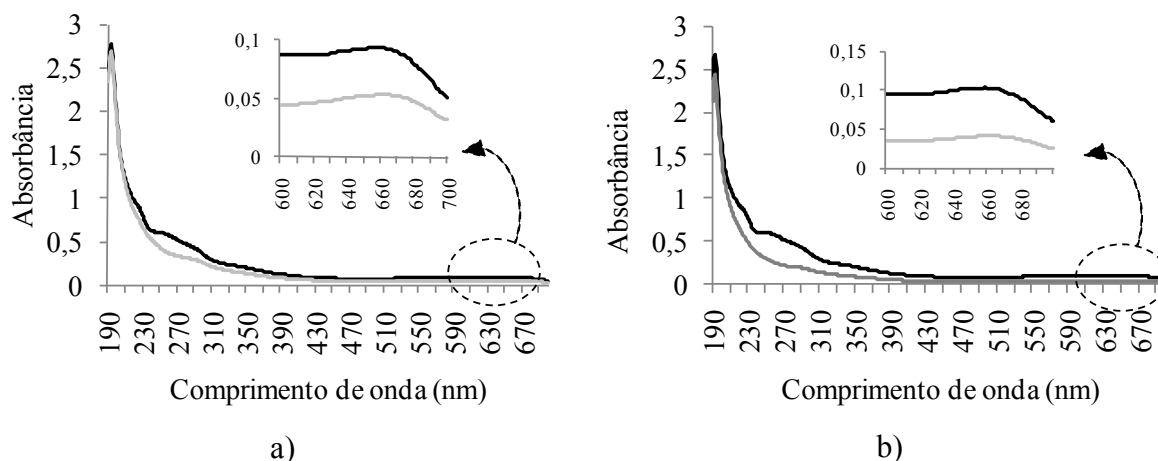


Figura 4. 17. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator filme, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão: a) Duas lâmpadas de 15W, sem catalisador; b) Duas lâmpadas de 15W, com catalisador; -- antes do tratamento; -- após o tratamento.

O experimento controle sem radiação e com catalisador apresentou uma descoloração inferior a 20% e esta pequena redução de cor é devida à adsorção no catalisador.

Na Figura 4.18 estão apresentados os ajustes para cinética de primeira ordem, de degradação do efluente, no comprimento de onda de 660nm. Os parâmetros cinéticos relacionados à taxa de degradação do efluente estão apresentados na Tabela 4.5. Verifica-se que a constante cinética de degradação do efluente apresentou-se semelhante para as diversas lâmpadas utilizadas, sendo que as lâmpadas de baixa pressão apresentam a vantagem de consumirem menos energia por apresentarem menor potência.

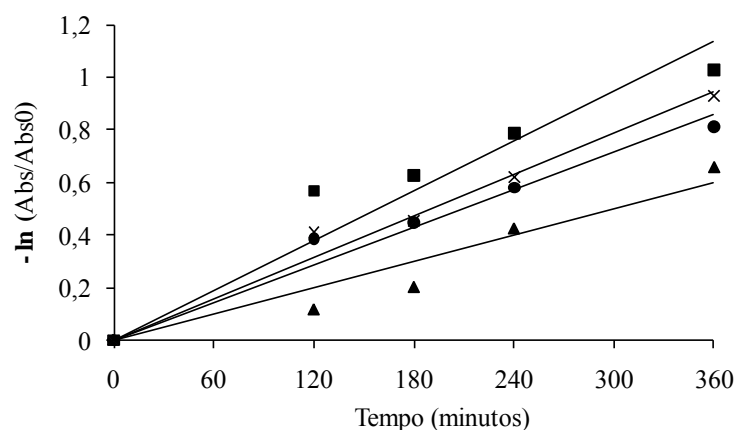


Figura 4. 18. Ajuste dos dados de absorbância para uma cinética de primeira ordem, do efluente têxtil tratado pelo processo de foto-oxidação catalítica, em reator de filme, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: ■ – 250W; ● – 125W; ▲ – 1x15W; x – 2x15W.

Tabela 4. 5. Parâmetros obtidos para cinética de primeira ordem, da degradação do efluente têxtil (E1) pelo processo foto-oxidativo, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta.

<i>Lâmpada utilizada</i>	<i>% Descoloração após 360min</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>Coefficiente de correlação (R²)</i>
125 W	55,60	0,002	0,963
250 W	64,26	0,003	0,911
1x15W	48,18	0,001	0,924
2x15W	60,58	0,002	0,978

Tanto as taxas de descoloração, como as constantes cinéticas de reação, indicaram uma eficiência inferior na degradação do efluente comparada à do corante preto intenso, indicando que a velocidade de degradação do efluente é mais lenta.

Provavelmente, este resultado deve-se à presença de diversos compostos orgânicos no efluente, além do corante preto intenso, inclusive outros corantes que, quando misturados, podem comprometer o processo de degradação.

Além disso, pela caracterização do efluente, foi verificada presença de íons sulfato, fosfato, cloreto e nitrato, os quais, segundo LEGRINI et al. (1993) e HABIBI et al. (2005), podem influenciar negativamente no processo de foto-oxidação catalítica, devido à adsorção destes íons nos sítios ativos do catalisador, diminuindo a sua eficiência, o que justifica também o fato dos resultados obtidos sem catalisador terem apresentado-se semelhantes aos resultados utilizando catalisador.

A caracterização também mostrou a presença de metais pesados no efluente, que também podem ter interferido no processo. Na verdade, esta hipótese é a mais provável uma vez que, durante os ensaios no reator de filme com efluente, foi observada a formação de uma película amarelada sobre o catalisador (fato que não havia ocorrido nos ensaios com o corante), indicando alguma forma de contaminação. Dessa forma, decidiu-se por repetir o experimento com o corante preto intenso utilizando a lâmpada à vapor de mercúrio de 250 W, para verificar a continuidade na eficiência do processo. Os resultados estão apresentados na Figura 4.19.

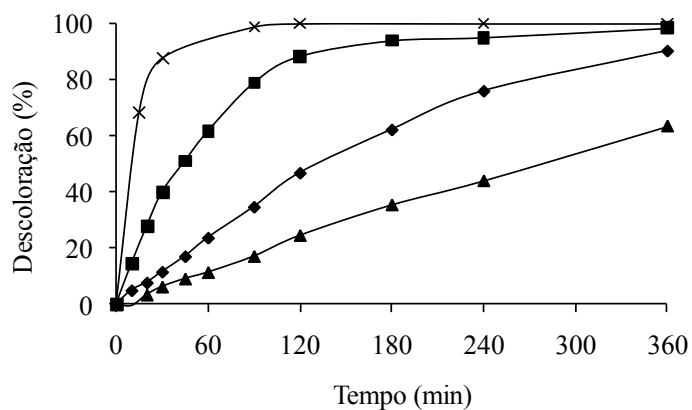


Figura 4. 19. Descoloração do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica utilizando lâmpada a vapor de mercúrio de 250W, em reator filme; ■ – Primeiro teste na placa com catalisador; ● – após terem sido realizados dois testes com efluente; ▲ – após 5 testes com efluente; x – após lavagem com ácido sulfúrico.

Os resultados demonstraram que a película formada sobre o filme de catalisador reduziu a eficiência de descoloração do corante, mesmo após somente dois experimentos com o efluente, sendo essa eficiência reduzida ainda mais, após cinco experimentos com o efluente.

Dessa forma, foi avaliada a remoção da película amarelada, utilizando 800 mL de água destilada com pH reduzido para 3, com aproximadamente 0,2 mL de ácido sulfúrico 5M. Em seguida, repetiu-se o experimento com corante preto intenso e lâmpada de 250W, cujo resultado também está apresentado na Figura 4.19.

Verifica-se que a lavagem com a solução ácida foi eficiente para a remoção da película formada sobre a placa, proporcionando um aumento na eficiência da descoloração do corante. No entanto, a lavagem apresentou o inconveniente de também remover parte do catalisador fixado na placa, o que poderia limitar a utilização do reator no tratamento de efluentes de lavanderias.

Acredita-se que a contaminação na placa deveu-se à presença de alguns metais pesados, principalmente ferro e alumínio, no efluente. De acordo com o diagrama de especiação do Ferro (III) e Alumino (III), em pH neutro há presença predominante de hidróxidos destes metais. Como para os experimentos foi utilizado efluente sem alteração do pH original, que era de 7,47, acredita-se que as partículas coloidais que se fixaram ao catalisador eram hidróxidos destes metais, que com a lavagem ácida foram solubilizados despreendendo-se da superfície do mesmo.

Além disso, após a lavagem da placa foram realizados ensaios utilizando o mesmo efluente com pH ajustado para 5,0, onde não verificou-se a formação de tal película. Tal fato reforça a idéia da fixação de hidróxidos dos metais. Também é preciso lembrar que a película amarelada sobre o catalisador formou-se somente após os ensaios com o efluente não sendo verificada nos ensaios com o corante preto intenso, sendo descartada a idéia de que a película teria sido formada por subprodutos da reação.

Apesar do inconveniente da contaminação do catalisador, os resultados obtidos neste reator mostraram-se promissores com relação à eficiência na descoloração do efluente. No entanto, para que fosse possível prosseguir com os experimentos neste reator, seria necessário um novo procedimento para fixação de catalisador na placa, já que muito deste se perdeu nas etapas de retirada da película.

Dessa forma, decidiu-se por avaliar a utilização de um reator lama em escala de bancada, uma vez que neste tipo de reator se utiliza catalisador em suspensão, sem a necessidade de desprender tempo e trabalho para fixação do mesmo.

Nos ensaios no reator lama o pH do efluente foi reduzido para 5,0, para evitar a formação de hidróxidos de metais que podem se fixar ao catalisador e reduzir a eficiência do processo.

4.4 Ensaios de tratamento de efluentes em reator lama em escala de bancada

4.4.1 Ensaios preliminares

Na tentativa de se determinar condições mais eficientes para degradação de efluentes têxteis, avaliou-se a descoloração da solução de corante preto intenso utilizando TiO_2 calcinado e não calcinado, em suspensão.

A descoloração obtida, como se pode verificar na Figura 4.20, foi semelhante independentemente da forma do catalisador, calcinado, ou sem calcinação. Também é possível verificar que, apesar dos experimentos terem sido conduzidos por 240 minutos, após 60 minutos a máxima descoloração já havia sido praticamente alcançada, sendo que após este período não foi verificado aumento significativo na descoloração. Nos 60 minutos iniciais de reação verificou-se uma maior descoloração do corante utilizando-se o catalisador calcinado, indicando uma reação mais rápida, como pode ser verificado pelo ajuste cinético, apresentados na Figura 4.21 e Tabela 4.6.

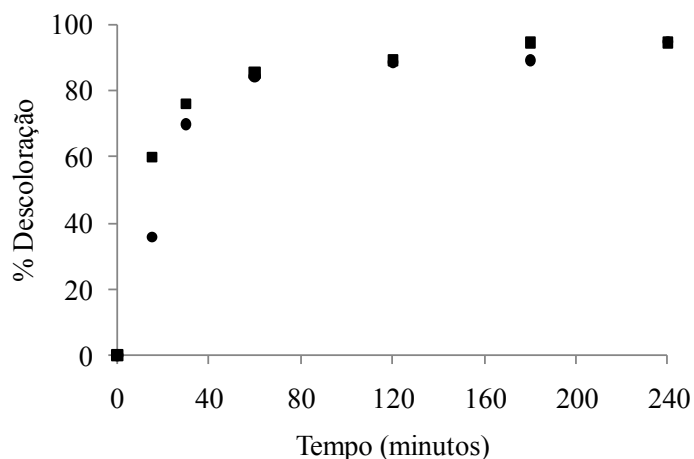


Figura 4. 20. Evolução da descoloração no tratamento de uma solução $0,01\text{g.L}^{-1}$ do corante preto intenso, por foto-oxidação catalítica, com lâmpada de baixa pressão de 15W e utilizando TiO_2 em suspensão ($1,0\text{g.L}^{-1}$): ■ Calcinado; ● Não-calcinado.

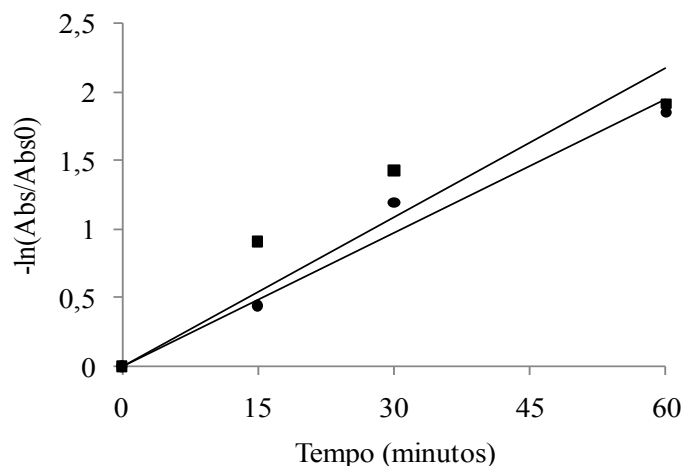


Figura 4. 21. Ajuste dos dados de absorvância, para uma cinética de primeira ordem, de uma solução $0,01\text{g.L}^{-1}$ do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica, utilizando lâmpada de baixa pressão de 15W TiO_2 em suspensão ($1,0\text{g.L}^{-1}$): ■ Calcinado; ● Não-calcinado.

Tabela 4. 6 Parâmetros cinéticos da descoloração do corante preto intenso pelo processo de foto-oxidação catalítica, utilizando lâmpada de baixa pressão de 15W TiO_2 em suspensão ($1,0\text{g.L}^{-1}$).

TiO_2	% Descoloração após 60min	k (min^{-1})	Coefficiente de correlação (R^2)
Calcinado	85,32	0,0363	0,871
Não calcinado	84,32	0,0325	0,972

A utilização do catalisador sem calcinação apresentou-se mais promissora uma vez que não exige equipamentos para o pré-tratamento do catalisador, o que implicaria em custos para um processo em escala ampliada. Dessa forma, os experimentos subsequentes foram todos realizados com catalisador sem calcinação.

Os experimentos de descoloração do efluente têxtil E1, conduzidos neste reator, apresentaram resultados promissores, quando comparados aos obtidos anteriormente, conduzidos no reator de filme, como pode ser verificado na Figura 4.22. Após 240 minutos foram verificadas descolorações de aproximadamente 90%, 90%, 70% e 75%, utilizando as lâmpadas de 250W, 125W, 15W e 2x15W, respectivamente, enquanto que utilizando o catalisador imobilizado, a maior descoloração observada foi de 65%, utilizando lâmpada de 250W.

Este resultado de maior eficiência de descoloração, utilizando-se o catalisador em suspensão, deve-se, segundo MASCOLO *et al.* (2007), ao fato da fixação do TiO_2 em suportes sólidos reduzir a eficiência do processo fotocatalítico, como consequência da redução da área superficial do catalisador suportado, em relação ao catalisador em suspensão.

Outro fator que pode ter favorecido esta melhor eficiência, foi a utilização do pH do efluente ajustado para 5,0, o que evitou a contaminação do catalisador e, conseqüente, perda de atividade.

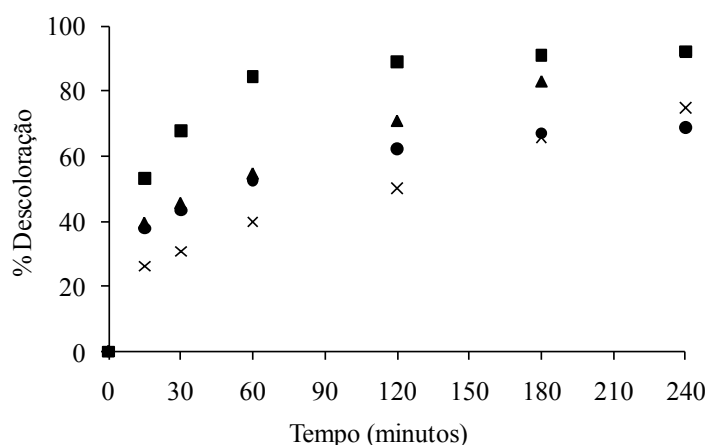


Figura 4. 22. Tratamento do efluente têxtil (E1) por foto-oxidação catalítica, utilizando TiO_2 não calcinado em suspensão, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: ■ 250 W; ▲ 125W; ● 15W; x 2x15W.

As varreduras de comprimento de onda (Figura 4.23) indicaram não somente uma redução do pico na região do visível, como também na região ultravioleta, demonstrando

uma possível mineralização dos compostos. Utilizando as lâmpadas de baixa pressão verificou-se uma maior redução de absorbância na região UV, comparada à redução verificada ao utilizar-se a lâmpada de 250 W, o que se justifica pelo fato das lâmpadas de baixa pressão induzirem a uma maior adsorção na região ultravioleta. No caso do experimento com lâmpada de alta pressão de 250W, verifica-se um aumento no pico de absorção na região UV indicando que a degradação dos pigmentos (que absorvem na região visível, onde houve redução do pico) levou a formação de compostos intermediários de maior absorção na região do UV.

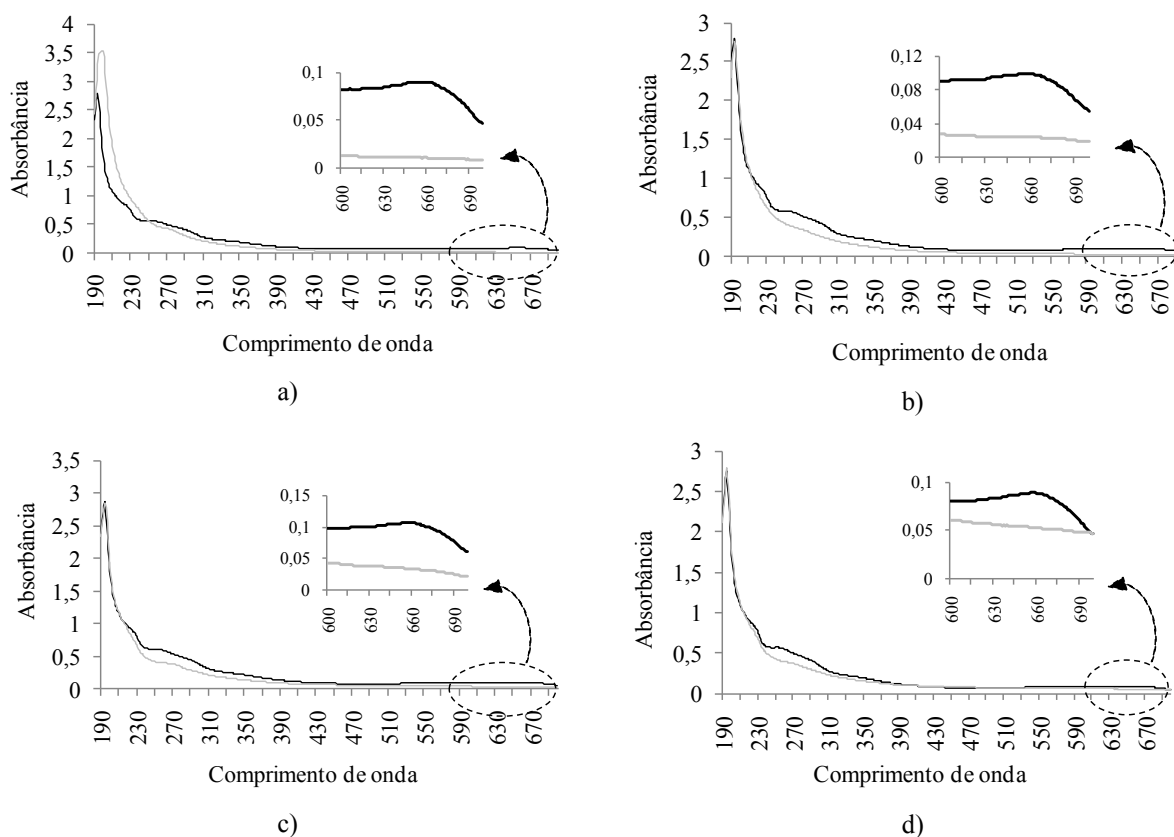


Figura 4. 23. Varreduras de comprimento de onda do efluente têxtil (E1) antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo em reator lama, sob diferentes fontes de radiação ultravioleta: a) 250W; b)125W; c) 15W, d) 2x15W; -- antes do tratamento; -- após o tratamento.

4.4.2 Caracterização dos efluentes das diferentes lavanderias

As características dos efluentes das lavanderias G, H e K, utilizados nos ensaios do planejamento experimental e subsequentes, estão apresentadas na Tabela 4.7.

Os efluentes apresentaram características bastante semelhantes, com concentrações de cor, DBO e DQO, acima das estabelecidas pelo IAP para lançamento. Grandes quantidades de íons sulfatos também foram verificadas nestes efluentes.

Elevadas concentrações de Fe e Al foram verificadas em comparação aos outros metais. Estas concentrações podem estar relacionadas aos corantes utilizados nas lavanderias, como por exemplo, percloroeto férrico, que não é comumente um corante, mas nas lavanderias é utilizado como se fosse.

Tabela 4. 7. Características dos efluentes das lavanderias G, H e K.

<i>Parâmetro/Lavanderia</i>	<i>K (E2)</i>	<i>G (E3)</i>	<i>H (E4)</i>
pH	6,09	6,91	5,4
Cor (unidades de Pt/Co)	477	556	654
Turbidez (Fau)	100	195	119
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	90,8	51,87	179,16
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	228,15	196,8	420,85
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	245	155	185
Cloretos (mg.L ⁻¹)	0,245	0,062	0,278
Fosfatos (mg.L ⁻¹)	0,24	0,18	0,73
Nitratos (mg.L ⁻¹)	11,4	12,2	2,8
Ferro (ppm)	1,271	1,684	0,706
Níquel (ppm)	ND	ND	ND
Cobre (ppm)	ND	ND	ND
Zinco (ppm)	0,21	0,143	0,162
Alumínio (ppm)	2,613	3,174	1,661
Cromo (ppm)	0,071	0,203	0,145
Chumbo (ppm)	0,035	0	0,065
Cobalto(ppm)	0,045	0,025	0,045
Comprimento de onda de máxima absorvância (nm)	660	660	660

4.4.3 Planejamentos experimentais

Como mencionado no item 3.5.2.2, foram realizados dois planejamentos de experimentos, utilizando cada um dos efluentes industriais, sendo que cada planejamento contemplou 16 experimentos.

Os resultados de todos os experimentos realizados, a partir dos planejamentos, estão apresentados no Apêndice 2. Nos tópicos seguintes será apresentada a análise estatística dos dados obtidos para a descoloração dos efluentes.

4.4.3.1 Experimentos realizados com o efluente têxtil E2

A média de descoloração obtida nos ensaios utilizando lâmpadas de alta pressão foi de 97,14%, ou seja, independentemente das condições utilizadas, a porcentagem de descoloração verificada foi bastante elevada. Utilizando-se lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão, a média de descoloração do efluente nos ensaios foi de aproximadamente 95%, resultado bastante semelhante ao obtido utilizando as lâmpadas de alta pressão.

Pela análise de variância (Tabela 4.8 e Tabela 4.9), pode-se verificar que o modelo para descoloração do efluente pelas lâmpadas é significativo ao nível de significância de 5%, para os planejamentos.

Nos experimentos em que foram utilizadas lâmpadas de alta pressão, os fatores potência da lâmpada, razão área/volume, e as interações entre estes fatores, influenciaram na descoloração do efluente, ao nível de significância de 5%. O fator concentração de catalisador não apresentou influência na descoloração (p -valor $> 0,05$), no entanto, foi considerado no modelo pois sua interação com o fator razão área/volume influenciou na descoloração.

Tabela 4. 8. Análise de variância para a descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

<i>Fonte de variação</i>	F_0	p -valor
<i>Modelo</i>	5,14	0,0136
A - Potência da lâmpada	8,17	0,0170
B - Concentração de catalisador	0,06	0,8089
C - Razão Área/volume	5,33	0,0436
AC	7,12	0,0235
BC	4,99	0,0495

$$R^2 = 0,7197$$

Tabela 4. 9. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>F₀</i>	<i>p-valor</i>
<i>Modelo</i>	9,42	0,0018
A – Potência da lâmpada	13,93	0,0029
B – Concentração de catalisador	7,97	0,0154
AB	6,35	0,0269

R² = 0,7019

Por outro lado, nos experimentos nos quais foram utilizadas lâmpadas de baixa pressão, a análise de variância mostrou que somente os fatores potência da lâmpada e concentração de catalisador, influenciaram significativamente, ao nível de 5%, na descoloração do efluente.

Os modelos de regressão linear obtidos para a descoloração do efluente da lavanderia K, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão, estão apresentados nas equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\% \text{ Descoloração} = (96,83063 \pm 0,54119) + (1,54688 \pm 0,54119).A - (0,14438 \pm 0,54119).B + (1,24937 \pm 0,54119).C - (1,44438 \pm 0,54119).AC + (1,20937 \pm 0,54119).BC \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Descoloração} = (94,9562 \pm 0,6698) + (2,5 \pm 0,6698).A + (1,8912 \pm 0,6698).B - (1,6875 \pm 0,6698).AB \quad (4.2)$$

Pela equação 4.1, verifica-se que os fatores potência da lâmpada (A) e razão área/volume (C), apresentaram efeito positivo na descoloração do efluente, ou seja, aumentando-se o nível destes fatores verificou-se um aumento na descoloração do efluente, quando utilizadas lâmpadas de alta pressão. Com relação a interação dos fatores B e C, a combinação de menor concentração de catalisador, com a maior área volume resulta em maior descoloração do efluente.

Ao utilizarem-se lâmpadas de baixa pressão, verifica-se que a potência da lâmpada e a concentração de catalisador influenciaram positivamente na descoloração do efluente, ou seja, maiores níveis destes fatores representam maior descoloração do efluente.

Com base nos dados estatísticos foi possível definir quais as condições experimentais que forneceram a melhor descoloração do efluente. Estas condições estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10. Condições experimentais obtidas para descoloração do efluente E2, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.

<i>Fatores</i>	<i>Alta pressão</i>	<i>Baixa pressão</i>
Potência da lâmpada (W)	250	60
Concentração de catalisador (g.L ⁻¹)	1,0	1,0
Razão área/volume (cm ² .L ⁻¹)	0,8	0,2
Tempo de reação (h)	2	2
Concentração de H ₂ O ₂ (mMol)	0	0

4.4.3.2 Experimentos realizados com o efluente E3

A descoloração média obtida nos experimentos com efluente da lavanderia G, utilizando lâmpadas de alta pressão, foi de 84,6%, e utilizando lâmpadas de baixa pressão, foi de 84,2%. Os resultados em geral demonstraram o grande potencial das lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão. Como previamente discutido, este resultado é bastante promissor do ponto de vista das vantagens de utilização destas lâmpadas.

A análise de variância dos fatores significativos na descoloração deste efluente mostrou que os modelos foram significativos ao nível de 5%, e que fatores diferentes influenciaram na descoloração dependendo da lâmpada empregada, conforme pode ser verificado nas Tabelas 4.11 e 4.12.

No caso dos experimentos com lâmpadas de alta pressão, somente a potência da lâmpada e a concentração de peróxido de hidrogênio influenciaram na descoloração, enquanto que, nos experimentos com lâmpadas de baixa pressão, apenas o fator principal potência da lâmpada e sua interação com a razão área/volume foram significativos.

Tabela 4. 11. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>F₀</i>	<i>p-valor</i>
<i>Modelo</i>	8,98	0,0035
A – Potência da lâmpada	10,59	0,0063
E – Concentração de H ₂ O ₂	7,38	0,0177

R² = 0,5802

Tabela 4. 12. Análise de variância das médias de descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>F₀</i>	<i>p-valor</i>
<i>Modelo</i>	5,48	0,0132
A – Potência da lâmpada	7,97	0,01544
C – Razão área/volume	2,31	0,1544
AC	6,16	0,0288

R² = 0,5781

Os modelos de regressão linear que descrevem a descoloração do efluente da lavanderia G, utilizando-se lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão, podem ser escritos conforme equações 4.3 e 4.4.

$$\% \text{Descoloração} = (84,6175 \pm 2,1453) + (6,995 \pm 2,1453).A - (5,8375 \pm 2,1453).E \quad (4.3)$$

$$\% \text{Descoloração} = (83,8187 \pm 2,0861) + (5,8887 \pm 2,0861).A - (3,1712 \pm 2,0861).C + (5,1787 \pm 2,0861).AC \quad (4.4)$$

Pelos modelos, verifica-se que a potência da lâmpada influenciou positivamente na descoloração do efluente, ou seja, com o aumento da potência da lâmpada houve aumento na descoloração.

No entanto, nos ensaios utilizando lâmpadas de alta pressão, a concentração de peróxido de hidrogênio apresentou efeito negativo sobre a descoloração, o que significa que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio acarretou na diminuição da descoloração. Isto pode ter ocorrido em função da concentração do peróxido de hidrogênio utilizada, pois, segundo BIZANI *et al.* (2006), em concentrações elevadas o peróxido de hidrogênio pode atuar como deslocador de radicais hidroxilos e diminuir a eficiência do processo.

As condições experimentais que fornecem a melhor descoloração do efluente, utilizando lâmpadas de alta e baixa pressão, estão apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4. 13. Condição experimental obtida para a descoloração do efluente E3, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.

<i>Fatores</i>	<i>Alta pressão</i>	<i>Baixa pressão</i>
Potência da lâmpada (W)	250	60
Concentração de catalisador (g.L ⁻¹)	0,5	0,5
Razão área/volume (cm ² .L ⁻¹)	0,2	0,8
Tempo de reação (h)	2	2
Concentração de H ₂ O ₂ (mMol)	0	0

4.4.3.3 Experimentos realizados com o efluente E4

A descoloração média obtida nos experimentos com efluente da lavanderia G utilizando lâmpadas de alta pressão, foi de 93,96%, e utilizando lâmpadas de baixa pressão foi de 87,76%. Apesar de se verificar uma diferença de 6% entre as médias, o tratamento do efluente, utilizando os dois tipos de lâmpadas apresentou-se bastante promissor. Pela análise de variância realizada para os dois casos (Tabelas 4.14 e 4.15) verificou-se que os modelos foram significativos ao nível de 5%.

Nos experimentos com lâmpadas de alta pressão, verificou-se que os fatores potência da lâmpada, razão área/volume e concentração de peróxido de hidrogênio, foram significativos para a descoloração do efluente E4.

Ao se utilizarem lâmpadas de baixa pressão, no entanto, a razão área/volume não se apresentou significativa, mas a interação da concentração de catalisador e de peróxido de hidrogênio apresentou-se significativa.

Tabela 4. 14. Análise de variância para a descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>F₀</i>	<i>p-valor</i>
<i>Modelo</i>	8,69	0,0025
A – Potência da lâmpada	9,17	0,0105
C – Razão área/volume	7,00	0,0214
E – Concentração de H ₂ O ₂	9,90	0,0084

R² = 0,6848

Tabela 4. 15. Análise de variância para a descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>F₀</i>	<i>p-valor</i>
<i>Modelo</i>	6,59	0,0059
A – Potência da lâmpada	9,76	0,0097
B – Concentração de catalisador	0,95	0,3504
E – Concentração de H ₂ O ₂	10,09	0,0088
BE	5,56	0,0379

R² = 0,7056

Os modelos lineares que descrevem a descoloração do efluente E4 a partir dos fatores significativos estatisticamente, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão, estão apresentados nas equações 4.5 e 4.6.

$$\% \text{Descoloração} = (93,9637 \pm 0,957) + (2,8975 \pm 0,957).A + (2,5312 \pm 0,957).C + (3,0122 \pm 0,957).E \quad (4.5)$$

$$\% \text{Descoloração} = (87,7637 \pm 1,7367) + (5,425 \pm 1,7367).A + (1,6937 \pm 1,7367).B + (5,5162 \pm 1,7367).E - (4,0962 \pm 1,7367).BE \quad (4.6)$$

Verifica-se que os fatores potência da lâmpada, razão área/volume e concentração de peróxido de hidrogênio influenciaram positivamente na descoloração do efluente, quando utilizadas lâmpadas de alta pressão. Ao utilizar lâmpadas de baixa pressão somente os fatores principais potência da lâmpada e a concentração de peróxido influenciaram positivamente na descoloração do efluente. A interação dos fatores BE, no entanto, influenciou negativamente na descoloração do efluente E4, sendo que maiores descolorações foram obtidas utilizando-se a menor concentração de TiO₂, combinada com a maior concentração de peróxido de hidrogênio.

Apresenta-se, na Tabela 4.16, as condições experimentais que forneceram a melhor descoloração do efluente, utilizando lâmpadas de alta e baixa pressão.

Tabela 4. 16. Melhor condição experimental para descoloração do efluente E4, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta e baixa pressão.

<i>Fatores</i>	<i>Alta pressão</i>	<i>Baixa pressão</i>
Potência da lâmpada (W)	250	60
Concentração de catalisador (g.L ⁻¹)	0,5	0,5
Razão área/volume (cm ² .L ⁻¹)	0,8	0,2
Tempo de reação (h)	2	2
Concentração de H ₂ O ₂ (mMol)	10	10

4.4.3.4 Experimentos controle

O teste de Dunnet compara as médias do controle e a média dos experimentos dos planejamentos. Os resultados dos experimentos controle, sem catalisador, podem ser visualizados no Apendice 2.

Para os efluentes E2 e E3, houve diferença significativa entre os tratamentos do controle e do planejamento, indicando que a utilização do catalisador, nas condições analisadas, influenciou positivamente na descoloração do efluente, uma vez que a média de descoloração foi bastante superior aos ensaios sem descoloração.

Os ensaios controle para o efluente da lavanderia H, no entanto, apresentaram valores elevados de descoloração, e quando comparados aos resultados dos ensaios do planejamento, não verificou-se diferença significativa, ao nível de 5%. Dessa forma, pode-se concluir que, para se tratar o efluente E4, pode-se usar as condições dos ensaios controle, que para estes efluente foram: potência da lâmpada de 60W, sem catalisador, razão área volume de 0,2 cm².L⁻¹, tempo de 2 horas, e concentração de peróxido de hidrogênio de 10mMol, sem perda significativa na eficiência da descoloração.

4.4.3.5 Considerações sobre os planejamentos experimentais

A análise estatística dos resultados dos experimentos para o efluente das três lavanderias mostrou uma tendência com relação à descoloração dos efluentes. Em todas as análises realizadas verificou-se que a descoloração dos efluentes foi influenciada positivamente pela potência da lâmpada, ou seja, maior potência da lâmpada resultou em maior descoloração. Este resultado era esperado, uma vez que se trata de um processo foto-oxidativo, que depende da quantidade de radiação emitida.

Para os efluentes E2 e E4, ao se utilizar lâmpadas de alta pressão, verificou-se que a razão área/volume foi significativa para a descoloração, ou seja, uma maior razão forneceu uma maior descoloração, o que não aconteceu ao se utilizar lâmpadas de baixa pressão. Este é um fator que favorece a utilização das lâmpadas de baixa pressão, uma vez que, uma maior área/volume implica um menor volume de efluente a ser tratado, uma vez que a área irradiada é constante, neste caso. No caso de uma ampliação de escala isso implicaria montar um módulo com maiores dimensões para aumentar a área de irradiação ou então, a implementação de mais de um módulo experimental para se tratar o volume desejado.

É sempre importante lembrar que as lâmpadas de baixa pressão apresentam outros benefícios de utilização, quando comparadas às lâmpadas de alta pressão, tais como: menor consumo de energia, facilidade de instalação, maior vida útil e não aquecimento. A sua única desvantagem é o maior custo. Por isso, pensando-se em uma futura utilização em maior escala, todos os experimentos que seguiram foram realizados utilizando-se lâmpadas de baixa pressão.

Antes de se iniciar os experimentos em escala semipiloto, ainda foram realizados alguns experimentos em reator lama em escala de bancada, todos realizados com o efluente de lavanderia K (E2), nas condições obtidas para este efluente utilizando-se lâmpadas de baixa pressão.

4.4.4 Cinética de descoloração do efluente K (E2), utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão

Para avaliar a cinética de descoloração do efluente da lavanderia K, utilizando lâmpadas germicidas, foram ajustadas cinéticas de ordem zero e de primeira ordem. Os resultados destes ajustes estão apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25 e na Tabela 4.17.

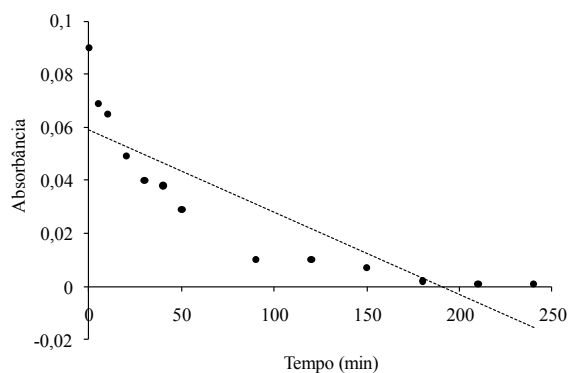


Figura 4. 24. Ajuste cinético, considerando uma reação de ordem zero, para descoloração do efluente E2.

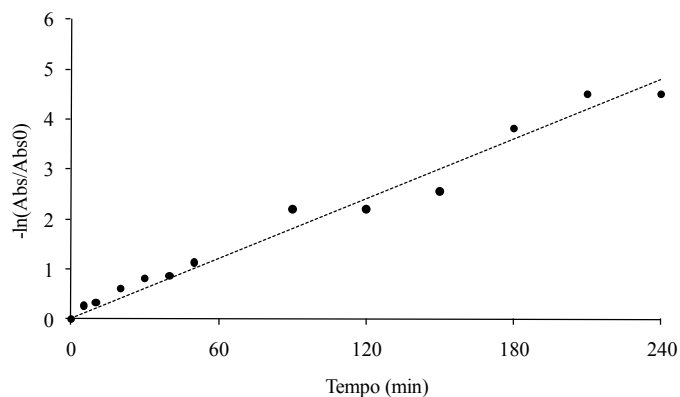


Figura 4. 25. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para a descoloração do efluente E2.

Tabela 4. 17. Parâmetros cinéticos da descoloração do efluente (E2).

Cinética	% Descoloração após 240 min	K (min^{-1})	Coefficiente de correlação (R^2)
Ordem zero	98,9	0,0003	0,7644
Primeira ordem	98,9	0,02	0,9751

Como pode-se observar, a descoloração do efluente segue uma cinética de primeira ordem e o modelo que descreve a redução da absorbância do efluente E2 com o tempo é dado pela equação 4.7:

$$Abs(t) = Abs(t = 0)e^{-0,02t} = 0,09e^{-0,02t} \quad (4.7)$$

Como acontece em reações que seguem cinética de primeira ordem, a absorbância do efluente ao longo do tempo depende da concentração inicial do efluente, e decresce exponencialmente com o tempo, tendendo a zero. Dessa forma, estes efluentes tendem a apresentar uma cinética de degradação mais rápida no início da reação, diminuindo a velocidade com a diminuição da concentração do substrato. Considerando que os efluentes gerados nas lavanderias industriais apresentam concentrações de cor que variam de acordo com o processo realizado no período na mesma, deve-se considerar este fator no momento de se implantar um tratamento por processo foto-oxidativo.

Outros autores, ao avaliarem a degradação de diversos compostos por foto-oxidação catalítica, verificaram que esta seguia cinética de primeira ordem. ARSLAN *et al.* (2000) avaliaram a cinética de degradação de dois corantes sintéticos, os quais

denominaram RI e RII, e verificaram que a foto-oxidação destes corantes, utilizando titânia em suspensão e pH 4,0, seguia cinética de primeira ordem, com $k = 0,06 \text{ min}^{-1}$ e $k = 0,11 \text{ min}^{-1}$, para RI e RII, respectivamente, o que concorda com os dados apresentados neste trabalho.

SAUER *et al.* (2005) avaliaram a degradação de um efluente contendo direct black 38 por foto-oxidação catalítica utilizando 1 g.L^{-1} de TiO_2 como catalisador. Em diferentes concentrações iniciais do corante (99, 79 e 69 mg.L^{-1}) os autores verificaram que a degradação seguia cinética de primeira ordem com $k = 3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A degradação foto-oxidativa do corante Reactive Black 5 foi avaliada por KUSVURAN *et al.* (2005), sob diferentes concentrações iniciais do corante (20, 40, 60, 80 e 100 mg.L^{-1}), em pH 3,0 e na presença de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 . Para todas as concentrações do corante utilizadas, os autores verificaram que a reação seguia cinética de primeira ordem, com k variando de 0,379 a $0,057 \text{ min}^{-1}$, sendo verificada diminuição na constante com o aumento da concentração do corante.

As varreduras espectrofotométricas realizadas no efluente antes e após os tratamentos nas condições do experimento (Figura 4.26), demonstraram que além do desaparecimento do pico do visível, que corresponde aos grupos cromóforos relacionados a cor do efluente, também houve redução de picos no ultravioleta, indicando que houve degradação de alguns compostos e formação de outros que absorvem menor radiação também na região do UV.

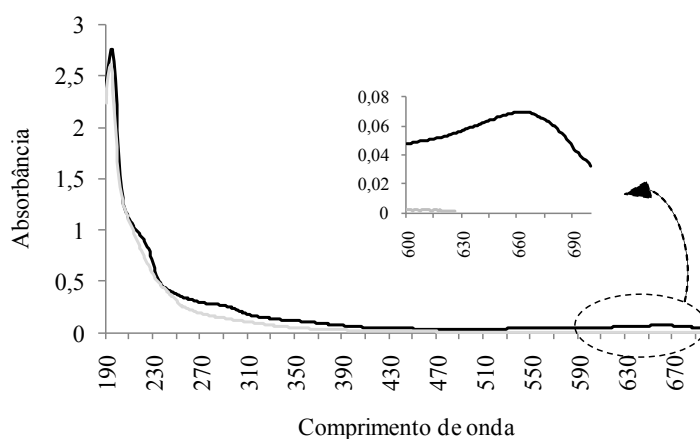


Figura 4. 26. Varredura espectrofotométrica do efluente da lavanderia K, antes (--) e após (--) o tratamento fotooxidativo.

4.4.5 Reutilização do catalisador, TiO_2 , em ensaios de descoloração do efluente K (E2), utilizando lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão

Os resultados de descoloração dos experimentos realizados sequencialmente, na intenção de se verificar a possibilidade de reutilização do catalisador, estão apresentados na Figura 4.27.

Pelos resultados obtidos verificou-se que é possível reutilizar o catalisador nos testes de descoloração do efluente, uma vez que nos sete primeiros experimentos foram verificadas descolorações entre 70 e 90%, sem grande redução da descoloração entre os experimentos. Uma significativa queda na descoloração foi verificada do sétimo para o oitavo experimento, provavelmente devido a uma saturação na superfície do catalisador e conseqüente perda de atividade do mesmo.

A reutilização do catalisador apresenta-se como uma importante vantagem neste processo, uma vez que pode significar uma redução de custos com catalisador, e menor geração de resíduo sólido.

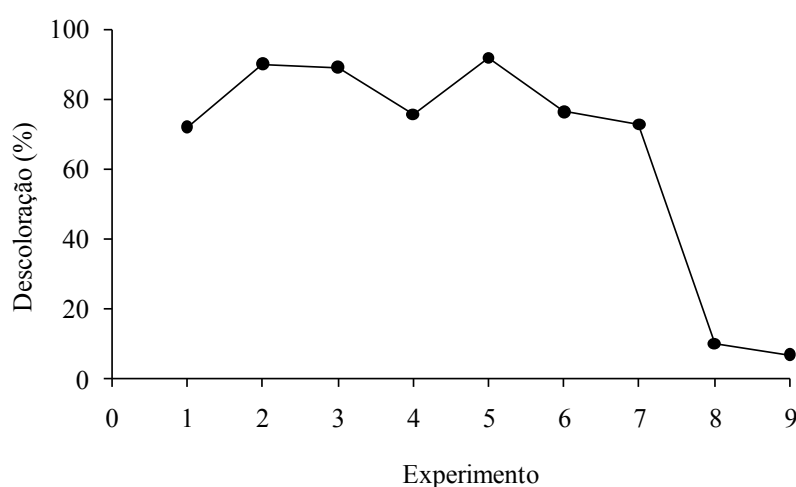


Figura 4. 27. Descoloração do efluente E2 com reutilização do catalisador.

Os ensaios realizados no reator lama em escala de bancada demonstraram o grande potencial do processo para o tratamento de efluentes nas condições avaliadas, com possibilidade de utilização do mesmo catalisador em sete experimentos. A utilização de lâmpadas de baixa pressão apresentou-se eficiente de forma que estas lâmpadas foram utilizadas para os ensaios seguintes em escala semipiloto.

Para os ensaios em escala semipiloto, foi realizada a ampliação do reator lama em escala de bancada, uma vez que os ensaios neste reator apresentaram maior eficiência na descoloração do efluente, em relação ao reator de filme fino. Além disso, para a ampliação de escala do reator de filme haveria a necessidade de fixação do catalisador em uma placa de dimensões maiores, o que tornaria a ampliação inviável.

Apesar de terem sido otimizadas as condições operacionais do processo para tratamento do efluente no reator lama em escala de bancada, para os ensaios em escala semipiloto algumas destas condições não puderam ser mantidas, como quantidade de lâmpadas utilizadas em comparação com o volume de efluente tratado. Portanto, diversos ensaios foram realizados em escala semipiloto para verificação da eficiência do tratamento também nestas condições.

4.5 Ensaios de tratamento de efluentes da lavanderia K em reator lama em escala semipiloto

Este tópico apresenta os resultados obtidos nos ensaios em reator lama em escala semipiloto. As condições de operação foram selecionadas com base no planejamento experimental realizado para o efluente da lavanderia K (E2) utilizando lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão, com algumas modificações. O número de lâmpadas utilizadas em comparação ao volume tratado não foi proporcional ao utilizado nos ensaios em escala de bancada, e o tempo de reação utilizado foi de 4 horas.

Optou-se pela utilização das lâmpadas de baixa pressão devido à sua eficiência semelhante à das lâmpadas de alta pressão, com as vantagens de facilidade de implementação e menor consumo de energia.

Em um primeiro momento estão apresentados os resultados dos experimentos nos quais houve reutilização do catalisador, em 5 experimentos. Em seguida, os resultados para os experimentos de refinamento, avaliando-se diferentes concentrações de catalisador, e a toxicidade do efluente, antes e após o tratamento. Utilizando-se este reator também foi avaliado o tratamento de efluentes gerados na etapa de tingimento, antes de serem misturados aos outros efluentes gerados na lavanderia.

Os resultados dos ensaios e as características dos efluentes tratados no reator semipiloto com reutilização de dióxido de titânio analítico estão apresentados na Tabela 4.18. A Figura 4.28 e a Tabela 4.19 apresentam os resultados referentes ao ajuste cinético dos mesmos experimentos.

Tabela 4. 18. Resultados dos experimentos realizados no reator semipiloto com reutilização de TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$).

Parâmetro		pH	Cor (Pt/Co)	DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	DBO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	COT
Experimento 1	Inicial	6,69	1388	305	160	38,92
	Final	5,25	358	220	100	24,37
Experimento 2*	Inicial	6,83	1064	193	95	29,03
	Final	5,10	511	142	45	26,64
Experimento 3*	Inicial	6,59	464	273	142	42,27
	Final	5,05	221	200	75	35,68
Experimento 4*	Inicial	6,96	1536	285	130	31,03
	Final	5,92	874	190	52	26,20
Experimento 5*	Inicial	6,46	660	250	113	33,54
	Final	4,75	174	160	63	32,13
Controle radiação sem	Inicial	6,19	1162	275	110	38,16
	Final	4,51	325	145	65	35,86
Controle catalisador sem	Inicial	6,4	380	382	72	37,99
	Final	5,02	301	125	15	39,01
Efluente reutilizado na lavanderia		7,05	277	490	43	22,89
Limite para descarte		5-9 ^(a)	70 ^(b)	125 ^(b)	50 ^(b)	

* O catalisador reutilizado do experimento anterior.

^(a) Resolução 357/2005 do CONAMA.

^(b) Instituto Ambiental do Paraná (IAP).

Como é possível verificar, as características dos efluentes tratados são bastante diferentes. Isso se deve ao fato dos experimentos terem sido realizados em dias diferentes e o efluente utilizado nos tratamentos ter sido coletado em cada dia. Assim as características dos efluentes variaram de acordo com os processos realizados na lavanderia industrial naquele dia. Desta forma é possível avaliar se o processo é eficiente no tratamento dos efluentes gerados diariamente na lavanderia, mesmo que estes apresentem características variadas.

Na Tabela 4.19 é possível verificar que, com exceção do experimento 4, todos os experimentos apresentaram descoloração final semelhante, próxima a 60%, demonstrando o potencial do processo uma vez que, mesmo os efluentes tendo características variáveis, a eficiência do tratamento foi semelhante. Além disso, é importante ressaltar que a partir do segundo experimento o catalisador foi reutilizado sem que houvesse grandes reduções na descoloração, o que indica a possibilidade de reutilização do mesmo em pelo menos cinco experimentos.

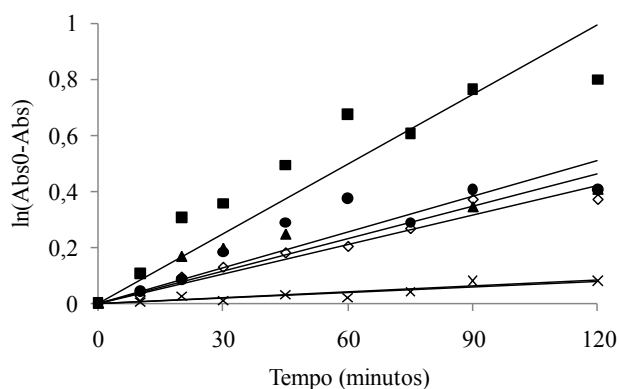


Figura 4. 28. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com reutilização de TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5.

Tabela 4. 19. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis com reutilização de TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama em escala semipiloto.

Experimento	% Descoloração Após 240 minutos	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
1	60	0,008	$R^2 = 0,819$
2	54,08	0,003	$R^2 = 0,951$
3	54,8	0,003	$R^2 = 0,776$
4	20,94	0,0001	$R^2 = 0,845$
5	57,44	0,004	$R^2 = 0,804$

Com relação ao resultado obtido no experimento quatro, existem alguns fatores que podem ter influenciado neste resultado, como o pH durante o processo. Antes de iniciar o tratamento o pH era reduzido para 5,0, via de regra este valor se mantinha no decorrer do experimento, no entanto neste experimento verificou-se um ligeiro aumento do pH ficando próximo a 6,0. Além disso, o efluente utilizado neste experimento foi o que apresentou maior concentração inicial de cor, o que pode ter dificultado a penetração de luz para que houvesse a foto-oxidação do mesmo.

Observou-se ainda, que houve redução de DQO e COT em todos os experimentos. Assim, há indicação de que houve degradação do efluente com formação de outros compostos, reduzindo a concentração destes parâmetros. No entanto, a completa mineralização do efluente só pode ser conseguida, muito provavelmente, com um tempo de reação maior, o que pode ser um problema do ponto de vista operacional e econômico.

Os resultados obtidos nos experimentos sem radiação e sem catalisador foram, de certa forma, inesperados, uma vez que verificou-se também redução de cor e de DQO

nestes experimentos. No caso do experimento sem radiação, o resultado deveu-se basicamente à adsorção das moléculas no catalisador, o que também foi verificado nos outros experimentos, no entanto, as descolorações obtidas e apresentadas na Tabela 4.19, foram determinadas apenas para o processo de foto-oxidação, após o período de adsorção no catalisador.

No caso dos experimentos sem a presença do catalisador, foi verificada uma menor redução da cor, e uma redução significativa na DQO, indicando reação de fotólise direta com degradação de compostos.

Apesar dos resultados terem sido promissores, do ponto de vista de se ter descolorações semelhantes para efluentes com características diferentes, além de se verificar a possibilidade de reutilização do catalisador, os resultados não atingiram as expectativas, uma vez que as descolorações obtidas após quatro horas de processo foram inferiores à maioria dos resultados obtidos em escala de bancada, após duas horas de experimento. Isso, no entanto, pode ser justificado pela redução da potência total fornecida pelas lâmpadas ultravioletas, comparadas ao volume de efluente tratado. Em escala de bancada foi utilizada uma potência total de 60 W, para 0,8 L de efluente, enquanto em escala semipiloto foi utilizada uma potência total de 1620 W para 100L de efluente. Portanto, o volume de efluente foi aumentado em 125 vezes, para um aumento na potência total das lâmpadas de apenas 27 vezes.

Com o intuito de se aumentar a eficiência do processo foi avaliada a adição de peróxido de hidrogênio, como oxidante auxiliar no processo de foto-oxidação. Os resultados dos experimentos com peróxido de hidrogênio estão apresentados na Tabela 4.20.

Como no caso anterior, as características dos efluentes tratados são bastante diferentes por se tratar de experimentos realizados em dias diferentes com o efluente gerado no dia, por este motivo verificam-se diferentes resultados de descoloração.

Verifica-se, também, que ao se utilizar peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar, melhores eficiências foram obtidas, uma vez que com exceção do segundo experimento, e os experimentos controle, todos os experimentos apresentaram cor inferior à cor da água de reuso. No entanto, o efluente gerado não está apto para descarte, uma vez que a cor ainda apresentou-se superior ao limite estabelecido na legislação, com exceção do quinto experimento, que gerou um efluente com cor final próxima ao limite para descarte.

Tabela 4. 20. Resultados dos experimentos realizados no reator semipiloto utilizando TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$), utilizando peróxido de hidrogênio (100 mg.L^{-1}), como oxidante auxiliar.

Parâmetro		pH	Cor (Pt/Co)	DQO (mg.L^{-1})	DBO (mg.L^{-1})	H_2O_2 (mg.L^{-1})	COT (mg.L^{-1})
Experimento 1*	Inicial	6,48	936	275	170	100	73,42
	Final	4,97	120	215	18	75	68,53
Experimento 2*	Inicial	7,5	1394	150	95	104	52,13
	Final	4,98	556	25	45	27	39,32
Experimento 3*	Inicial	6,67	351	135	100	107	39,02
	Final	5,29	276	50	36	5	31,06
Experimento 4*	Inicial	6,60	714	180	76	106	40,81
	Final	5,08	124	120	80,4	6	29,18
Experimento 5*	Inicial	6,57	452	375	104	111	43,63
	Final	4,98	76	115	26	20	36,21
Controle sem radiação	Inicial	6,19	1162	275	110	--	
	Final	4,51	325	145	65	--	
Controle sem catalisador + peróxido	Inicial	6,69	369	170	5,7	100	45,39
	Final	4,96	305	140	21,5	33	36,09
Efluente reutilizado na lavanderia		7,05	277	490	43		32,36
Limite para descarte		5-9 ^(a)	70 ^(b)	125 ^(b)	50 ^(b)		

* O catalisador foi reutilizado do experimento anterior.

** Os dados finais foram obtidos após 240 minutos de reação.

^(a) Resolução 357/2005 do CONAMA.

^(b) Instituto Ambiental do Paraná (IAP).

Apesar de se ter verificado maiores percentagens de descoloração em três dos cinco experimentos no tratamento com peróxido H_2O_2 , quando comparados aos tratamentos sem este, as reduções de COT não foram tão promissoras, indicando que houve quebra dos sítios cromóforos relacionados os compostos que conferem cor, no entanto, não houve aumento da mineralização do efluente.

Com relação à DQO, todos os experimentos apresentaram DQO final inferior à água de reuso, e com exceção do primeiro experimento e dos controles, todos apresentaram DQO final própria para o descarte. Todos os experimentos, com exceção do primeiro e do controle sem radiação, apresentaram DBO final inferior à água de reuso e ao limite para descarte.

Na Figura 4.29 e na Tabela 4.21, verifica-se que, com relação à reutilização do catalisador, os experimentos 4 e 5 foram os que apresentaram velocidades de reação mais

elevadas, indicando que, mesmo após 5 experimentos, o catalisador produziu boa eficiência na oxidação. No entanto, as maiores eficiências de descoloração foram obtidas nos experimentos 1 e 5, isso porque a cinética foi avaliada nos 120 primeiros minutos, e neste período a redução de cor no experimento 1 foi menor, aumentando sua descoloração nos últimos 60 minutos. Os experimentos 4 e 5 podem ter apresentado maiores taxas de descoloração porque apresentavam menor absorvância inicial do efluente, ou seja, menor absorvância, comparados aos outros experimentos.

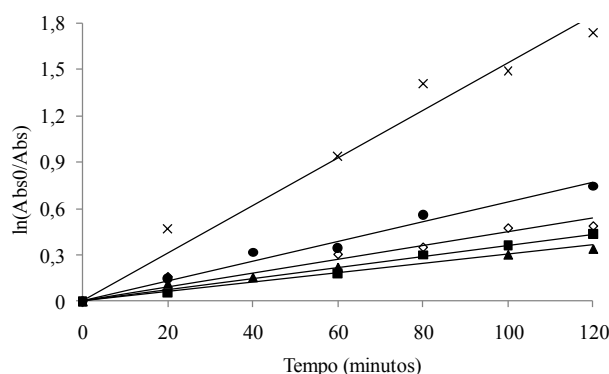


Figura 4. 29. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com catalisador analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (100 mg.L^{-1}) em reator lama em escala semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5.

Tabela 4. 21. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO_2 analítico ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (100 mg.L^{-1}) em reator lama em escala semipiloto.

Experimento	% Redução Após 240 minutos	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
1	78,42	0,003	$R^2 = 0,988$
2	55,42	0,004	$R^2 = 0,946$
3	33,04	0,003	$R^2 = 0,923$
4	61,17	0,006	$R^2 = 0,977$
5	87,67	0,015	$R^2 = 0,968$

A utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar, apresenta um inconveniente, uma vez que este pode não ser consumido totalmente na reação, e o residual encontrado no efluente final pode apresentar impactos ao corpo hídrico onde será descartado.

Pensando-se na redução de custos para implementação do processo, também foi avaliada a utilização de TiO_2 comercial na foto-oxidação de efluentes têxteis. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4. 22. Resultados dos experimentos realizados no reator lama em escala semipiloto utilizando TiO_2 comercial ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$).

Parâmetro		pH	Cor (Pt/Co)	DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	DBO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	COT (mg/L)
Experimento 1	Inicial	6,63	994	210	--	44,784
	Final	4,85	192	137	--	23,928
Experimento 2*	Inicial	6,45	934	240	132	48,134
	Final	5,05	211	200	59	41,888
Experimento 3*	Inicial	6,58	950	312	165	59,45
	Final	4,97	240	208	88	33,71
Experimento 4*	Inicial	6,34	694	260	--	52,70
	Final	4,95	140	155	--	36,86
Experimento 5*	Inicial	6,58	865	255	--	49,12
	Final	4,69	208	155	--	37,93
Controle sem radiação	Inicial	6,93	634	500	113	34,263
	Final	4,89	375	150	48	27,702
Controle sem catalisador	Inicial	6,4	380	382	72	37,99
	Final	5,02	301	125	15	39,01
Efluente reutilizado na lavanderia		7,05	277	490	43	56,19
Limite para descarte		5-9 ^(a)	70 ^(a)	125 ^(b)	50 ^(b)	--

* O catalisador reutilizado do experimento anterior.

^(a) Resolução n° 357/2005 do CONAMA.

^(b) Instituto Ambiental do Paraná (IAP).

As eficiências de remoção obtidas utilizando o TiO_2 comercial apresentaram-se superiores aos obtidas com o catalisador analítico, tanto com relação à cor, DQO e DBO finais como em relação a descoloração. Com relação aos parâmetros avaliados para a água de reuso da lavanderia (Tabela 4.22), os valores obtidos nos cinco experimentos com o catalisador comercial apresentaram-se inferiores ao desta água. Com relação ao descarte, não foi possível obter uma cor final dentro do limite para descarte, enquanto que a DQO final apresentou valores finais próximos ou dentro do limite pra descarte em alguns dos experimentos.

Mais uma vez não foi verificada grande diferença na eficiência de descoloração de um experimento para outro (Tabela 4.23), confirmando a possibilidade de reutilização do catalisador nos ensaios de foto-oxidação para tratamento de efluentes têxteis.

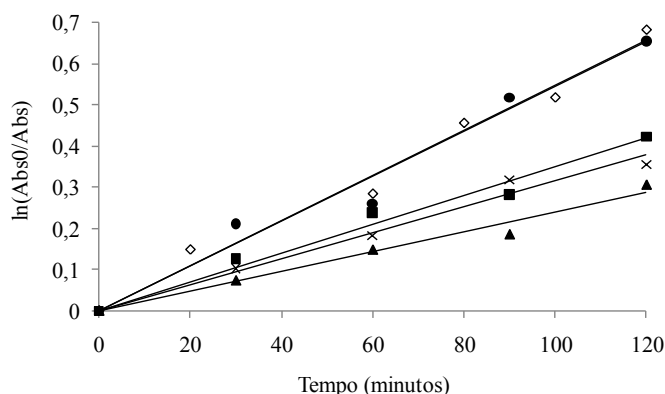


Figura 4. 30. Ajuste cinético, considerando uma reação de primeira ordem, para os experimentos com TiO_2 comercial ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama em escala semipiloto: ■ Experimento 1; ◇ Experimento 2; ▲ Experimento 3; ● Experimento 4; x Experimento 5.

Tabela 4. 23. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO_2 comercial ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) em reator lama em escala semipiloto.

Experimento	% Redução Após 240 minutos	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
1	66,9	0,003	$R^2 = 0,977$
2	66,19	0,005	$R^2 = 0,983$
3	48,82	0,002	$R^2 = 0,976$
4	77,05	0,005	$R^2 = 0,972$
5	68,56	0,003	$R^2 = 0,978$

Apesar da melhor taxa de descoloração ($\approx 78\%$) ter sido observada para o experimento 2, a redução de COT foi bastante inferior para este experimento, aproximadamente 13%, conforme pode ser verificado na Tabela 4.22. Este resultado indica que embora tenha ocorrido a quebra de alguns compostos presentes no efluente, comprovada pela descoloração, provavelmente houve formação de compostos intermediários que não foram degradados, não havendo, portanto, redução significativa no COT. Para o experimento 1, no entanto, apesar da descoloração ter sido um pouco inferior ($\approx 70\%$), verificou-se uma maior mineralização do efluente, uma vez que observou-se uma redução de COT de aproximadamente 46%.

Na Tabela 4.24 e na Figura 4.31 estão apresentados os resultados obtidos nos experimentos nos quais variou-se a concentração de TiO_2 comercial, nos testes no reator semipiloto. Para alguns experimentos também estão apresentados resultados do mesmo efluente tratado na lavanderia pelo método convencional de coagulação e a água de reuso gerada no dia.

Tabela 4. 24. Resultados dos experimentos no reator semipiloto variando a concentração do catalisador comercial.

Parâmetro/ Concentração de TiO_2		<i>pH</i>	<i>Cor</i>	<i>DQO</i>	<i>DBO</i>	<i>COT</i>
1,0 g/L	Inicial	6,63	994	210	--	44,784
	Final	4,85	192	137	--	23,928
0,5 g/L	Inicial	6,58	347	180	55	27,92
	Final	4,15	37	85	25	22,00
	Efluente tratado	6,32	48	118	77,1	19,46
	Água Reuso	7,60	120	65	30	15,32
1,5 g/L	Inicial	6,58	764	210	127	52,26
	Final	5,14	229	135	80	31,82
	Efluente tratado	6,28	148	105	72	26,91
	Água Reuso	7,49	161	50	18	17,45
2,0 g/L	Inicial	6,56	467	240	134	20,81
	Final	5,02	305	150	80	10,22
	Efluente tratado	6,15	85	135	100	17,05
	Água Reuso	7,58	406	75	20	13,27

Verifica-se que apenas para o teste utilizando-se 0,5 g/L de catalisador, a cor final do efluente tratado pelo processo de foto-oxidação foi inferior a cor do efluente tratado por coagulação. Neste teste também foi verificada a maior porcentagem de descoloração (Figura 4.31). O resultado de descoloração deste teste, superior aos outros testes, pode ser justificado pela menor absorbância inicial do efluente, o que pode ter influenciado na velocidade da reação, e a menor quantidade de catalisador facilitar a absorção de luz pelas moléculas dos compostos presentes no efluente.

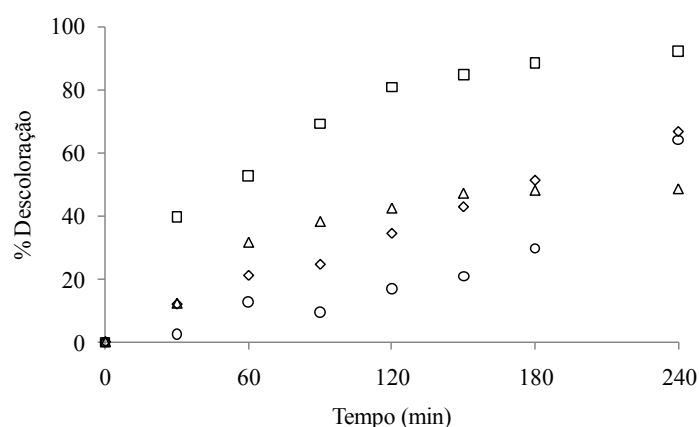


Figura 4. 31. Descoloração do efluente utilizando TiO_2 comercial em diferentes concentrações: (◇) - 1,0 g/L; (□) - 0,5 g/L; (Δ) - 1,5 g/L; (○) - 2,0 g/L.

Este processo, utilizando dióxido de titânio, apresenta o inconveniente da difícil separação do catalisador por decantação, ou seja, difícil separação por meio natural de forma rápida, havendo a necessidade, em caso de ampliação de escala, de implementação de um processo de separação mais eficiente, como por exemplo a utilização de uma centrífuga.

Como os melhores resultados foram obtidos com catalisador nas concentrações de 0,5 e 1,0 g.L⁻¹, novos experimentos foram realizados para verificar a reprodutibilidade dos resultados. Na Figura 4.32 estão apresentados os ajustes cinéticos para descoloração do efluente nestes experimentos, e na Tabela 4.25 estão apresentadas as constantes cinéticas e o coeficiente de correlação das retas ajustadas.

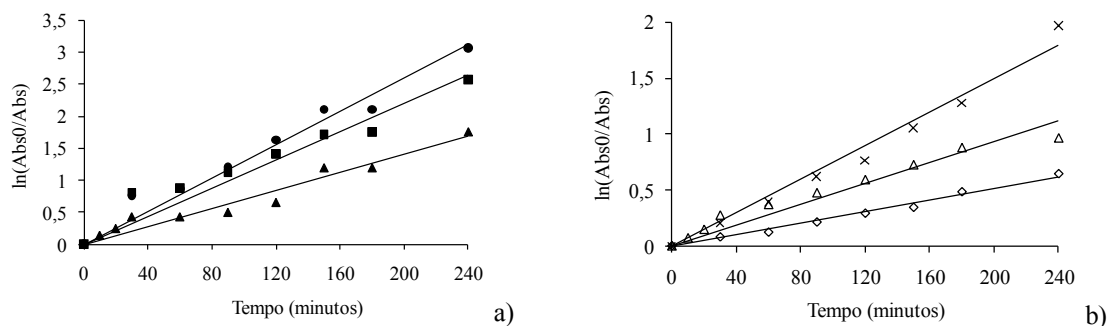


Figura 4. 32. Ajustes cinéticos de descoloração dos efluentes utilizando TiO₂ nas concentrações de: (a) 1,0 g.L⁻¹, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) 0,5 g.L⁻¹, ◇ exp. 1, x exp. 2, Δ exp. 3.

Tabela 4. 25. Parâmetros cinéticos da descoloração de efluentes têxteis utilizando TiO₂ comercial nas concentrações de 1,0 g.L⁻¹ e 0,5 g.L⁻¹.

	Experimento	% Descoloração Após 240 minutos	K (min ⁻¹)	Coeficiente de correlação
1,0 g.L ⁻¹	1	95,33	0,013	R ² = 0,964
	2	92,36	0,011	R ² = 0,912
	3	82,61	0,007	R ² = 0,947
0,5 g.L ⁻¹	1	47,69	0,002	R ² = 0,985
	2	86,05	0,007	R ² = 0,977
	3	62,07	0,004	R ² = 0,941

Como é possível verificar, diferentemente do obtido anteriormente, os melhores resultados de descoloração foram obtidos utilizando-se 1,0g.L⁻¹ de dióxido de titânio comercial, em concordância com os resultados obtidos em escala de bancada.

Além disso, os resultados obtidos nos experimentos com $1,0\text{g.L}^{-1}$ de dióxido de titânio comercial foram todos superiores aos obtidos anteriormente neste reator, confirmando a eficiência do processo. Os resultados de descoloração obtidos nos três experimentos também foram bastante semelhantes, indicando que há reprodutibilidade dos resultados, mesmo ao se utilizar efluentes com características diferentes.

As varreduras espectrofotométricas (Figura 4.33) dos efluentes tratados com as duas concentrações de catalisador confirmam a melhor descoloração com a maior concentração de catalisador, verificadas pela redução do pico na região do visível.

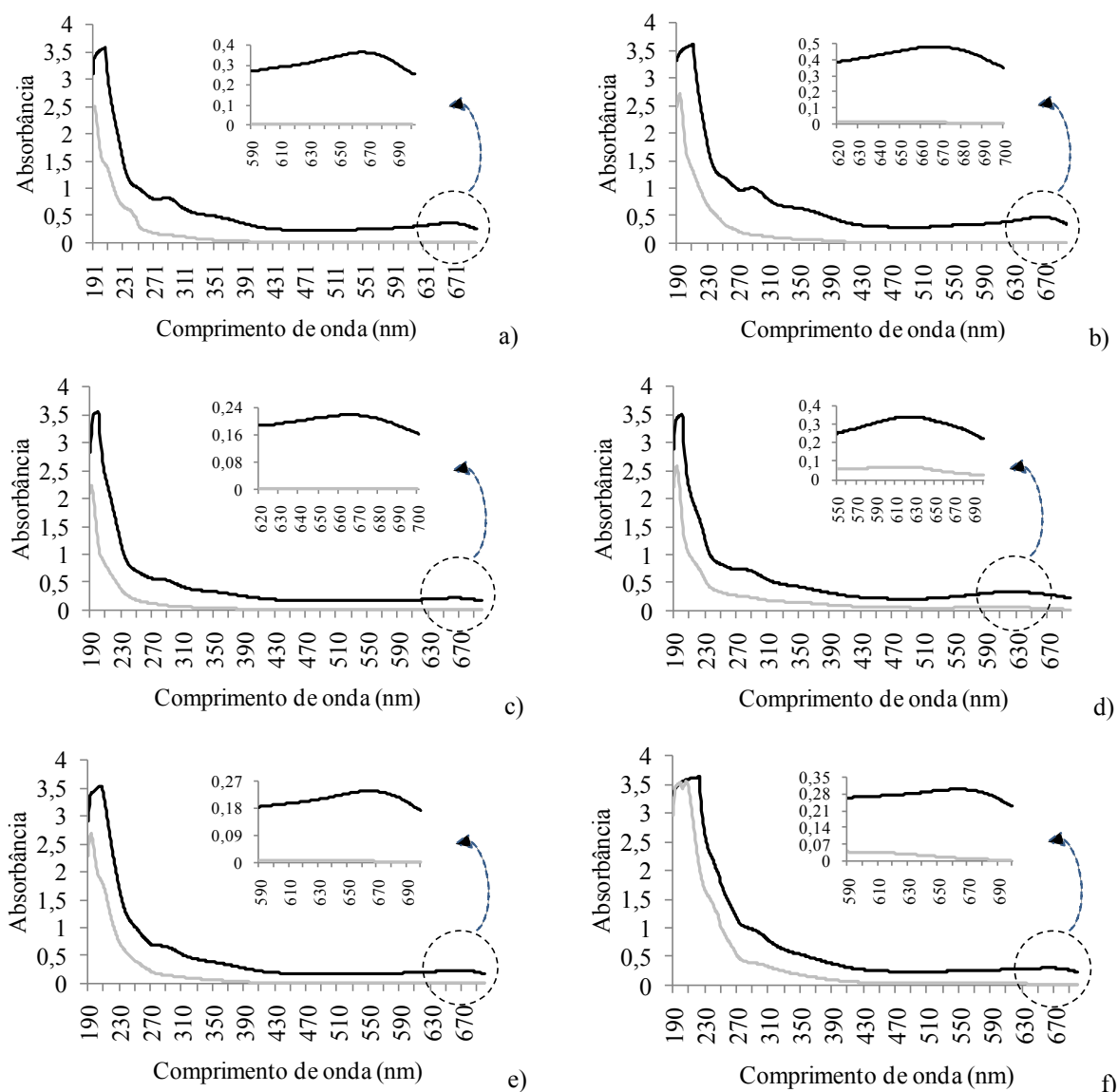


Figura 4. 33. Varreduras de comprimento de onda dos efluentes tratados em reator lama em escala semipiloto em diferentes concentrações de TiO_2 : a) Experimento 1, $1,0\text{g.L}^{-1}$; b) Experimento 2, $1,0\text{g.L}^{-1}$; c) Experimento 3, $1,0\text{g.L}^{-1}$; d) Experimento 1, $0,5\text{g.L}^{-1}$; e) Experimento 2, $0,5\text{g.L}^{-1}$; f) Experimento 3, $0,5\text{g.L}^{-1}$.

Outrossim, é possível verificar que houve também redução dos picos na região do espectro UV, indicando que, houve também quebra de outros grupos cromóforos e portanto mineralização parcial do efluente, principalmente nos experimentos com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 . Isto também pode ser verificado pela redução de carbono orgânico total dos efluentes (Figura 4.34 e Tabela 4.26).

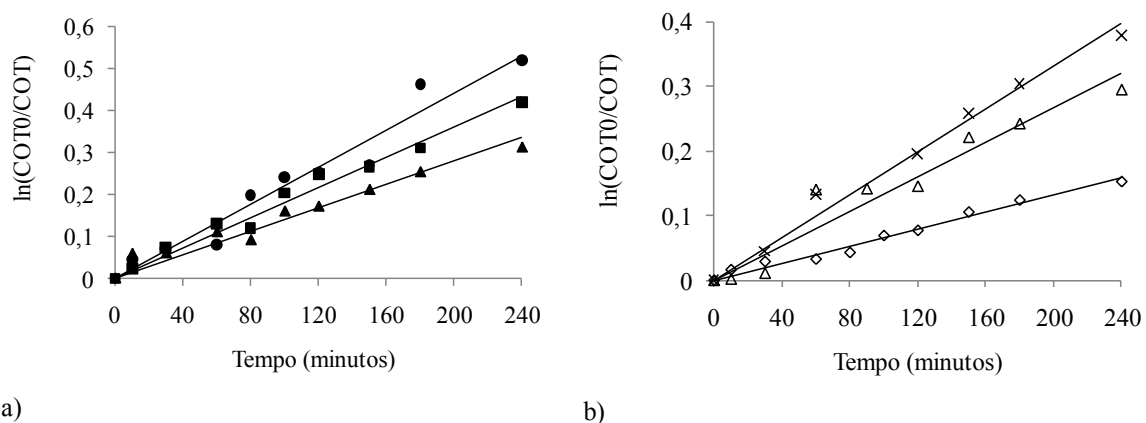


Figura 4. 34. Ajustes cinéticos de redução de COT dos efluentes utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de: (a) $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● exp. 1, ■ exp. 2, ▲ exp. 3; (b) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, ◇ exp. 1, x exp. 2, Δ exp. 3.

Tabela 4. 26. Parâmetros cinéticos de redução de COT de efluentes têxteis utilizando TiO_2 comercial nas concentrações de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

<i>Experimento</i>	<i>% Redução de COT Após 240 minutos</i>	<i>K (min⁻¹)</i>	<i>Coefficiente de correlação</i>
1,0 g.L ⁻¹	1	40,53	R ² = 0,954
	2	34,21	R ² = 0,979
	3	26,93	R ² = 0,948
0,5 g.L ⁻¹	1	14,14	R ² = 0,980
	2	31,54	R ² = 0,986
	3	25,54	R ² = 0,934

Como é possível verificar pela Tabela 4.26, a cinética de redução de COT apresentou-se mais lenta que a de descoloração do efluente, indicando que é a quebra dos sítios cromóforos dos compostos orgânicos que absorvem na região do UV é mais difícil do que a quebra dos compostos que conferem cor ao efluente.

Verifica-se que não houve mineralização completa dos efluentes, uma vez que não ocorreu redução total do carbono orgânico, o que também é verificado pela presença de

alguns picos no espectro UV. Portanto o efluente final contém produtos desta reação, ou seja, compostos gerados na quebra dos grupos cromóforos. Como não é possível identificar estes compostos, foram realizados testes para se comparar a toxicidade do efluente antes e após o tratamento foto-oxidativo.

O resultados dos testes de toxicidade realizados para os efluentes gerados nos experimentos nos quais variou-se a concentração de TiO_2 , estão apresentados na Tabela 4.27. Nesta tabela estão apresentadas as percentagens de mortalidade de *Artemia salina* nos efluentes sem diluição, antes e após submissão ao tratamento foto-oxidativo, e dos efluentes tratados na lavanderia industrial pelo processo de coagulação.

Em todos os testes de toxicidade realizados, os controles somente com solução salina apresentaram mortalidade inferior a 10%, indicando que o teste é válido. Com exceção de duas amostras analisadas, todas as outras apresentaram mortalidade inferior a 50%, sendo que não foi possível determinar a dose letal.

Tabela 4. 27. Porcentagem de mortalidade observada pelo teste de toxicidade com *Artemia salina*, nos experimentos de tratamento de efluentes têxteis pelo processo foto-oxidativo com diferentes concentrações de TiO_2 .

Concentração de Catalisador nos ensaios de foto-oxidação catalítica	Réplicas	Taxa de mortalidade (%)		
		Efluente sem tratamento	Tratado por foto-oxidação catalítica	Tratado por coagulação
0,5 g.L ⁻¹	1	36,84	35,29	0,00
	2	10,53	00,00	47,62
	3	43,48	11,76	36,00
1,0 g.L ⁻¹	1	30,00	6,25	55,56
	2	31,58	10,53	30,43
	3	43,48	21,05	12,50
1,5 g.L ⁻¹	1	60,00	37,50	--
2,0 g.L ⁻¹	1	38,46	40,00	--

Verifica-se que, as percentagens de mortalidade da *Artemia salina* nos efluentes tratados pelo processo foto-oxidativo apresentaram-se, na maioria dos casos, inferiores às percentagens verificadas no efluente sem tratamento, e, na maioria dos casos, inferiores também às mortandades no efluente tratado pelo processo convencional.

Assim, pode-se concluir que o processo de foto-oxidação catalítica, além de ter se mostrado eficiente no tratamento de efluentes de lavanderias têxteis, no que diz respeito à descoloração/degradação dos mesmos, também contribuiu para a redução da toxicidade destes efluentes.

Como mencionado no Capítulo 3, também foi avaliada a descoloração de efluentes provenientes do processo de tingimento pelo processo de foto-oxidação catalítica no reator de lama semipiloto. Estes efluentes foram gerados de acordo com o fluxograma do processo de tingimento, apresentado no Item 3.4. No processo total são gerados 135 litros de efluente para cada Kg de peça processada. Este processo tem como característica a utilização de corantes em grande concentração, o que resulta em um efluente com elevada cor, cujo valor pode chegar a valores superiores a 5000 unidades de Pt/Co (Tabela 4.28). No entanto, o efluente final das lavanderias industriais, em geral, não apresentam colorações tão elevadas devido às diluições deste efluente por efluentes de outros processos, nos quais não são utilizados corantes.

Optou-se por avaliar a descoloração destes efluentes antes da mistura com os outros efluentes, pois o objetivo principal do processo avaliado era a redução de cor do efluente, para que o mesmo pudesse ser reutilizado na lavanderia. Assim, haveria diminuição do efluente a ser tratado, visando a descoloração, e o efluente final precisaria de um tratamento menos elaborado, apenas para refinamento.

Os resultados de descoloração destes efluentes, no entanto, não foram muito promissores como pode ser verificado na Tabela 4.28.

Tabela 4. 28. Características dos efluentes do processo de tingimento, antes e após os tratamentos pelo processo de foto-oxidação catalítica.

Parâmetro		pH	Cor ¹ (Pt/Co)	DQO (mg O ₂ /L)	COT (mg/L)	% Descoloração ² Após 120 minutos
ET1	Inicial	10,42	1068	611,6	124,08	
	Tratado (Teste 1)	5,47	968	294,1	93,66	49,04
	Tratado (Teste 2)	5,03	596	278,2	72,02	55,08
ET2	Inicial	10,5	5968	635,0	216,84	
	Tratado (Teste 1)	5,05	5136	345,4	208,49	2,06
	Tratado (Teste 2)	4,95	4452	400,8	209,56	16,22

1- Leitura em 455 nm

2- Leitura em 600 nm, pico de máxima absorvância na região do visível

Para o efluente ET1 foram obtidas descolorações próximas a 50%, mas para o efluente ET2 as descolorações foram inferiores a 20%. Essa baixa percentagem de descoloração do efluente ET2, deveu-se a uma cor inicial muito elevada do mesmo, o que dificultou a penetração da radiação UV na superfície do catalisador, e conseqüentemente, a degradação do mesmo. A baixa eficiência na descoloração também pode ser verificada pelo baixo valor da constante do ajuste cinético para a reação de descoloração destes efluentes, que se apresentou bastante inferior àquelas obtidas na reação de descoloração dos efluentes. Os ajustes cinéticos estão apresentados na Figura 4.35 e na Tabela 4.29.

Considerando que existem diversas combinações de corantes que são utilizados nos processos de tingimento na lavanderia, além das duas avaliadas, e considerando os resultados obtidos, verifica-se que não é viável o tratamento do efluente gerado diretamente de banho de tingimento, sem diluição. Além disso, estes efluentes apresentaram uma alcalinidade muito elevada, o que resulta no uso de um volume elevado de ácido para redução do pH, para o valor adequado para o tratamento.

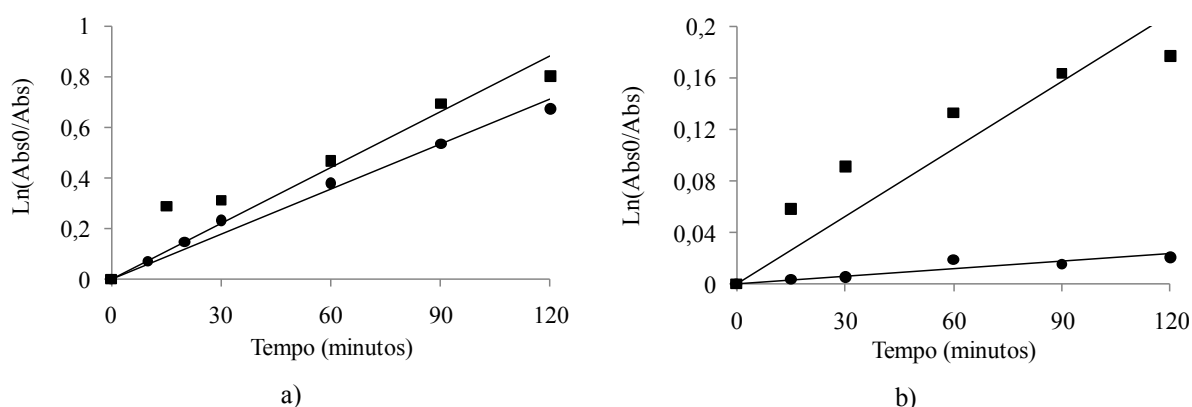


Figura 4. 35. Ajuste cinético para os experimentos com efluente do banho de tingimento: a) ET1 e b) ET2: ● – Teste 1; ■ – Teste 2.

Tabela 4. 29. Parâmetros cinéticos da descoloração dos efluentes de banho de tingimento.

Experimento		$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de correlação
ET1	1	0,006	$R^2 = 0,984$
	2	0,007	$R^2 = 0,984$
ET2	1	0,0002	$R^2 = 0,832$
	2	0,0017	$R^2 = 0,805$

Nos ensaios realizados neste reator foi verificada a necessidade de um processo para separação do catalisador utilizado em suspensão. Durante os ensaios a separação do catalisador foi feita por decantação gravitacional, no entanto, este processo mostrou-se muito lento e seria inviável para utilização em um tratamento em larga escala.

Outras formas de separação foram então avaliadas. A separação por filtro prensa não foi recomendada por um fabricante deste equipamento, que realizou ensaios com efluente contendo o catalisador. Segundo o fabricante, utilizando a malha mais aberta parte do sólido passa pelo elemento filtrante e utilizando malhas mais finas, o material se deposita sobre o tecido muito rapidamente, impermeabilizando a superfície, tornando a filtração extremamente lenta.

O equipamento para separação mais recomendado neste caso é a centrífuga, desde o material construtivo da mesma seja resistente à abrasão, já que o dióxido de titânio é considerado abrasivo. No entanto, estes equipamentos possuem um custo elevado, de forma de novas formas de separação ou imobilização do catalisador devem ser avaliadas.

4.6. Análise do resíduo sólido gerado nos experimentos no reator lama em escala semipiloto

De acordo com a NBR 10004/2004, um resíduo é considerado perigoso se possuir propriedades de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. A fase cristalina do resíduo gerado nos experimentos constitui-se basicamente de dióxido de titânio, como pode ser verificado pela análise de difração de raios X (Figura 4. 36). A fase amorfa, no entanto, pode conter outros compostos, como metais pesados, como foi verificado pelos testes de solubilização e lixiviação.

A NBR 10004/2004 da ABNT também estabelece concentrações limites de alguns metais e íons resultantes nos extratos lixiviados e solubilizados das amostras. A Tabela 4.30 apresenta os resultados das análises relacionadas aos procedimentos de lixiviação (NBR 10005/2004) e solubilização (NBR 10006/2004) do resíduo, assim como os limites estabelecidos nos anexos F e G da NBR 10004/2004.

A partir da análise do extrato lixiviado é possível classificar os resíduos como classe I, perigosos, e classe II, não perigosos. Os constituintes relacionados no anexo F da NBR 10004/2004, no presente caso, apresentaram concentrações inferiores às apresentadas pela norma para compostos perigosos, de forma que o resíduo pode ser classificado como Classe II, ou não perigoso.

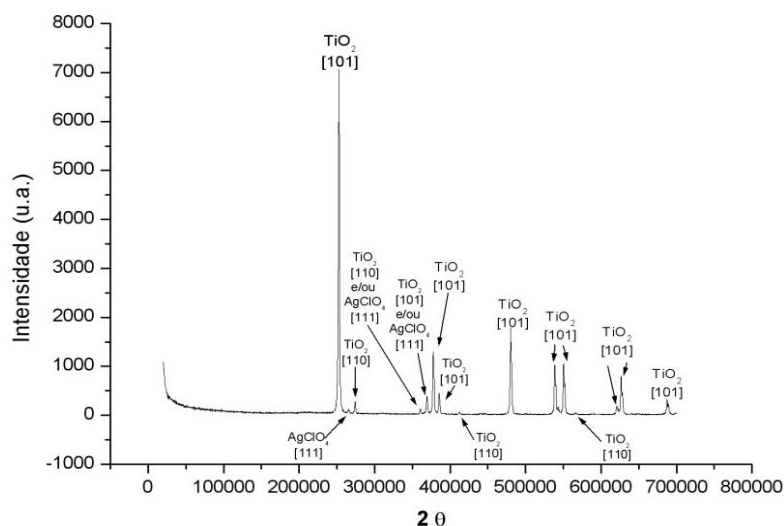


Figura 4. 36. Análise de difração de Raios-X do resíduo sólido gerado no tratamento de efluentes têxteis por processo de foto-oxidação catalítica.

Tabela 4. 30. Parâmetros avaliados a partir dos testes de lixiviação e solubilização do resíduo sólido gerado nos ensaios de foto-oxidação em escala semipiloto.

Constituinte	Extrato Lixiviado		Extrato Solubilizado	
	Concentração máxima permitida ($mg.L^{-1}$)	Concentração verificada ($mg.L^{-1}$)	Concentração máxima permitida ($mg.L^{-1}$)	Concentração verificada ($mg.L^{-1}$)
Alumínio	--	--	0,20	ND
Arsênio	1,00	ND	0,01	ND
Bário	70,00	ND	0,70	ND
Cádmio	0,50	0,01	0,005	0,003
Chumbo	1,00	0,06	0,01	0,04
Cobre	--	--	2,00	ND
Cromo	5,00	ND	0,05	ND
Ferro	--	--	0,30	1,79
Manganês	--	--	0,10	0,71
Mercúrio	0,10	ND	0,001	ND
Prata	5,00	0,10	0,05	0,01
Selênio	1,00	ND	0,01	ND
Zinco	--	--	5,00	0,12
Cianetos	--	--	0,07	0,05
Cloretos	--	--	250,00	0,17
Fenóis	--	--	0,01	8,47
Fluoretos (F)	150,00	1,00	1,50	1,04
Nitratos (NO_3^- -N)	--	--	10,00	1,50
Sulfato (SO_4^{2-})	--	--	250,00	122,50

A partir do teste de solubilização é possível classificar os resíduos como Classe A, não inerte, ou Classe B, inerte. Para que o resíduo seja considerado inerte, o extrato

resultante do teste de solubilização não deve apresentar constituintes em concentrações superiores às estabelecidas pelo Anexo G da NBR 10004/2004. Como é possível verificar, a concentração dos metais chumbo, ferro e manganês e de fenóis totais, no extrato resultante da solubilização do resíduo, apresentou-se superior ao limite estabelecido pela NBR 10004/2004. Dessa forma, o resíduo é considerado não inerte, sendo classificado como resíduo Classe II-A, sendo que sua disposição final deve ser feita em aterros industriais específicos para esta classe de resíduos.

A presença destes metais no resíduo deve-se, provavelmente, às matérias-primas utilizadas nos processos da lavanderia, se acumulando nos efluentes, uma vez que a maioria deles também foi verificada nos efluentes das lavanderias, como apresentado no item 4.1. Parte destes constituintes pode ter sido adsorvida na superfície do catalisador ou nas fibras que decantaram juntamente com o catalisador, e foram solubilizadas do resíduo final.

RAMOS (2009) avaliou as características de uma mistura de resíduo sólido (lodo) proveniente do tratamento de efluentes por processos de coagulação/floculação e lodos ativados das mesmas 12 lavanderias industriais visitadas neste trabalho. Os ensaios de lixiviação e solubilização, permitiram a classificação do resíduo como Classe II-A, ou seja, não perigoso e não inerte. No extrato solubilizado foram encontradas concentrações de chumbo e manganês acima do limite estabelecido pela NBR 10004, da mesma que forma que o resíduo obtido nos experimentos deste trabalho.

Apesar do resíduo gerado no processo foto-oxidativo ter sido classificado na mesma classe que aqueles gerados nos processos convencionais de tratamento, é importante ressaltar que o catalisador utilizado neste processo e que se constitui no resíduo gerado, tem a possibilidade de ser reutilizado no processo de tratamento. Isto aumenta a sua vida útil como auxiliar de processo e conseqüentemente leva à diminuição da quantidade de resíduo gerado no processo de tratamento como um todo. Estima-se que em processos convencionais, cada litro de efluente tratado leva à geração de 1 g de resíduo. No caso do processo foto-oxidativo, com reutilização do catalisador em até cinco bateladas, ter-se-ia, para cada litro de efluente tratado, uma geração de 0,2 g de resíduo.

4.7 Experimentos em reator semipiloto com lâmpadas submersas

Adicionalmente, foram realizados ensaios em um segundo reator em escala semipiloto. Como descrito nos Item 3.2.2 e 3.5.3 foram realizados testes em um reator com

lâmpadas verticais submersas no efluente a ser tratado, sendo que nestes experimentos não foi utilizado dióxido de titânio como catalisador, pois como as lâmpadas estão posicionadas de forma a ficarem submersas no efluente, o catalisador poderia impregnar na superfície das lâmpadas e comprometer a passagem da radiação ultravioleta. Pensando-se em aumentar a eficiência do processo utilizou-se peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar da reação, uma vez que ensaios realizados anteriormente no reator lama sem catalisador e sem este oxidante, indicaram baixa eficiência de descoloração.

Tabela 4.31 resume os resultados obtidos em cada um dos experimentos realizados, assim como as condições utilizadas em cada experimento.

Como é possível verificar, os resultados obtidos não foram muito promissores do ponto de vista da descoloração. Ao decidir-se utilizar este reator para o tratamento de efluentes de lavanderias industriais esperava-se obter bons resultados de remoção de cor, uma vez que, apesar de estar-se utilizando uma menor quantidade de lâmpadas do que nos ensaios no reator lama em escala semipiloto, neste reator as lâmpadas encontravam-se submersas no efluente, não havendo perdas de radiação entre a superfície das lâmpadas e a superfície do efluente.

Uma vez que o primeiro teste realizado com 100L de efluente não forneceu resultados esperados, em um segundo experimento decidiu-se utilizar 200L de efluente. Isto foi considerado, pois ao utilizar-se 100L as lâmpadas não ficavam completamente submersas no efluente, e poderia estar ocorrendo perdas na absorção da radiação emitida, e ao utilizar-se 200L as lâmpadas ficaram completamente submersas no efluente. No entanto, um aumento no volume tratado resultou em uma diminuição na descoloração (experimento 2). Isto pode ter ocorrido pois, apesar das lâmpadas ficarem submersas e, ter-se um maior aproveitamento da radiação, duplicou-se o volume tratado para a mesma quantidade de lâmpadas utilizadas, diminuindo a eficiência.

Além do aumento de volume de efluente tratado também avaliou-se a utilização de oxigênio para auxiliar na oxidação do efluente (experimento 3), e mais uma vez verificou-se uma redução na descoloração, quando comparado aos resultados obtidos nos experimentos sem adição de oxigênio. Este resultado pode estar relacionado com o excesso de radicais hidroxilos gerados pelas moléculas de H_2O_2 e pela oxidação das moléculas de água pelo oxigênio, ocorrendo uma recombinação dos radicais hidroxilos para formação de novas moléculas de água, ao invés de atuarem na oxidação dos compostos presentes no efluente.

Tabela 4. 31. Resultados obtidos para o tratamento de efluentes têxteis em reator em escala semipiloto com lâmpadas submersas.

<i>Parâmetro</i>		<i>pH</i>	<i>Cor</i> (Pt/Co)	<i>DQO</i> (mg O ₂ /L)	<i>Peróxido</i> <i>Residual</i> (mg.L ⁻¹)	<i>% Descoloração</i> (após 240 minutos)
Experimento 1 (100 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	Inicial	7,46	676	343,5		
	Final	7,47	536	338,7	21,1	17,23
Experimento 2 (200 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	Inicial	6,84	519	202,6		
	Final	6,76	440	242,5	40,9	12,21
Experimento 3 (100 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , O ₂ = 0,7 L.s ⁻¹)	Inicial	7,1	636	90,2		
	Final	7,8	602	67,5	22,8	11,76
Experimento 4 (100 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH = 5,0)	Inicial	5,05	672	204,2		
	Final	5,19	502	190,5	16,5	22,85
Experimento 5 (100 L de efluente; 200mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	Inicial	7,02	437	220,3		
	Final	7,13	391	218,8	33,2	11,39
Experimento 6 (100 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH = 5,0, com radiação)	Inicial	4,95	1308	353,7		
	Final	5,07	1240	345,3	68,5	9,76
Experimento 7 (100 L de efluente; 100mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH = 5,0, sem radiação)	Inicial	4,98	1304	350,4		
	Final	5,11	1280	347,8	95,7	3,70
Experimento 8 (100 L de efluente; 200mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH = 5,0, com radiação)	Inicial	4,96	1040	312,8		
	Final	5,05	980	308,9	143,7	4,38
Experimento 9 (100 L de efluente; 200mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH = 5,0, sem radiação)	Inicial	4,98	1008	311,7		
	Final	5,03	1000	309,5	171,1	2,11

Apesar de se verificar a presença de H₂O₂ residual no efluente final dos experimentos, resolveu-se utilizar maior quantidade de peróxido (200 mg.L⁻¹) nos ensaios,

para avaliar sua influência na eficiência do processo. Mais uma vez, no entanto, os resultados não foram os esperados, uma vez que houve redução da descoloração com o aumento da concentração de peróxido, como pode ser verificado no experimento 5, 8 e 9, quando comparados aos experimentos 1, 6 e 7. Esta redução, mais uma vez, pode estar relacionada à geração em excesso de radicais hidroxilos, que tendem a se recombinar ao invés de promover a oxidação.

O melhor resultado foi obtido ao utilizar-se 100 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio e o pH do efluente reduzido para 5,0 (experimento 4). Este resultado está associado ao fato de soluções ácidas contribuírem para uma maior geração de radicais hidroxil, que promovem a oxidação dos compostos. Ao se utilizar menor concentração de peróxido, não houve formação em excesso destes radicais.

Os quatro últimos experimentos foram realizados para verificar a influência da radiação ultravioleta no processo de descoloração, e o que se verificou foi um aumento muito pequeno na descoloração, na presença de radiação ultravioleta. Estes resultados indicam que o tratamento destes efluentes somente por fotólise na presença de peróxido de hidrogênio não foi muito eficiente, devendo ser avaliados novos oxidantes ou diferentes condições de tratamento, de forma a se aumentar a eficiência do processo de descoloração.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Considerando o objetivo principal do trabalho, o processo de foto-oxidação catalítica mostrou-se promissor no tratamento de efluentes de lavanderias têxteis industriais, podendo ser utilizado para este fim.

Considerando os objetivos específicos do trabalho podem-se apontar as seguintes considerações:

1. Os dados obtidos a partir das visitas às lavanderias industriais demonstraram a necessidade de um tratamento eficaz dos efluentes gerados, de forma que se torne próprio para o descarte de acordo com as legislações ambientais vigentes e, principalmente, para que permita a reutilização dos mesmos nos processos da lavanderia, a fim de reduzir o consumo de água. Os parâmetros avaliados que merecem maior atenção são a cor dos efluentes e a DQO, cujas concentrações apresentaram-se bastante superiores aos padrões para descarte exigidos pelos órgãos ambientais.

2. A eficiência de descoloração alcançada nos testes com reator de filme foi bastante elevada, tanto utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão, 125 W e 250 W, quanto de baixa pressão, 15W. Este reator apresentou a vantagem de não ter necessidade de separar o catalisador ao final do tratamento, porém mostrou o inconveniente do catalisador sofrer contaminação por compostos presentes no efluente como, por exemplo, metais pesados, além de ser de difícil a sua ampliação de escala.

3. A maioria dos experimentos realizados, para diferentes efluentes, no reator de lama, apresentou bons resultados de descoloração, mostrando que, em condições ideais, a utilização deste reator apresenta-se bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis. A análise estatística dos resultados obtidos mostrou que a descoloração de todos os efluentes foi influenciada pela potência da lâmpada, sendo que os melhores resultados foram obtidos com lâmpadas de maior potência. Outros fatores também influenciaram na descoloração variando de efluente para efluente.

4. A utilização de lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão, levou a resultados muito próximos aos obtidos com lâmpadas de alta pressão, o que resulta em menor consumo de energia e maior facilidade de implementação, sem redução de eficiência;

5. Todos os ajustes cinéticos realizados mostraram que a degradação dos efluentes das lavanderias têxteis, pelo processo de foto-oxidação catalítica, segue uma cinética de primeira ordem, ou seja, é influenciada pela concentração inicial do efluente, de forma que se verifica uma degradação mais rápida no início dos tratamentos, quando a concentração é maior, ficando mais lenta no decorrer da reação.

6. Os testes de toxicidade realizados para os efluentes tratados pelo processo de foto-oxidação catalítica no reator lama semipiloto, indicaram redução na toxicidade do efluente após o tratamento, sugerindo que os compostos formados na reação não são tóxicos. Assim, ressalta-se a aplicabilidade do processo no tratamento dos efluentes de lavanderias têxteis industriais.

7. O resíduo gerado no tratamento dos efluentes, consistiu basicamente de dióxido de titânio associado à fibras têxteis, além de material amorfo, como metais pesados, e foi classificado como CLASSE II-B, ou seja, não perigoso e não inerte, devendo ser disposto em aterro industrial apropriado para essa classe de resíduo sólido.

8. Os ensaios realizados no reator em escala semipiloto com lâmpadas submersas e sem a presença de catalisador não produziram bons resultados de descoloração dos efluentes tratados.

9. Os ensaios realizados no reator lama em escala semipiloto demonstraram que, os efluentes das lavanderias têxteis são passíveis de serem tratados pelo processo de foto-oxidação catalítica. Os pontos mais importantes a serem ressaltados são os bons resultados de descoloração obtidos, utilizando-se o catalisador comercial, que apresenta menor custo, e a possibilidade de reutilização do catalisador em pelo menos cinco bateladas, o que também resulta em menor custo, além de geração de menor quantidade de resíduo sólido final.

A partir das conclusões obtidas neste trabalho, algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros são relacionadas a seguir:

1. Avaliação de diferentes formas de imobilização do catalisador, de forma que não seja necessário separá-lo ao final do processo, procurando-se, no entanto, não diminuir a eficiência de tratamento dos efluentes;

2. Avaliação da recuperação do catalisador do resíduo sólido gerado, de forma a reutilizá-lo no processo, sem que haja necessidade de disposição em aterros industriais, ou pelo menos minimização deste resíduo gerado;
3. Avaliação de reatores foto-oxidativos sem a presença de catalisador sólido, uma vez que este se apresentou como um dos maiores problemas na implementação de processos em grande escala;
4. Avaliação do processo foto-oxidativo para tratamento de efluentes gerados em diferentes indústrias têxteis ou tecelagens, além das lavanderias industriais.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHER, A.J., 1985, –Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater”. *Water Science and Technology*. v.17, n.4/5, p.623-632.
- AKYOL, A., YATMAZ, H.C., BAYRAMOGLU, M., 2004, –Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions”. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 54. pp. 19–24.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R., 2000, –Photocatalysis in water environments using artificial and solar light”. *Catalysis Today*, v.58, p.199-230.
- ANDRONIC, L., DUTA, A., 2007, –TiO₂ thin films for dyes photodegradation”. *Thin Solid Films*. v. 515. pp. 6294–6297.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I.A., BAHNEMANN, D.W., 2000, –Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 26. pp. 193–206.
- AZBAR N., YONAR T., KESTIOGLU K., 2004, –Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent”. *Chemosphere*. v. 55. p. 35-43.
- BAHNEMANN, D., 2004, –Photocatalytic water treatment: solar energy applications”. *Solar Energy*, v.77, p.445-59.
- BALAN, D.S.L., 1999, –Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis”. *Revista Química Têxtil*, n. 22, pp. 26-31.
- BEHNAJADY, M.A., MODIRSHAHLA, N., HAMZAVI, R., 2006, –Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst”. *Journal of Hazardous Materials*, v.133, pp. 226-232.
- BIZANI, E., FYTIANOS, K., POULIOS I., *et al.*, 2006, –Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 136, n. 1, pp. 85-94.

- BORGARELLO, E., SERPONE, N., BARBENI, M., *et al.*, 1986, "Putting photocatalysis to work". *Chim. Ind.* v.68, n.10, p. 53-58.
- BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E., 1991, "Photochemical Technology", Wiley: Chichester.
- BUKALLAH, S.B., RAUF, M.A., ASHRAF, S. S., 2007, "Photocatalytic decolorization of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide". *Dyes and Pigments*, v. 72, pp. 353-356.
- CAMMAROTA, M.C. & COELHO, M.A., 2001, "Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil". *Revista Química Têxtil*, n. 65, pp. 40-48.
- CASSANO, A. E. e ALFANO, O. M., 2000, "Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors". *Catalysis Today*, v. 58, pp. 167-197.
- CAVICCHIOLI, A. e GUTZ, I.G.R., 2003, "O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica", *Química Nova*. v. 26, n. 6, 2003.
- CHEN, C., LU, C., CHUNG, Y., 2006a, "Photocatalytic degradation of ethyl Violet in aqueous solution mediated by TiO₂ suspensions". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 181, pp. 120-125.
- CHEN, C., LU, C., MAI, F, *et al.*, 2006b, "Photooxidativ N-de-ethylation of anionic triarylmethane dye (sulfan blue) in titanium dioxide dispersions under UV irradiation". *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n.3, pp.1600-1607.
- CHEN, J., OLLIS, D.F., RULKENS, W.H., *et al.*, 1999, "Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide". *Water Research*. v.33, n.5, p.1173-80.
- DOMÍNGUEZ, J.R., BELTRÁN, J., RODRÍGUEZ, O., 2005, "Vis and UV photocatalytic detoxication methods (using TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂, and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment". *Catalysis Today*, v. 101, pp. 1600-1607.
- FABBRI, D., VILLATA, L.S., PREVOT, A.B., *et al.*, 2006, "Photocatalytic degradation of DNOC in aqueous TiO₂ dispersions – Investigation of the initial reaction steps". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 180, pp. 157-164.
- FAISAL, M., TARIQ, M.A., MUNEEER, M., 2007, "Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titânia". *Dyes and Pigments*, v.72, pp. 233-239.
- FERREIRA, I.V.L., 2005, "Fotocatálise heterogênea com tio2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário". Tese de D. Sc. Escola de engenharia de São Carlos – USP. São Carlos – SP.

- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., *et al.*, 2000, –Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas”. *Química Nova*. V. 23. p. 504-511.
- GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A., 2000, –Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigation”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.130, p.35-47.
- GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E., *et al.*, 2001a, –Purificación de águas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte”. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa.. Cap. 3, p.51-76.
- GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., PERAL, J., *et al.*, 2001b, –Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas Opciones”. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 11, p.243-66.
- GIMÉNEZ, J., CURCÓ, D., MARCO, P., 1997, –Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater”. *Water Science and Technology*. v.35, n.4, p.207-13.
- GOLIMOWSKI, J. e GOLIMOWSKA, K., 1996, –UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples”. *Analytica Chimica Acta*, v. 325, p. 111-133.
- GOSLICH, R., DILLERT, R., BAHNEMANN, D., 1997, –Solar water treatment: principles and reactors”. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.137-48.
- GUARATINI, C.C.I. & ZANONI, M.V.B., 2000, –Corantes Têxteis”. *Química Nova*, v. 23, n 1, pp. 71-78.
- HABIBI, M.H., HASSANZADEH, A., MAHDAVI, S., 2005, –The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 172. pp. 89-86.
- HAN, S., LI, J., XI, H., *et al.*, 2009, –Photocatalytic decomposition of acephate in irradiated TiO₂ suspensions”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 163. pp. 1165-1172.
- HE, C., SHU, D., XIONG, Y., *et al.*, 2005, –Comparison of catalytic activity of two platinised TiO₂ films towards the oxidation of organic pollutants”. *Chemosphere*. v. 63. pp. 183-191.

- HEINFLING, A., BERGBAUER, M., SZEWCZYK, U., 1997, –Biodegradation of azo and phthalocyanine dyes by *Trametes versicolor* and *Bjerkandera adusta*”. *Applied Microbiology and Biotechnology*. n. 48. pp. 261-266.
- HUANG, C.P., DONG, C. e TANG, Z., 1993, –Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment”. *Waste management*. v. 13. pp. 361-377.
- ILISZ, I.; LÁSZLÓ, Z.; DOMBI, A., 1999, –Investigation of photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions”. *Applied Catalysis A: General*. v. 118, p.25-33.
- JACINTO, M.J., COPINI, L.M.S., SANTOS, O.A.A., *et al.*, 2004, –Fotodegradação do corante têxtil laranja reativo-122, empregando como catalisadores os óxidos TiO₂, CuO/TiO₂ e Cu/TiO₂”. In: *Anais da 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química*.
- KOSITZI, M., ANTONIADIS, A., POULIOS, I., *et al.*, 2004, –Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents”. *Solar Energy*. v. 77, pp. 591-600.
- KU, Y. e JUNG, I.L., 2001, –Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide”. *Water Research*, v.35, n.1, p.135-42.
- KUMAR, A. e MATHUR, N., 2006, –Photocatalytic degradation of aniline at the interface of TiO₂ suspensions containing carbonate ions”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 300, pp. 244-252
- KUNZ, AL, PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N., 2002, –Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82.
- KUSVURAN, E., IRMAK, S., YAVUZA, H.I., *et al.*, 2005, –Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye”. *Journal of Hazardous Materials*. v. B119. pp. 109–116.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M., 1993, –Photochemical processes for water treatment”. *Chemical Review*, v.93, n.2, p.671-698.
- LIN, Y., FERRONATO, C., DENG, N., *et al.*, 2009, –Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 32-41.
- MAHALAKSHMI, M., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, *et al.*, 2007, –Photocatalytic degradation of carbonofuran using semiconductor oxides”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, pp. 240-245.

- MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., *et al.*, 1998, "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species". *Applied Catalysis B: Environmental*, v.17, n. 4, p.347-56.
- MANSILLA, H.D., BRAVO, C., FERREYRA, R., *et al.*, 2006, "Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 181, pp. 188-194.
- MARQUES, R. G., 2005, "Decomposição fotocatalítica de gasolina sintética e comercial". Dissertação de Mestrado, UEM, Maringá – PR.
- MARTO, J., SÃO MARCOS, P., TRINDADE, T., *et al.*, 2009, "Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles".
- MASCOLO, G., COMPARELLI, R., CURRI, M.L., *et al.*, 2007, "Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst". *Journal of Hazardous Materials*. v. 142. pp. 130-137.
- MATTHEWS, R.W., 1987, "Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase". *Solar Energy*. v.38, p. 405-413.
- MATTHEWS, R. W., 1986, "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Water Research*. v.20, n.5, p.569-78.
- McMURRAY, T.A., DUNLOP, P.S.M., BYRNE, J.A., 2006, "The photocatalytic degradation of antrazine on nanoparticulate TiO₂ films". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 182, pp. 43-51.
- MILLS, A., DAVIES, R.H., WORSLEY, D., 1993, "Water purification by semiconductor Photocatalysis". *Chem. Soc. Rev.*, p. 417-425.
- MILLER, C.M., VALENTINE, R.L., ROEHL, M.E., ALVAREZ, P.J.J., 1996, "Chemical and Microbiological Assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent". *Water research*, v. 30, pp. 2579-2586.
- MOMANI, F. A., 2005, "Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 179, pp. 184-192.
- MONTGOMERY, D.C., 2001, *Design and analysis of experiments*. 5th ed. New York, John Wiley e Sons, Inc.
- MORAES, S.G., 1999, *Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP.

- MOUNIR, B., PONS, M.N., ZAHRAA, O., *et al.*, 2007, –Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 148. pp. 513-520.
- MOZIA, S., TOMASZEWSKA, M., MORAWSKY, A.W., 2007, –Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed”. *Dyes and Pigments*, v.75, n.1, pp. 60-66.
- NEELAVANNAN, M.G, e BASHA, C.A., 2008, –Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater”, *Separation and Purification Technology*, v. 61, pp. 168-174.
- NEELAVANNAN, M.G, REVATTHI, M., BASHA, C.A, 2007, –Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, pp. 371-378.
- MUSKAT, L., BIR, L., FEIGELSON, L., 1995, –Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters”. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* v. 87. pp. 85-88.
- NOGUEIRA, R.F.P. e JARDIM, W.F., 1998, –A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”. *Química Nova*. v. 21. pp. 69-72.
- OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P., NETO, J.A.G., 2001, –Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton”. *Química Nova*. v. 24. pp. 188-190.
- O’NEILL, C.O., WAWKES, F.R., HAWKES, D.L., *et al.*, 1999, –Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consentes and simulation: a review”, *Journal Chemistry Technology and Biotechnology*, v. 74, pp. 1009.
- PACHECO, J.R. e PERALTA-ZAMORA, P.G., 2004, –Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)”. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 4. pp. 306-311.
- PAVIA, D.L, LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., 2001, –Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry”. Fort Worth: Hartcourt College. 3^a Edição. 579p.
- PHILLIPS, R., 1983, –Sources and Applications of Ultraviolet Radiation”, Academic Press Inc.: London.
- PRUDEN, A. L. e OLLIS, D., 1983, –Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water”. *Journal of Catalysis*. v.82, p.404-17.
- QAMAR, M., MUNEEER, M, BAHNEMANN, D., 2006, –Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pestic derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous

- suspensions of titanium dioxide". *Journal of Environmental Manegment*, v.80, pp. 99-106.
- RAMOS, F.M.S., 2009, *Tratamento de resíduos sólidos da indústria têxtil*". Dissertação de mestrado. UEM, Maringá – PR.
- SAIEN, J. e SOLEYMANI, A.R., 2007, "Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study". *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 506–512.
- SANTANA, H., BONANCÊA, C.E., TAKASHIMA, K., 2003, "Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais". *Química Nova*. v. 26. pp. 807-811.
- SANTANA, V. S., 2002, *Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores*". Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá – PR.
- SAUER, T. P., CASARIL, L., OBERZINER, A.L.B., 2005, "Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—Elimination and degradation kinetics". *Journal of Hazardous Materials*. v. 135. pp. 274-279.
- SAUER, T., 2002, *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*". Dissertação de mestrado. UFSC, Florianópolis - SC.
- SECUA, M.S., SUDITU, G.D., POULIOS, I., *et al.*, 2008, "Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent". *Chemical Engineering Journal*, v. 141, pp. 18-26.
- SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M., MUTHUVEL, I., SWAMINATHAN, M., 2007, "The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol". *Chemical Engineering Journal*. V. 128. pp.51-57.
- SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., CHIKKAVEERIAIAH, B.V., 2009, "Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol". *Journal of Hazardous Materials*. v. 164. pp. 310-314.
- SILVA, C.G., WANG, W., FARIA, J.L., 2006, "Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV radiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 181, pp. 314-324.
- SILVA, G. L. da, 2005, *Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila*". Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP.

- SILVA, S. A. e OLIVEIRA, R., 2001, –Manual de análises físico-químicas águas de abastecimento e residuárias”. DEC/CCT/UFGP, Campina Grande. 270p.
- SON, H., LEE, S., CHO, I., *et al.*, 2004, –Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis”, *Chemosphere*, v. 57, pp. 309-317.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. e JARDIM, W. F., 2004. –Caderno Temático – Processos Oxidativos avançados – Conceitos teóricos”. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. v. 3.
- TOPALOV, A., MOLNÁR-GÁBOR, D., CSANÁDI, J., 1999, –Photocatalytic oxidation of the fungicide Metalaxyl dissolved in water over TiO₂”. *Water Research*. v.33, n.6, p.1371-76.
- TSENG, J., HUANG, C.P., 1990, –Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions”. *In: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management : Chapter 2*. ACS SYMPOSIUM SERIES 422.
- VOHRA, M.S. e DAVIS, A.P., 1993, –Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference”. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland.
- WANG, C., LEE, C., LYU, M., *et al.*, 2008, –Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters”. *Dyes and Pigments*. v. 76. pp. 817-824.
- WANG, Z., JIANG, T., DU, Y. *et al.*, 2006a, –Synthesis of mesoporous titania and the photocatalytic activity for decomposition of methyl orange”. *Materials Letters*, v. 60, pp. 2493-2496.
- WANG, W., SILVA, C.G., FARIA, J.L., 2006b, –Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, n. 1-4, pp. 470-478.
- WANG, K.-H., HSIEH, Y.-H., CHOU, M.-Y., *et al.*, 1999, –Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution”. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.21, n.1, p.1-8.
- WAYNE, R. P., 1988, –Principles and Applications of Photochemistry”. Oxford University Press: Oxford.
- WENHUA, L., HONG, L., SAO'AN, C, *et al.*, 2000, –Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.131, p.125-32.

- WOLD, A., 1993, "Photocatalytic properties of TiO₂". *Chem. Mater.*, v.5, n.3, p.280-283.
- ZAMORA, P.P., TIBURTIUS, E.R.L., MOARES, S.G., *et al.*, 2002, "Degradação enzimática de corantes". *Revista Química Têxtil*, n. 68, pp. 32-38.
- ZIOLLI, R.L. e JARDIM, W.F., 1998, "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos, catalisada por TiO₂". *Química Nova*. v. 21. pp. 319-325.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO E DOS EFLUENTES DAS LAVANDERIAS INDUSTRIAIS

Tabela A1.1 Características dos processos das lavanderias industriais.

<i>Dados / Lavanderia</i>	<i>Corantes</i>	<i>Consumo médio de água</i>	<i>Reutilização da água tratada</i>	<i>Efluente gerado</i>	<i>Sistema de tratamento</i>	<i>Descarte do efluente</i>
A	Direto Reativo Sulfuroso	500 m ³ /d	500 m ³ /d	0	FQ e B	Lagoa de polimento
B	Reativo	100 m ³ /d	Não	100 m ³ /d	FQ	Galeria água pluvial
C	Reativo Direto	60 m ³ /d	20 m ³ /d	40 m ³ /d	FQ	Rede de esgoto
D	Direto Reativo Sulfuroso	30-40 m ³ /d	12-16 m ³ /d	18-24 m ³ /d	FQ e B	Lagoa de polimento
E	Reativo* Sulfuroso	288 m ³ /d	115 m ³ /d	173 m ³ /d	B e FQ	Ribeirão Paissandu
F	Direto* Reativo Sulfuroso	360 m ³ /d	Não	360 m ³ /d	FQ	Rio Paraná
G	Direto Reativo Sulfuroso	500 m ³ /d	Indústria lavagem de PET	240-288 m ³ /d	B (lodo ativado)	Ribeirão Cleópatra
H	Direto	--	Não	--	FQ	--
I	Direto* Sulfuroso	--	Não	Não tem dados	B e FQ	Ribeirão Floriano
J	Direto* Reativo Sulfuroso	300 m ³ /d	Não	300 m ³ /d	FQ	--
K	Reativo* Sulfuroso	150 m ³ /d	50 m ³ /d	100 m ³ /d	FQ e B	Lagoa de Polimento
L	Direto* Reativo Sulfuroso	240 m ³ /d	Não	240 m ³ /d	FQ	Ribeirão Floriano

*Corante mais utilizado

B – Biológico

FQ – Físico-Químico

Tabela A1.2. Caracterização dos efluentes das lavanderias industriais.

<i>Lavanderia/ Parâmetro</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
pH	8,85	6,5	5,44	8,29	7,68	5,99	6,55	5,4	8,03	10,55	6,24	5,56
Cor (mg PtCo/ L)	449	---	638	492	403	219	1080	654	---	6000	417	---
Turbidez (FAU)	45	128	133	134	117	106	275	119	163	1800	95	75
Comprimento de onda/ Absorbância	667nm / 0,6693	666nm / 0,844	667nm / 0,4658	656nm / 0,291	665nm / 0,346	667nm / 0,618	667nm / 0,583	665/ 0,531	663nm / 0,997	656nm / 1,028	662nm / 0,423	667nm / 0,184
DQO (mg O₂.L⁻¹)	247,95	616,1	572,65	455,4	216,7	393,8	901,6	421,15	307,47	1393,1	195,5	182,47
DBO ((mg O₂.L⁻¹)	117,396	261	185,5	111,74	119,75	181,167	353,08	179,17	129,5	643,02	58,583	66,75
Cloretos (mg.L⁻¹)	0,29	0,0024	0,175	0,053	0,222	0,23	0,0605	0,278	0,0034	0,41	0,058	0,0403
Nitrato (mg.L⁻¹)	18,1	5,5	22,1	79,3	0,015	10	58,75	2,8	18,3	37,95	52,3	16,85
Fosfatos (mg.L⁻¹)	1,82	2,275	0,5	0,053	11,5	1,77	2,43	0,73	0,725	2,9	2,755	0,67
Sulfatos (mg.L⁻¹)	265	60	305	195	405	380	115	245	95	0	105	150
Ferro (mg.L⁻¹)	4,534	0,13	0,47	1,445	1,915	0,795	2,91	0,706	0,35	0,795	1,04	0,215
Níquel (mg.L⁻¹)	0,03	0,042	0	0,014	0	0,0506	0	0	0	0,0506	0,055	0,011
Cobre (mg.L⁻¹)	0,002	0	0	0,013	0,18	0,032	0	0	0	0,032	0,061	0
Zinco (mg.L⁻¹)	0,042	0,109	0,087	0,086	0,128	0,393	0,183	0,162	0,143	0,393	0,082	0,134
Alumínio (mg.L⁻¹)	7,956	0,28	1,334	0,925	3,481	1,572	2,419	1,661	0,611	1,572	1,215	0,762
Cromo (mg.L⁻¹)	0,081	0	0,031	0,019	0,074	0,158	0,0795	0,145	0,155	0,158	0,032	0
Chumbo (mg.L⁻¹)	0,07	0,015	0,15	0	0	0,01	0,055	0,065	0,145	0,01	0	0,055
Cobalto (mg.L⁻¹)	0,156	0,0545	0,0585	0,161	0,052	0,0535	0,116	0,045	0,143	0,0535	0,106	0,092

APÊNDICE 2 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS A PARTIR DOS
PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Tabela A2.1. Resultados de descoloração do efluente da lavanderia K, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

<i>Teste</i>	<i>Fatores</i>					<i>Resposta</i>
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>Descoloração (%)</i>
	<i>Potência da lâmpada (W)</i>	<i>Concentração de TiO₂ (g/L)</i>	<i>Razão Área/Volume (cm²/mL)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Concentração de H₂O₂ (mM)</i>	
1	125	0,5	0,2	2	10	93,9
2	250	0,5	0,2	2	0	98,2
3	125	1,0	0,2	2	0	91,6
4	250	1,0	0,2	2	10	99,2
5	125	0,5	0,8	2	0	98,9
6	250	0,5	0,8	2	10	95,5
7	125	1,0	0,8	2	10	99,4
8	250	1,0	0,8	2	0	98,1
9	125	0,5	0,2	4	0	96,8
10	250	0,5	0,2	4	10	98,8
11	125	1,0	0,2	4	10	88,1
12	250	1,0	0,2	4	0	98,1
13	125	0,5	0,8	4	10	99,4
14	250	0,5	0,8	4	0	99,2
15	125	1,0	0,8	4	0	99,1
16	250	1,0	0,8	4	10	100,0

Tabela A2.2. Resultados de descoloração do efluente da lavanderia K, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

Teste	Fatores					Resposta
	A	B	C	D	E	Descoloração (%)
	Potência da lâmpada (W)	Concentração de TiO ₂ (g/L)	Razão Área/Volume (cm ² /mL)	Tempo de reação (h)	Concentração de H ₂ O ₂ (mM)	
1	30	0,5	0,2	2	10	84,1
2	60	0,5	0,2	2	0	97,1
3	30	1,0	0,2	2	0	91,3
4	60	1,0	0,2	2	10	95,9
5	30	0,5	0,8	2	0	87,6
6	60	0,5	0,8	2	10	96,5
7	30	1,0	0,8	2	10	98,7
8	60	1,0	0,8	2	0	99,1
9	30	0,5	0,2	4	0	93,2
10	60	0,5	0,2	4	10	97,8
11	30	1,0	0,2	4	10	96,5
12	60	1,0	0,2	4	0	97,0
13	30	0,5	0,8	4	10	90,7
14	60	0,5	0,8	4	0	97,5
15	30	1,0	0,8	4	0	97,6
16	60	1,0	0,8	4	10	98,7

Tabela A2.3. Resultados de descoloração efluente da lavanderia G, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

Teste	Fatores					Respostas
	A Potência da lâmpada (W)	B Concentração de TiO ₂ (g/L)	C Razão Área/ Volume (cm ² /mL)	D Tempo de reação (h)	E Concentração de H ₂ O ₂ (mM)	Descoloração (%)
1	30	0,5	0,2	2	10	78,2
2	60	0,5	0,2	2	0	95,1
3	30	1,0	0,2	2	0	82,1
4	60	1,0	0,2	2	10	100,0
5	30	0,5	0,8	2	0	83,5
6	60	0,5	0,8	2	10	79,5
7	30	1,0	0,8	2	10	65,7
8	60	1,0	0,8	2	0	91,3
9	30	0,5	0,2	4	0	93,2
10	60	0,5	0,2	4	10	85,0
11	30	1,0	0,2	4	10	73,6
12	60	1,0	0,2	4	0	91,3
13	30	0,5	0,8	4	10	53,7
14	60	0,5	0,8	4	0	96,3
15	30	1,0	0,8	4	0	90,9
16	60	1,0	0,8	4	10	94,5

Tabela A2.4. Resultados de descoloração do efluente da lavanderia G₁ utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

<i>Teste</i>	<i>Fatores</i>					<i>Respostas</i>
	<i>A</i> <i>Potência da lâmpada (W)</i>	<i>B</i> <i>Concentração de TiO₂ (g/L)</i>	<i>C</i> <i>Razão Área/Volume (cm²/mL)</i>	<i>D</i> <i>Tempo de reação (h)</i>	<i>E</i> <i>Concentração de H₂O₂ (mM)</i>	<i>Descoloração (%)</i>
1	30	0,5	0,2	2	10	93,1
2	60	0,5	0,2	2	0	76,5
3	30	1,0	0,2	2	0	82,1
4	60	1,0	0,2	2	10	86,6
5	30	0,5	0,8	2	0	65,6
6	60	0,5	0,8	2	10	93,0
7	30	1,0	0,8	2	10	64,9
8	60	1,0	0,8	2	0	91,3
9	30	0,5	0,2	4	0	78,8
10	60	0,5	0,2	4	10	94,7
11	30	1,0	0,2	4	10	95,6
12	60	1,0	0,2	4	0	95,7
13	30	0,5	0,8	4	10	60,0
14	60	0,5	0,8	4	0	94,0
15	30	1,0	0,8	4	0	87,9
16	60	1,0	0,8	4	10	88,5

Tabela A2.5. Resultados de descoloração do efluente da lavanderia H, utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de alta pressão.

<i>Teste</i>	<i>Fatores</i>					<i>Respostas</i>
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>Descoloração (%)</i>
	<i>Potência da lâmpada (W)</i>	<i>Concentração de TiO₂ (g/L)</i>	<i>Razão Área/Volume (cm²/mL)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>Concentração de H₂O₂ (mM)</i>	
1	125	0,5	0,2	2	10	94,5
2	250	0,5	0,2	2	0	90,6
3	125	1,0	0,2	2	0	81,7
4	250	1,0	0,2	2	10	97,2
5	125	0,5	0,8	2	0	88,6
6	250	0,5	0,8	2	10	99,1
7	125	1,0	0,8	2	10	94,0
8	250	1,0	0,8	2	0	98,0
9	125	0,5	0,2	4	0	79,4
10	250	0,5	0,2	4	10	99,2
11	125	1,0	0,2	4	10	93,4
12	250	1,0	0,2	4	0	95,3
13	125	0,5	0,8	4	10	99,0
14	250	0,5	0,8	4	0	96,1
15	125	1,0	0,8	4	0	97,8
16	250	1,0	0,8	4	10	99,2

Tabela A2.6. Resultados de descoloração do efluente da lavanderia G₁ utilizando lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão.

<i>Teste</i>	<i>Fatores</i>					<i>Respostas</i>
	<i>A</i> <i>Potência da lâmpada (W)</i>	<i>B</i> <i>Concentração de TiO₂ (g/L)</i>	<i>C</i> <i>Razão Área/Volume (cm²/mL)</i>	<i>D</i> <i>Tempo de reação (h)</i>	<i>E</i> <i>Concentração de H₂O₂ (mM)</i>	<i>Descoloração (%)</i>
1	30	0,5	0,2	2	10	88,1
2	60	0,5	0,2	2	0	79,3
3	30	1,0	0,2	2	0	72,0
4	60	1,0	0,2	2	10	93,0
5	30	0,5	0,8	2	0	69,3
6	60	0,5	0,8	2	10	95,9
7	30	1,0	0,8	2	10	88,0
8	60	1,0	0,8	2	0	94,1
9	30	0,5	0,2	4	0	65,1
10	60	0,5	0,2	4	10	99,2
11	30	1,0	0,2	4	10	83,2
12	60	1,0	0,2	4	0	92,6
13	30	0,5	0,8	4	10	99,5
14	60	0,5	0,8	4	0	92,1
15	30	1,0	0,8	4	0	93,4
16	60	1,0	0,8	4	10	99,2

Tabela A2.7. Resultados do teste de Dunnett de comparação entre as médias dos experimentos com catalisador e a média dos experimentos sem catalisador para o efluente E2 da lavanderia K.

<i>Fatores</i>	<i>Nível dos testes</i>	<i>Nível do controle</i>	<i>Diferença entre as médias</i>	<i>Grupo Dunnett*</i>
A - Potência da lâmpada	+1	-2	92,956	***
	-1	-2	87,956	***
B - Concentração de catalisador	+1	-2	92,348	***
	-1	-2	88,565	***
C - Razão área/volume	+1	-2	91,299	***
	-1	-2	89,614	***
D - Tempo de reação	+1	-2	91,634	***
	-1	-2	89,279	***
E - Concentração de H ₂ O ₂	+1	-2	90,551	***
	-1	-2	90,361	***

*Médias diferentes ao nível de significância de 5% foram marcadas com ***

Tabela A2.8. Resultados do teste de Dunnett de comparação entre as médias dos experimentos com catalisador e a média dos experimentos sem catalisador para o efluente E3.

<i>Fatores</i>	<i>Nível dos testes</i>	<i>Nível do controle</i>	<i>Diferença entre as médias</i>	<i>Grupo Dunnett*</i>
A - Potência da lâmpada	+1	-2	86,648	***
	-1	-2	74,870	***
B - Concentração de catalisador	+1	-2	82,936	***
	-1	-2	78,581	***
C - Razão área/volume	-1	-2	83,930	***
	+1	-2	77,588	***
D - Tempo de reação	+1	-2	82,954	***
	-1	-2	78,564	***
E - Concentração de H ₂ O ₂	-1	-2	80,918	***
	+1	-2	80,600	***

*Médias diferentes ao nível de significância de 5% foram marcadas com ***

Tabela A2.9. Resultados do teste de Dunnett de comparação entre as médias dos experimentos com catalisador e a média dos experimentos sem catalisador, para o efluente E4.

<i>Fatores</i>	<i>Nível dos testes</i>	<i>Nível do controle</i>	<i>Diferença entre as médias</i>	<i>Grupo Dunnett*</i>
A - Potência da lâmpada	+1	-2	6,209	
	-1	-2	-4,641	
B - Concentração de catalisador	+1	-2	2,478	
	-1	-2	-0,910	
C - Razão área/volume	+1	-2	4,466	
	-1	-2	-2,899	
D - Tempo de reação	+1	-2	3,585	
	-1	-2	-2,017	
E - Concentração de H ₂ O ₂	-1	-2	6,300	
	+1	-2	-4,733	

*Médias diferentes ao nível de significância de 5% foram marcadas com ***

ANEXOS

ANEXO I – MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2^{5-1}

O planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} é a metade de um planejamento de cinco fatores, dividido em 16 experimentos. Este planejamento é de resolução V e a estrutura de aliases está apresentada a seguir. A matriz do planejamento está apresentada na Tabela 1.

Relação de definição: $I = ABCDE$, com $E = ABCD$

Aliases: $AB = CDE$; $AC = BDE$; $AD = BCE$; $AE = BCD$; $BC = ADE$;

$BD = ACE$; $BE = ACD$; $CD = ABE$; $CE = ABD$; $DE = ABC$;

Tabela A1.1 Matriz do planejamento 2^{5-1} .

<i>Ordem do teste</i>	<i>Teste</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E = ABCD</i>
6	1	-	-	-	-	+
9	2	+	-	-	-	-
3	3	-	+	-	-	-
2	4	+	+	-	-	+
16	5	-	-	+	-	-
10	6	+	-	+	-	+
14	7	-	+	+	-	+
4	8	+	+	+	-	-
11	9	-	-	-	+	-
12	10	+	-	-	+	+
8	11	-	+	-	+	+
5	12	+	+	-	+	-
13	13	-	-	+	+	+
1	14	+	-	+	+	-
7	15	-	+	+	+	-
15	16	+	+	+	+	+

ANEXO II- METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

Titulação com nitrato de prata*Técnica*

- a) colocar 100 mL de amostra em um erlenmeyer de 250 mL;
- b) ajustar o pH entre 7 e 10;
- c) adicionar 1 mL da solução indicadora de K_2CrO_4 ;
- d) titular com a Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141N até viragem para amarelo avermelhado que é o ponto final da titulação;
- e) fazer um branco da mesma maneira que a amostra;

Cálculo

$$mg / L Cl = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 35,450}{V_{amostra}}$$

Em que:

A = mL do titulante gasto na amostra;

B = mL do titulante gasto no branco;

N = Normalidade do titulante;

$V_{amostra}$ = Volume da amostra.

Preparo de soluções

- Solução Padrão de Nitrato de Prata 0,0141 N

- a) pesar 2,395 g de $AgNO_3$ e dissolver em um pouco de água destilada. Completar para 1 litro em balão volumétrico; 1 mL = 500 μg Cl.
- b) Padronizar contra uma solução de Cloreto de sódio 0.0141 N;
- c) Guardar a solução em frasco escuro.

- Cloreto de sódio 0,0141 N

- a) dissolver 824,1 mg de cloreto de sódio seco à 140°C em água livre de cloretos e diluir para 1000 mL. 1 mL = 500 µg Cl.

Padronização da solução de nitrato de prata 0,0141 N

- a) usar 100 mL da solução de cloreto de sódio 0,0141N, ou uma porção diluída para 100mL;
- b) ajustar o pH entre 7 e 10;
- c) adicionar 1mL de K_2CrO_4 ;
- d) titular com a solução de Nitrato de Prata 0,0141N até o aparecimento da cor amarelo avermelhado;
- e) anotar o volume de Nitrato de Prata gasto na titulação;
- f) calcular o fator de correção do $AgNO_3$ 0,0141 N usando a seguinte fórmula:

$$F_c = V_{Cl} / V_p$$

Em que:

F_c = fator de correção;

V_{Cl} = Volume de Cloreto de sódio utilizado;

V_p = Volume de $AgNO_3$ 0,0141 N gasto na titulação.

- Solução indicadora de cromato de potássio (K_2CrO_4)

- a) pesar 50 g de K_2CrO_4 e dissolver em um pouco de água destilada;
- b) adicionar solução de $AgNO_3$ 0,0141 N até formar um precipitado vermelho;
- c) deixar em repouso por 12 horas;
- d) filtrar e completar o volume para 1000 mL com água destilada;

ANEXO III - DETERMINAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO POR MICRO MÉTODO (APHA, 1995)

Reagentes

a) Solução Oxidante:

Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco à $103^{\circ}C$ por 2 h, 33,3 g de $HgSO_4$ e adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000 mL com água destilada.

b) Solução Catalítica

Dissolver 10 gramas de Sulfato de Prata (Ag_2SO_4) em 1 litro de ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

c) Solução padrão

Pesar 0,8509 g de Biftalato de Potássio P.A. ($C_8H_5KO_4$) seco em estufa à $100^{\circ}C$ por 2 horas e dissolver em água destilada, logo após completar o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2 / L.

Procedimento:

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O_2 /L a partir da solução padrão de acordo com a Tabela 1.

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, seguir o procedimento de determinação de DQO (item seguinte) para cada solução e determinar a absorbância das mesmas e construir uma reta de calibração. O branco é preparado substituindo-se a amostra por água destilada.

Tabela A3.1 - Série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O₂/L a partir da solução padrão

<i>Volume da solução padrão a elevar a 100 mL</i>	<i>Concentração (mg de O₂ / L)</i>
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Determinação da DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante; 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de O₂ / L); 3,5 mL de solução catalise. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 150⁰C durante duas horas. Ler a absorbância a 620 nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

Obs.: Se a amostra contiver íons cloreto, a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons cloreto precipitam com a prata, a frio, interferindo na leitura.

ANEXO IV – METODOLOGIA DOS TESTES DE TOXICIDADE, UTILIZANDO O MICROCRUSTÁCEO *Artemia salina*

A *Artemia salina* (Figura A4.1) é uma espécie de pequenos crustáceos da ordem Anostraca, utilizada nos testes como bioindicador.



Figura A4.1- *Artemia salina*.

4.6.4.1 - Procedimento para o teste de toxicidade

1º Dia – 1,5L de solução salina (25g/L) com água destilada foi preparada e deixada sob aeração por 24h (pode ser menos tempo);

2º Dia – Cistos de *Artemia salina* (aproximadamente 1,5g/L) foram adicionados à solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 24h;

3º Dia – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, utilizando um feixe luminoso direcionando estes organismos, e deixados mais 24h até atingirem o estado Instar I ou II; Soluções salinas (25g/L) com as amostras a serem testadas foram preparadas e ajustadas em pH 7, assim como uma solução salina (25g/L) com dicromato de potássio (1g/L) para ser o controle;

4º Dia – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em cada poço das placas multipoços. Foram adicionadas doses da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60µL) juntamente com 1mL de solução salina na placa de controle, conforme esquematizado na figura 32A. Foram adicionadas 1mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com doses da solução salina das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2mL) na placa de amostras, conforme esquematizado na figura 32B. A incubação foi realizada por 24h.

5º Dia – A mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinada, se possível, a concentração letal (LC₅₀) das amostras. Quando se tem mortalidade maior do que 50% dos náuplios, é possível determinar o LC₅₀ que é a dose letal necessária para

matar 50% dos náuplios. O teste é considerado válido se a mortalidade no controle não exceder a 10%.

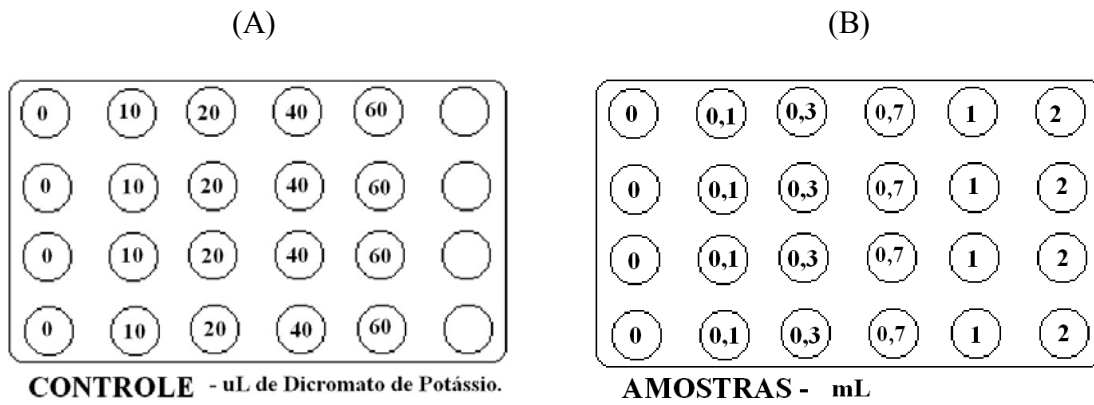


Figura A4.2 – Esquemas das placas multipoços: (A) Placa de controle e (B) Placa das amostras.