UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA – DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINE MARTINS SANTANA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM MATRIZES
AQUOSAS POR MEIO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS O_3 - H_2O_2 /UV E FOTO-FENTON**

São Paulo
2010

CAROLINE MARTINS SANTANA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM MATRIZES
AQUOSAS POR MEIO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
 O_3 - H_2O_2 /UV E FOTO-FENTON

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2010.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

FICHA CATALOGRÁFICA

Santana, Caroline Martins

Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O_3 - H_2O_2 /UV e foto-Fenton / C.M. Santana. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010. 117 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Efluentes 2. Indústria têxtil 3. Ozônio 4. Corantes 5. Azo I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Vilma, que esteve ao meu lado em todos os momentos de minha vida e que acreditou e me apoiou na realização de cada sonho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus porque sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, irmãos, namorado e toda minha família, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, por ter me orientado durante o percurso desse desafio.

Aos demais professores e funcionários, que também participaram da concretização desse projeto, em especial ao Prof. Dr. José Ermírio F. Moraes pela colaboração.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação, principalmente Kátia e Michele, que me auxiliaram nos momentos que mais precisei.

Ao CESQ/Semi-industrial pela infra-estrutura.

Ao CNPq e à Fapesp, pelo auxílio e incentivo à pesquisa para o desenvolvimento científico deste país.

E à todos que, de alguma forma, me ajudaram no desenvolvimento dessa pesquisa.

EPÍGRAFE

Água que nasce na fonte
Serena do mundo
E que abre um
Profundo grotão
Água que faz inocente
Riacho e deságua
Na corrente do ribeirão...

Águas escuras dos rios
Que levam
A fertilidade ao sertão
Águas que banham aldeias
E matam a sede da população...

Águas que caem das pedras
No véu das cascatas
Ronco de trovão
E depois dormem tranqüilas
No leito dos lagos
No leito dos lagos...

Água dos igarapés
Onde lara, a mãe d'água
É misteriosa canção
Água que o sol evapora
Pro céu vai embora
Virar nuvens de algodão...

Gotas de água da chuva
Alegre arco-íris
Sobre a plantação
Gotas de água da chuva
Tão tristes, são lágrimas
Na inundação...

Águas que movem moinhos
São as mesmas águas
Que encharcam o chão
E sempre voltam humildes
Pro fundo da terra
Pro fundo da terra...

Terra! Planeta Água
Terra! Planeta Água
Terra! Planeta Água...

Água que nasce na fonte
Serena do mundo
E que abre um
Profundo grotão
Água que faz inocente
Riacho e deságua
Na corrente do ribeirão...

Águas escuras dos rios
Que levam a fertilidade ao sertão
Águas que banham aldeias
E matam a sede da população...

Águas que movem moinhos
São as mesmas águas
Que encharcam o chão
E sempre voltam humildes
Pro fundo da terra
Pro fundo da terra...

Terra! Planeta Água
Terra! Planeta Água
Terra! Planeta Água..

Letra da música: Planeta Água
Guilherme Arantes

RESUMO

A indústria têxtil gera grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica, forte coloração e toxicidade. Neste trabalho, estuda-se o tratamento de solução aquosa contendo o corante Solophenyl Yellow Arle 154% por meio dos processos O_3 - H_2O_2 /UV e foto-Fenton, avaliando-se as repostas: remoção de cor em 5 minutos, remoção de cor em 60 minutos, taxa máxima de remoção de cor e remoção de COT em 60 minutos. Os experimentos foram realizados em semi-batelada com circulação usando um reator fotoquímico com campo de radiação anular coaxial, constituído de corpo cilíndrico em aço com refletor interno de alumínio para 12 lâmpadas fixadas simetricamente na superfície refletora e um tubo reator em quartzo de 0,7 L, posicionados verticalmente no eixo do refletor. Para o processo O_3 - H_2O_2 /UV foram utilizadas lâmpadas Phillips TUV (36 W, 254 nm). A corrente gasosa contendo O_3 foi introduzida no reator por meio de um difusor. Para o processo foto-Fenton foram utilizadas lâmpadas Sylvania (12 W cada, 300 – 400 nm) e concentração de Fe(II) de 0,25 mmol/L. Em ambos os processos, solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada durante os 30 minutos iniciais de tratamento. As amostras foram analisadas por medidas de carbono orgânico total (COT) e remoção de cor (absorbância medida em 405 nm em espectrofotômetro UV-visível). Em ambos os processos utilizou-se o planejamento experimental Doehlert, definindo os valores mínimo e máximo para cada variável adotada. No caso do processo O_3 - H_2O_2 /UV (ETAPA I), foram estudados os efeitos da potência elétrica total das lâmpadas (144 – 432 W), concentração de H_2O_2 (5 – 30 mmol/L), concentração inicial de corante (20 – 100 mg/L), concentração de ozônio (10 – 40 mg/L) e pH (3 – 10). No processo foto-Fenton (ETAPA II), estudaram-se os efeitos da potência (160 – 480 W), concentração de H_2O_2 (5 – 30 mmol/L) e concentração inicial de corante (20 – 100 mg/L). Os resultados da ETAPA I indicaram que o aumento da concentração do corante, em meio ácido, aumenta a remoção de cor em 5 e 60 minutos, sugerindo a eficiência da ação via ozônio molecular sob o grupo cromóforo do corante. Os melhores resultados apresentaram remoção acima de 95% em 5 e 60 minutos de tratamento. Entretanto, para a remoção de COT em 60 minutos o processo não foi eficiente, apresentando resultado máximo de 35,6%. Na ETAPA II

obtiveram-se resultados menos satisfatórios para remoção de cor se comparados aos da ETAPA I (56,1% em 5 minutos e 78% em 60 minutos de tratamento), mas melhores em relação à remoção de COT em 60 minutos atingindo 45,1% de remoção. As maiores taxas de remoção de cor foram observadas nos 5 primeiros minutos de tratamento para todos os experimentos. Experimentos complementares realizados em uma terceira etapa (ETAPA III) mostraram que a aplicação do processo O_3 seguido do processo foto-Fenton permitiu resultados satisfatórios tanto para remoção de cor (97,2%), quanto para remoção de COT (69,5%). O estudo da ação do processo O_3 em modo contínuo e a avaliação econômica preliminar do processo integrado O_3 - foto-Fenton sugerem o potencial de aplicação do tratamento integrado a indústrias têxteis.

Palavras - Chave: Corantes têxteis. Corantes azo. Corantes Diretos. Efluentes Indústria têxtil. Processos Oxidativos Avançados. POAs. Ozônio. O_3 - H_2O_2 /UV. Foto-Fenton. Remoção de cor. Descoloração. Carbono Orgânico Total.

ABSTRACT

The textile industry generates large volumes of wastewater with high organic load, strong coloration and toxicity. In this work, the treatment of an aqueous solution containing the dye Solophenyl Yellow Arle 154% was studied by the O_3 - H_2O_2 /UV and photo-Fenton processes, in order to evaluate the responses color removal after 5 minutes; color removal after 60 minutes; maximum rate of color removal; and TOC removal after 60 minutes. The experiments were carried out in the semi-batch mode with circulation using a photochemical reactor with annular coaxial radiation field, consisting of a cylindrical stainless steel support with an aluminum internal reflector with 12 lamps fixed symmetrically in the internal reflecting surface, and a quartz tube reactor of 0.7 L, positioned vertically along the axis of the reflector. For the O_3 - H_2O_2 /UV process, Phillips TUV lamps (36 W, 254 nm) were used; the gas stream containing zone was introduced into the reactor through a diffuser. For the photo-Fenton process, Sylvania lamps (12 W each, 300 - 400 nm) and a concentration of Fe (II) of 0.25 mmol/L were used. In both cases, the hydrogen peroxide solution was added in the first 30 minutes of treatment. The samples were analyzed by the measurement of total organic carbon (TOC) and color removal (absorbance measured at 405 nm in a UV-visible spectrophotometer). In both cases the Doehlert experimental design was used, defining the minimum and maximum values of each variable adopted. In the case of O_3 - H_2O_2 /UV process (PHASE I), the effects of the total electric power of the lamps (144 - 432 W), H_2O_2 concentration (5 - 30 mmol/L), initial dye concentration (20 - 100 mg/L), ozone concentration (10 - 40 mg/L), and pH (3 - 10) were studied. For the photo-Fenton process, the studied variables were: total electric power of the lamps (160 - 480 W), H_2O_2 concentration (5 - 30 mmol/L), and initial dye concentration (20 - 100 mg/L). The results of PHASE I indicated that the increase of dye concentration in acidic conditions increases color removal after 5 and 60 minutes, thus suggesting the efficiency of molecular ozone action upon the chromophore group of the dye. The best results showed color removal above 95% after 5 and 60 minutes of treatment. However, for the TOC removal the process was not efficient, with maximum removal after 60 minutes of only 35.6%. In PHASE II less satisfactory results for color removal were obtained in comparison with PHASE I

(56.1% after 5 minutes and 78% after 60 minutes of treatment), but with higher TOC removal after 60 minutes, achieving over 45.1%. The highest color removal rates were observed within the first 5 minutes of treatment for all runs. Additional experiments carried out in PHASE III showed that the oxidation by O_3 followed by the photo-Fenton process enabled to achieve suitable results for both color (97.2%) and TOC removals (69.5%). The study of the O_3 process in the continuous mode and a preliminary economic evaluation suggests a high potential for the use of the integrated O_3 -photo-Fenton process in textile industries.

Key-words: Textile Dyes. Azo Dyes. Direct Dyes. Dyehouse wastewater. Advanced Oxidation Processes. AOPs. Ozone. O_3 - H_2O_2 /UV. Photo-Fenton. Color removal. Total Organic Carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura molecular do corante utilizado neste estudo (CI Direct Yellow 106).....	24
Figura 2. Espectro de absorção UV-Visível do corante (concentração: 20 mg/L).	24
Figura 3. Reações com radicais hidroxila com substrato orgânico M, em presença de bicarbonato seguindo para diversos produtos oxidados Mi^{ox} . O índice “i” difere as moléculas produzidas e o sinal de interrogação indica a complexidade dos intermediários tetróxidos e outras vias competitivas de decomposição (OPPENLANDER, 2003 - Modificado)	27
Figura 4. Princípio do gerador de ozônio (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000)...	29
Figura 5. Solubilidade do ozônio em meio aquoso em relação à temperatura em diferentes pH (BATTINO, 1992).	31
Figura 6. Espécies reativas derivadas do oxigênio molecular nos POAs (OPPENLÄNDER, 2003 - adaptado).....	34
Figura 7. Espectros de absorção UV em solução aquosa e em fase gasosa: (a) O_3 ; (b) H_2O_2 . (OPPENLÄNDER, 2002).....	36
Figura 8. Espectro de absorção das espécies de ferro em solução aquosa.	42
Figura 9 Comportamento das espécies de complexos de Fe^{3+}/Fe^{2+} em solução aquosa em função do pH (GONZALEZ; BRAUN, 1995).	43
Figura 10. Fotografia do equipamento piloto com o detalhe do interior do reator multilâmpadas.	45
Figura 11. (a) Gerador de ozônio (Multivácuo, modelo MVM-D). (b) Bomba peristáltica (AWM – 5900 – AX – D Provitec).....	46
Figura 12. Espectro de emissão das lâmpadas (Philips, modelo TUV) (linha contínua), medido com o espectrorradiômetro Luzchem Research (modelo SPR-02), e espectro de transmissão da parede do tubo reator em quartzo (linha pontilhada), medido com espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50).	47
Figura 13. Esquema do reator fotoquímico multilâmpadas – Etapa I.....	48
Figura 14. Espectro de emissão nominal típico da lâmpada fluorescente de luz negra Sylvania T-12 (linha contínua) medido com o espectrorradiômetro Luzchem Research (modelo SPR-02), e espectro de transmissão da parede do tubo reator em	

quartzo (linha pontilhada), medido com espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50).	49
.....	49
Figura 15. Esquema do reator fotoquímico multilâmpadas – Etapa II.	49
Figura 16. (a) Sistema de medida de variáveis de processo multiparamétrico (WTW, IQ 184 XT): caixa de comando com painel e sensores inseridos no tanque à esquerda. (b) Detalhe dos sensor IQ utilizado.	50
Figura 17. (a) Indicador digital multi-canais (Hach Ultra Analytics, modelo Orbisphere 510). (b) Sensor eletroquímico de ozônio de alta-sensibilidade (Hach Ultra Analytics, modelo EC série 313) (c) Detalhe da câmara de fluxo (Hach Ultra Analytics, modelo 32001) para inserção do sensor de ozônio modelo EC série 313.	50
Figura 18. pH-metro modelo Tec-3MP da Tecnal utilizado no monitoramento do pH e da temperatura da solução dos experimentos da ETAPA II.	51
Figura 19 – Esquema equipamento modo contínuo para o processo oxidação O_3 ...	53
Figura 20 – Razão absorvância/absorvância inicial em 405 nm (em preto) e variação de pH (em branco) ao longo do tempo de reação. (a) Experimentos 3 e 4. (b) Experimentos 10 e 11. 3: $[O_3]=40$ mg/L; $pH_0=10$; não irradiado; experimento 4: $[O_3]=40$ mg/L; $pH_0=3$; não irradiado; experimento 11: $[O_3]=20$ mg/L; $pH_0=3$; 12 lâmpadas/432 W; experimento 13: $[O_3]=20$ mg/L; $pH_0=10$, 12 lâmpadas/432 W.	60
Figura 21 – Comparação da variação do ozônio ao longo do experimento. (a) Experimentos 3 e 4. (b) Experimentos 11 e 13. Observar que os valores de escala dos dois gráficos diferem.	60
Figura 22 – Resultados de COT (em branco) e absorvância em 405 nm (em preto) observados ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA I. (Conclusão)	66
Figura 23 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor após 5 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).	68
Figura 24 – Diagrama de Pareto para remoção percentual de cor em 5 minutos de tratamento ($t_{v=9, \alpha=0,025} = 2,262$).	69
Figura 25 – (a) Efeitos das variáveis X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH), considerando-se as demais variáveis em seus valores médios. (b) Superfície de resposta e isolinhas de remoção de cor após 5 minutos de tratamento, analisada para valores máximos de X_2 [H_2O_2] e de X_3 [Corante] e valor médio para X_1 (Potência).	70

Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção porcentual de cor após 60 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).....	72
Figura 27 – Diagrama de Pareto para remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento ($t_{v=9}$, $\alpha=0,025 = 2,262$).....	73
Figura 28 – (a) Gráficos de interação X_2 ($[H_2O_2]$) e X_4 ($[O_3]$), tomando-se valores médios experimentais. (b) Superfície de resposta para X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) e para X_2 ($[H_2O_2]$) e X_4 ($[O_3]$), tomando-se valores intermediários para as demais variáveis. ..	75
Figura 29 – Comparação entre valores experimentais e calculados para a taxa máxima de remoção de cor. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.	77
Figura 30– Diagrama de Pareto para taxa máxima de remoção de cor.	78
Figura 31 – Gráfico das interações de X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) para resposta taxa máxima de remoção de cor.	79
Figura 32 –Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de COT após 60 minutos de tratamento. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.....	80
Figura 33 – Diagrama de Pareto para remoção porcentual de COT após 60 minutos.	81
Figura 34 – Gráfico das interações entre X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) para remoção de COT em 60 minutos.....	82
Figura 35 – Valores de COT (em branco) e absorbância em 405 nm (em preto) para o experimento PM1 _{exp} (Diluição 1:1).....	84
Figura 36 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA II – foto Fenton. (Conclusão).....	87
Figura 37 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).	89
Figura 38 – Diagrama de Pareto para remoção de cor em 5 minutos de tratamento ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ($[Corante]$).	90

Figura 39 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).	91
Figura 40 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor em 60 minutos de tratamento para remoção de cor em 60 minutos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.	92
Figura 41 – Diagrama de Pareto para resposta remoção de cor em 60 minutos ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).	93
Figura 42 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]) para resposta remoção cor em 60 minutos (Conclusão).	95
Figura 43 – Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de cor. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).	96
Figura 44 – Diagrama de Pareto dos efeitos calculados para as variáveis independentes para taxa máxima de remoção de cor ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).	97
Figura 45 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção de COT em 60 minutos de reação. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).	98
Figura 46 – Resultados de remoção de COT para os experimentos do ponto médio experimental, juntamente com a projeção do resultado do experimento 1a para 60 minutos de reação.	98
Figura 47 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção de COT em 60 minutos de reação. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.	99
Figura 48 – Diagrama de Pareto dos efeitos calculados para as variáveis independentes para remoção de COT em 60 minutos ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).	100
Figura 49 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência) e X_2 ($[H_2O_2]$) para remoção de COT em 60 minutos de tratamento, tomando-se valores médios experimentais. (b) Superfície de resposta para X_1 (Potência) e X_2 ($[H_2O_2]$), tomando-se valores intermediários para as demais variáveis.	101
Figura 50 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) ao longo do tempo de realização do experimento PM2 _{exp} (Diluição 1:3).	103

Figura 51 – Resultados de absorvância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) para o experimento integrado O_3 – foto-Fenton. A linha pontilhada separa os momentos de ação de cada tratamento, sendo os 15 primeiros minutos correspondentes ao tratamento com O_3 somente e após estes 15 minutos o tratamento pelo processo foto-Fenton (Diluição 1:3).....	105
Figura 52 – Resultados de absorvância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) para o experimento O_3 contínuo (Diluição 1:3). Vazões de entrada e saída iguais a 42 mL/min.....	106
Figura 53 – Espectro de absorção de amostras coletadas em diferentes tempos do experimento O_3 (legenda) (Diluição 1:3).	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição da água no Planeta (USGS, 2009).	19
Tabela 2 – Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes.	23
Tabela 3 - Potencial padrão de redução de algumas espécies químicas.....	25
Tabela 4 - Principais POA, em função da irradiação, ou presença de catalisadores.	26
Tabela 5a - Domínio experimental Etapa I.	55
Tabela 6a - Domínio experimental Etapa II.	56
Tabela 7 – Resultados dos experimentos preliminares à Etapa I.....	58
Tabela 8 – Resultados dos experimentos da ETAPA I.....	61
Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.	69
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.	73
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de cor, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.....	78
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual de COT após 60 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.	81
Tabela 13 – Condição experimental para Y_1 (remoção de cor em 5 minutos), Y_2 (remoção de cor em 60 minutos), Y_3 (taxa máxima de remoção de cor) e Y_4 (remoção de COT em 60 minutos).	83
Tabela 14 – Resultados dos experimentos da ETAPA II.....	84
Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual cor em 5 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.	90
Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para remoção de cor em 60 minutos, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.....	93

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) para taxa máxima de remoção de cor, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.....	96
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para remoção de COT em 60 minutos, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.....	100
Tabela 19 – Condição experimental para Y_1 (remoção de cor em 5 minutos), Y_2 (remoção de cor em 60 minutos), Y_3 (taxa máxima de remoção de cor) e Y_4 (remoção de COT em 60 minutos).....	102
Tabela 20 – Comparação das condições experimentais e dos resultados dos experimentos 1c, 8 e PM2 _{exp.}	104
Tabela 21 – Condições experimentais do processo integrado de oxidação por O ₃ /foto-Fenton.....	104
Tabela 22 – Condições experimentais do experimento O ₃ contínuo.....	105
Tabela 23 – Avaliação preliminar de custos para o tratamento integrado de oxidação por ozônio (5 minutos) e foto-Fenton (60 minutos).....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CESQ	Centro de Engenharia de Sistemas Químicos	-
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente	-
COT	Carbono Orgânico Total dissolvido	(mgC/L)
DQO	Demanda Química de Oxigênio	(mg/L)
ETE	Estação de Tratamento de esgotos	-
IC	Carbono Inorgânico	(mgC/L)
NDIR	Sensor de infravermelho não dispersivo	-
POA	Processo Oxidativo Avançado	-
Sabesp	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo	-
TC	Carbono Total	(mgC/L)
USGS	United States Geological Survey	-
UV	Ultra-violeta	-
Vis	Visível	-

LISTA DE SÍMBOLOS

Abs_t	Absorbância no tempo t	(u.a.)
b	Parâmetro (mínimos quadrados)	-
D	Coeficiente de difusão	(m ² /s)
E°	Potencial EPH	(V)
h	Constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34}$)	(m ² kg/s)
k_i	Constante cinética da reação i	-
K_La	Coeficiente de transferência da massa	(1/s)
I_o	Emitência da lâmpada	(W/m ²)
M	Substrato orgânico	-
M_i^{ox}	Substrato orgânico oxidado	-
P	Potência elétrica	(W)
Si	Comportamento das bolhas quanto	-
t	Tempo	(minutos)
U_i	Valor real da variável independente i	(cf. variável)
v_s	Velocidade superficial do gás	(m/s)
X_i	Valor codificado da variável independente i	-
Y_i	Valor real da variável dependente (resposta) i	(cf. variável)
ε	Coeficiente de absorção molar à coalescência	(L/(mol.cm))
$\Phi_{AC,\lambda}$	Rendimento quântico	(1/espécie fótons)
λ	Comprimento de onda	(nm)
ν	Viscosidade cinemática	(Kg/(m. s))
ρ	Densidade	(g/cm)
σ	Tensão superficial	(N/m)
υ	Frequência	(Hz)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Motivação	19
1.2	Justificativa	21
1.3	Objetivos.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	As características dos corantes têxteis.....	23
2.2	A indústria têxtil e o meio ambiente	24
2.3	Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)	25
2.3.1	Fotólise Direta	27
2.3.2	Oxidação por ozônio (O_3).....	29
2.3.3	Oxidação por O_3 /UV.....	35
2.3.4	Oxidação por H_2O_2 /UV.....	37
2.3.5	Oxidação por $O_3 - H_2O_2$ /UV.....	40
2.3.6	Reação Foto-Fenton	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Equipamentos.....	45
3.2	Condições experimentais da ETAPA I (processo $O_3 - H_2O_2$ /UV)	46
3.3	Condições experimentais da ETAPA II (Foto-Fenton)	48
3.4	Monitoramento.....	49
3.5	Procedimento Experimental - ETAPAS I e II	51
3.6	Procedimento Experimental - ETAPA III.....	52
3.6.1	Experimento integrado $O_3 -$ foto-Fenton.....	52
3.6.2	Experimento contínuo O_3	52
3.7	Procedimentos de tratamento e análises das amostras	53
3.8	Planejamento Experimental.....	54
3.9	Planejamento experimental Etapa I.....	54
3.10	Planejamento experimental Etapa II.....	56
3.11	Planejamento experimental Etapa III	56

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Variáveis resposta estudadas.....	57
4.2	Resultados preliminares à ETAPA I.....	57
4.3	Resultados ETAPA I.....	61
4.3.1	Variável dependente: remoção de cor em 5 minutos	67
4.3.2	Variável dependente: remoção de cor em 60 minutos	71
4.3.3	Variável dependente: taxa máxima de remoção de cor	76
4.3.4	Variável dependente: remoção de COT em 60 minutos	79
4.3.5	Avaliação do ponto máximo calculado	83
4.4	Resultados ETAPA II.....	84
4.4.1	Variável dependente: remoção de cor em 5 minutos	88
4.4.2	Variável dependente: remoção de cor em 60 minutos	92
4.4.3	Variável dependente: taxa máxima de remoção de cor	95
4.4.4	Variável dependente: remoção de COT em 60 minutos	97
4.4.5	Avaliação do ponto máximo calculado	102
4.5	Resultados ETAPA III	103
4.5.1	Integração dos experimentos O ₃ e Foto-Fenton	103
4.5.2	Processo de oxidação por O ₃ em modo contínuo	105
4.5.3	Avaliação econômica	107
5	CONCLUSÃO	109
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A água é o bem mais precioso do Planeta, é um bem vital a todos os seres vivos, sendo sua disponibilidade um dos fatores que moldam os ecossistemas da Terra. O Planeta Terra possui 75% de sua superfície coberta por água, 97% da qual se encontra nos rios e oceanos, 2% nas geleiras inacessíveis e apenas 1% é a parcela de água doce disponível, sendo que somente 1% desta parcela encontra-se em águas superficiais. A Tabela 1 apresenta a distribuição da água no Planeta.

Tabela 1 - Distribuição da água no Planeta (USGS, 2009).

Localização	Volume (km ³)	Água total (%)	Água doce (%)
Oceanos	1.338.000.000	-	96,5
Capotas polares, Glaciais e Gelo permanente	24.064.000	68,7	1,74
Água Subterrânea	23.400.000	-	1,7
Doce	10.530.000	30,1	0,76
Salgada	12.870.000	-	0,94
Solução do solo	16.500	0,05	0,001
Permafrost	300.000	0,86	0,022
Lagos	176.400	-	0,013
Doces	91.000	0,26	0,007
Salgados	85.400	-	0,006
Atmosfera	12.900	0,04	0,001
Pântanos / Várzeas	11.470	0,03	0,0008
Rios	2.120	0,006	0,0002
Água biológica	1.120	0,003	0,0001
Total	1.386.000.000	-	100

Entretanto, a oferta da água está diretamente ligada à sua qualidade e ao fim para o qual se pretende utilizá-la: não basta apenas a quantidade, a água deve possuir condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos (Braga et al., 2002). A Constituição Federal do Brasil, em seu Artigo 225, dispõe:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

A humanidade, aos poucos, tem tomado consciência da importância da preservação da água. Além da pequena oferta natural da água, a poluição causada pela má destinação dos resíduos sólidos, pela emissão de efluentes industriais sem

tratamento, pela falta de saneamento, indiretamente pelas emissões de poluentes na atmosfera, pelo desmatamento, pelo uso irracional etc. vem causando a diminuição da sua qualidade, ao passo que a demanda pela água está cada vez maior (LEITE, 2000; CETESB, 2008).

A água deixou de ser considerado um bem abundante. Tal fato já está presente na redação da Lei 9433/1997 - Política Nacional de Recursos Hídricos. Os objetivos da dessa Política de Recursos Hídricos são estipulados em seu Artigo 2º:

I - Assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos;

II - A utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável;

III - A prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

A Lei 9433/1997 também estabelece diretrizes para a cobrança pelos recursos hídricos de acordo com a finalidade e quantidade de água a ser utilizada. Desse modo, reconhece a água como bem econômico ao dar ao usuário uma indicação de seu real valor; objetivando incentivar a racionalização do seu uso e obter recursos financeiros para o financiamento dos programas e intervenções contemplados nos planos de recursos hídricos. O estado de São Paulo possui, além da sua Política Estadual de Recursos Hídricos (Lei 7663/1991), a Lei nº 12183 de 29 de dezembro de 2005 que dispõem sobre a Cobrança pela utilização dos recursos hídricos no Estado.

Assim, as empresas têm sido cobradas quanto à internalização de seus efeitos sobre o meio ambiente, tanto pelos órgãos ambientais fiscalizadores, quanto de seus próprios consumidores, cada vez mais exigentes por produtos ecossustentáveis. Isto tem forçado as indústrias a buscarem novos processos de minimização de utilização de insumos e produção de menos resíduos, dando a eles tratamento adequado (KUNZ; ZAMORA, 2002). Uma das atividades que se enquadram como potencialmente poluidoras pela resolução CONAMA 237/97 é a indústria têxtil, por gerar grandes quantidades de efluentes coloridos, de composição diversificada e ricos em matéria orgânica, graças às variações dos componentes dentro de seus processos produtivos (MELO, 2005). Um dos maiores problemas encontrados por essas empresas é a descoloração de seus efluentes, não

conseguida de maneira eficiente pelos tratamentos convencionais. Dessa forma, tem-se buscado a aplicação dos processos oxidativos avançados (POAs) ao tratamento desse tipo de efluente, a exemplo do ozônio e da reação foto-Fenton (PARSONS, 2004; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Esses processos baseiam-se na ação de agentes oxidantes altamente reativos, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que reagem com moléculas orgânicas, quebrando-as em compostos mais simples, como o CO_2 e H_2O (OPPENLÄNDER, 2003).

1.2 Justificativa

Os efluentes têxteis apresentam grande dificuldade quanto à descoloração e, além disso, são caracterizados por possuírem alta carga orgânica e toxicidade, que pode variar com o tipo de corante utilizado para o processo industrial. O grupo de pesquisa do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos (CESQ) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo vem aplicando os POAs à degradação de diversos tipos de poluentes. Pela boa resposta que se tem obtido com a aplicação desse tipo de tratamento, decidiu-se pelo estudo da degradação do corante Solophenyl Yellow Arle 154% (CI¹ Direct Yellow 106) através de dois POAs fotoquímicos: $\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton. O primeiro tratamento é uma combinação dos tratamentos com O_3 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, existindo trabalhos em que esses processos são abordados de forma separada, havendo poucas referências quanto ao processo conjunto. Dessa forma, buscou-se explorar esse processo, a fim de obter uma melhor resposta quanto à descoloração e remoção de matéria orgânica da solução do corante. O processo foto-Fenton, por sua vez, também vem se apresentando bastante eficaz quanto à descoloração e na remoção de carga orgânica, embora sua aplicação a casos reais seja muito menos disseminada.

¹ Color Index (CI): nomenclatura internacional para identificação de cores.

1.3 Objetivos

Com este trabalho, procurou-se estudar os POAs como forma de tratamento de águas contaminadas com corante têxtil. A partir do estudo dos efeitos das diversas variáveis de processo, avalia-se a remoção de dois parâmetros principais: cor e concentração de carbono orgânico total dissolvido (COT). Os objetivos específicos são:

- Estudar a degradação de um corante têxtil em solução aquosa por meio dos processos: $O_3-H_2O_2/UV$ e foto-Fenton em batelada;
- Estudar os processos em modo contínuo, com base nos resultados observados nos experimentos em modo batelada;
- Realizar a avaliação econômica preliminar dos processos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As características dos corantes têxteis

Os corantes são geralmente constituídos de moléculas pequenas, que possuem dois grupos principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação do corante à fibra (KUNZ; ZAMORA, 2002; PARSONS, 2004). Podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular e com a forma de coloração da fibra, também chamada de substrato têxtil. Quanto à forma de fixação, os corantes podem ser classificados nos principais grupos seguintes: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba (ou corantes vat), de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes.

Tipo de corante	Característica	Tipo de fixação e fibras de aplicação	Estimativa de perda em efluentes (%)
Ácido	Aniônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	5-20
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solubilidade*, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	2-10
Diretos	Aniônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, algodão e viscose	5-30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel*	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0-5
Dispersos	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel*, bem resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose	0-10
Reativos	Aniônico, altamente solúvel*, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes, algodão, viscose, lã	10-50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	10-40
Vat ou à Cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	5-20
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	2-3

* Solubilidade em água.

¹ Precipitação *in situ*: Por serem insolúveis, esses corantes necessitam de adição de compostos como o ditonito de sódio em solução alcalina, que os transforma em um composto solúvel, que, posteriormente, com o contato com o ar, retornam à sua forma original (GARATINI; ZANONI, 2000). Fonte: BUCKLEY, 1992 apud PARSONS, 2004.

O Solophenyl Yellow Arle 154% (CI: Direct Yellow 106 – CAS: 12222-60-5) é um corante direto monoazo com fórmula molecular ($C_{48}H_{26}N_8Na_6O_{18}S_6$) e estrutura molecular ilustrada na Figura 1. A banda principal de absorção está em 405 nm (faixa do amarelo) (Figura 2). Como apresentado na Tabela 2, o corante direto se caracteriza por ser um composto solúvel em água (pH da solução aquosa 100 mg/L igual a 9) e capaz de tingir fibras de celulose, como o algodão, a viscose etc., através das ligações de van der Waals. Essa classe é constituída principalmente por corantes que contêm um ou mais grupos azo ($-N=N-$) (GARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 1. Estrutura molecular do corante utilizado neste estudo (CI Direct Yellow 106).

Figura 2. Espectro de absorção UV-Visível do corante (concentração: 20 mg/L).

2.2 A indústria têxtil e o meio ambiente

A indústria têxtil gera efluentes com grande potencial de poluição devido ao elevado consumo de corantes e aditivos, podendo ser carcinogênicos ou mutagênicos (KUNZ; ZAMORA, 2002). Os efluentes têxteis são altamente coloridos devido aos corantes não aderirem às fibras do tecido nas operações de acabamento (SLOKAR; MARECHAL, 1997). A eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado: estima-se que entre 10-20% da carga de corantes seja perdida nos resíduos de tingimento. Graças à fácil detecção visual, mesmo a baixas concentrações (1 mg/L), a emissão de efluentes têxteis sem tratamento, mesmo em

pequenas quantidades, já pode alterar o aspecto visual do corpo hídrico receptor, trazendo além do problema estético da cor, danos à atividade fotossintética de plantas aquáticas, comprometendo todo o equilíbrio do ecossistema (GUARATINI; ZANONI, 2000; NUÑEZ; GARCIA-HORTAL; TORRADES, 2006).

Atualmente, 60 a 70% dos corantes em uso são do tipo azo, caracterizados por serem resistentes à biodegradação aeróbia, com exceção de poucos corantes de estrutura simples. Sua natureza persistente no meio ambiente é atribuída aos grupos sulfonados e ligações azo ($-N=N-$), geralmente considerados xenobióticos, ou seja, são substâncias que são estranhas aos organismos vivos e aos sistemas biológicos (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

2.3 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são tratamentos químicos que podem ser empregados para remoção de toxicidade, purificação ou remediação, desinfecção, controle de odor e tratamento de efluentes. Assim, o objetivo maior dos POAs é atender aos padrões de emissões de efluentes aquosos definidos pelas regulamentações governamentais (OPPENLÄNDER, 2003). Esses processos se baseiam na oxidação da maioria dos contaminantes orgânicos a CO_2 , água e íons inorgânicos, por meio de reações em que estão envolvidas espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet OH$) (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Cada espécie possui seu potencial de redução, como apresentado na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3 - Potencial padrão de redução de algumas espécies químicas.

Espécie	Potencial EPH (E^0) (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira; Jardim, 2004 (adaptado)

Os processos oxidativos avançados podem ser ou não irradiados. Além disso, são classificados por possuírem uma única fase (homogêneos) ou mais fases, geralmente sólidas e gasosas (heterogêneos). A Tabela 4 apresenta os principais POAs (TEIXEIRA; JARDIM, 2004 e KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Tabela 4 - Principais POA, em função da irradiação, ou presença de catalisadores.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação	H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton
	Sem irradiação	Fenton
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação	O ₃ /UV
		TiO ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
		TiO ₂ /O ₃ /UV
	Sem irradiação	H ₂ O ₂ -O ₃ /UV
		Eletro-Fenton H ₂ O ₂ /O ₃

Os POAs possuem como vantagem pouca especificidade quanto aos poluentes tratados, além de permitirem (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; DEZOTTI, 2003):

- Mineralização do poluente, não somente a transferência de fase;
- Boa aplicação a compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis;
- Possibilidade de utilização com outros processos (pré- e pós-tratamento);
- Forte poder oxidante, com constantes cinéticas elevadas (10^6 - 10^9 L/(mol.s), ANDREOZZI et al., 1999);
- Dependendo do POA utilizado, não há necessidade de pós-tratamento ou disposição final.

Os POAs possuem um mecanismo geralmente aceito para a ação dos radicais hidroxila. Essas reações, muitas vezes aliadas à foto-iniciação, conduzem a uma complexa mistura de subprodutos, como mostrado na Figura 3. Os radicais M[•], que são formados pelo ataque dos radicais [•]OH às moléculas do substrato M, reagem imediatamente segundo uma reação bimolecular com oxigênio dissolvido, produzindo radicais peroxila. Esses radicais M-O-O[•] se transformam a partir de diversos rearranjos moleculares e/ou por reações de eliminação até formarem produtos finais de oxidação M_i^{ox}, que irão competir com os [•]OH na reação com o substrato M. Além disso, radicais carbonato e bicarbonato podem introduzir reações de oxidação seletivas para o ciclo de degradação.

Figura 3. Reações com radicais hidroxila com substrato orgânico M, em presença de bicarbonato seguindo para diversos produtos oxidados M_i^{ox} . O índice “i” difere as moléculas produzidas e o sinal de interrogação indica a complexidade dos intermediários tetróxidos e outras vias competitivas de decomposição (OPPENLANDER, 2003 - Modificado)

Os POAs, mais especificamente o ozônio, têm sido aplicados na descoloração de diferentes classes de efluentes têxteis há aproximadamente 20 anos (BESZEDITS, 1980 apud PARSONS, 2004; GOULD; GROFF, 1987 apud PARSONS, 2004). Com a elaboração da legislação na Alemanha, determinando os padrões de cor para lançamento de efluentes de tinturaria e indústrias têxteis, as pesquisas utilizando o ozônio em remoção de cor ganharam ainda mais impulso na década de 1990 (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Os POAs aplicados aos corantes têxteis e em efluentes de tinturarias também foram considerados como alternativas para tratamento e reúso desse tipo de efluente (BUCKLEY, 1992 apud PARSONS, 2004). Além disso, o ozônio também foi aplicado a efluentes têxteis para minimizar toxicidade e torná-los biodegradáveis (LAW et al., 1996). A degradação de corantes têxteis com processo Fenton foi reportado inicialmente em 1991, com a publicação do trabalho de Kuo (1991), tratando misturas de diferentes tipos de corantes (ácidos, básicos, diretos, dispersos e reativos) (PARSONS, 2004).

2.3.1 Fotólise Direta

A radiação UV-Visível tem encontrado muitas aplicações na desinfecção e tratamento de água e ar contaminados. Na maioria das vezes tem sua ação potencializada pela ação de oxidantes auxiliares ou fotocatalisadores, aumentando a eficiência na remoção de toxicidade, purificação ou remediação, incluindo remoção

de odor e cor. A faixa do espectro trabalhado nos POAs engloba a faixa da luz visível, radiações de comprimento de onda (λ) entre 380 nm e 780 nm e a radiação UV, que é dividida em UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 380 nm) (OPPENLÄNDER, 2003).

A radiação pode agir com o substrato orgânico, podendo resultar em diversas reações, a partir da absorção direta de fótons. Entretanto, essa absorção depende da estrutura molecular das substâncias em solução e suas interações com o solvente. As moléculas contendo carbono, nitrogênio e oxigênio, que possuem duplas ligações ou duplas ligações conjugadas, absorvem radiação UV. Geralmente não ocorre a mineralização completa do poluente (PARSONS, 2004). A taxa de foto-oxidação varia de acordo com a transmitância do meio à radiação, com a taxa de fótons no comprimento de onda de excitação e com a concentração de oxigênio molecular dissolvido no meio (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Outra possibilidade é o emprego da fotólise da água na geração de $\bullet\text{OH}$, para oxidação da molécula orgânica. A homólise da molécula de água por irradiação UV (172 nm, $\epsilon = 10 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) permite a geração de átomos de hidrogênio e radicais hidroxila. Além disso, pequenas quantidades de elétrons em meio aquoso (e^-_{aq}) reagem instantaneamente com moléculas de oxigênio dissolvidas, formando anions superóxido radical ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e os átomos de hidrogênio que são formados pela fotólise da água se transforma imediatamente em radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\bullet}$), através da rápida reação com o oxigênio dissolvido na solução (OPPENLÄNDER, 2003).

A aplicação da fotólise a soluções de corantes foi estudada por Galindo e Kalt (1998), os quais estudaram a aplicação da fotólise direta por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio UV (15 W – 253,7 nm) em solução contendo o azo corante CI 15510 à concentração inicial de $5,7 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ e banda de absorção em 483 nm, durante 120 minutos de reação. Por outro lado, efeitos positivos quanto à descoloração e mineralização da solução contendo o corante azo Reactive Red 45 (Concentração inicial 80 mg/L, banda de absorção em 520 nm) foram verificados por Peternel, Koprnavac e Kusic (2006). Nesse estudo, os autores obtiveram 30% de descoloração e aproximadamente 9% de remoção de COT, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio (125 W – 254 nm), ao final de 60 minutos de reação. Os mesmos resultados foram obtidos por HSING et al. (2007), que avaliaram, entre outros processos, a descoloração e a mineralização do azo corante Acid Orange 6

(Concentração 200 mg/L, banda de absorção em 490 nm) com irradiação por meio de lâmpada de vapor de mercúrio (30 W - 254 nm). Os resultados mostraram que apenas a ação da irradiação sobre esse corante não apresentou nenhum efeito após 60 minutos de reação, tanto para descoloração, quanto para remoção de COT.

A partir dos resultados obtidos pelos autores citados, nota-se que a fotólise direta não apresentou grandes efeitos tanto na remoção de cor, quanto de matéria orgânica, sendo necessária a adição de oxidantes para melhorar a degradação dos corantes. Isto ocorre porque, como lembrado por Parsons (2004), soluções aquosas contendo substâncias com diversos grupos cromóforos absorvem radiação UV fortemente, porém nem sempre sofrendo apreciavelmente reações de fotodegradação, o que torna a fotólise direta por UV não economicamente viável, abrindo a possibilidade de serem tratadas por outros POAs.

2.3.2 Oxidação por ozônio (O₃)

2.3.2.1 Processo de geração de ozônio

Os dois métodos mais freqüentes para a geração artificial de ozônio são (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000):

DESCARGA ELÉTRICA:

São os mais conhecidos e se baseiam na ionização do oxigênio molecular pela aplicação de uma descarga elétrica de alta voltagem (efeito corona), sendo o ar ou oxigênio puro as fontes de oxigênio. O ozônio se forma através recombinação dos átomos de oxigênio com o oxigênio molecular já presente no meio (Figura 4).

Figura 4. Princípio do gerador de ozônio (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

GERADORES ELETROLÍTICOS DE OZÔNIO:

Nesses geradores, o ozônio se forma pela eletrólise da água ultra-pura. Isso ocorre na célula eletrolítica, na qual a água gera em H_2 , O_2 e O_3 , pela ação de elétrons, sustentada pelas propriedades catalíticas do material do eletrodo. Água, O_2 e O_3 , saem da célula do lado do anodo, enquanto que o H_2 é produzido no catodo, lado da célula eletrolítica específica.

2.3.2.2 Dissolução do ozônio em fase aquosa

Muitos parâmetros podem interferir na transferência entre duas fases. O gradiente de concentração entre duas fases é a força motriz que comanda essa transferência. Parâmetros físicos e do próprio sistema são reconhecidos por sua influência no coeficiente de transferência de massa ($K_L a$). A Equação 1 apresenta a relação dos principais parâmetros para reator pistonado (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000):

$$K_L a = f\left(\frac{P}{V_l}, v_s, g, v_l, \rho_G, D_l, \sigma_L, Si, H_C, \text{geometria do reator}\right) \quad (1)$$

Parâmetros do sistema

P = potência elétrica do gerado

V_l = volume do reator

v_s = velocidade superficial do gás

g = constante gravitacional

Parâmetros físicos

ν = viscosidade cinemática

ρ = densidade

σ = tensão superficial

Si = comportamento das bolhas quanto à coalescência

D = coeficiente de difusão

No caso específico da dissolução em água, o ozônio é aproximadamente de 10 a 20% mais solúvel que o oxigênio, tendo a solubilidade de 14 mg/L em equilíbrio com ozônio 2% em ar (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Os fatores que podem influenciar a transferência em meio aquoso são: temperatura da água, concentração do ozônio na entrada do reator; pressão absoluta da água em contato com o gás; pH; demanda por ozônio na água ou efluente; eficiência do difusor. Tal eficiência pode ser aumentada por meio de difusores capazes de desenvolver

microbolhas de ozônio. A dissolução do ozônio em meio aquoso obedece à Lei de Henry (Equação 2). A Figura 5 traz a dependência da constante de Henry com a temperatura e o pH do meio.

$$[O_3]_{aq} = H p_{O_3} \quad (2)$$

Figura 5. Solubilidade do ozônio em meio aquoso em relação à temperatura em diferentes pH (BATTINO, 1992).

2.3.2.3 Vias de oxidação ozônio

Os mecanismos de reação do ozônio envolvem duas vias: direta e indireta, sendo as principais reações e suas constantes cinéticas apresentadas a seguir (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000):

- **Via Indireta:**

Essa via envolve a ação de radicais $\cdot OH$ e ocorre em pH elevado ($pH > 10$). O primeiro passo é a degradação do ozônio, acelerada por espécies como OH^- , para formar oxidantes secundários como os radicais hidroxila ($\cdot OH$). Esses radicais reagem com constantes cinéticas elevadas e agem de maneira não-seletiva. O mecanismo pode ser dividido em 3 partes: iniciação, propagação e terminação. Todas as constantes apresentadas nas equações a seguir foram obtidas em (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

INICIAÇÃO:

Envolve a reação entre íons hidroxila e ozônio molecular, para formar o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), que entra em equilíbrio ácido-base com o primeiro:

PROPAGAÇÃO:

O ânion radical ozoneto ($O_3^{\bullet-}$), formado pela reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), se decompõe formando radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$):

O radical hidroxila formado reage com o ozônio de acordo com as Equações 8 e 9, a seguir:

Com a decomposição do tetróxido de hidrogênio ($HO_4^{\bullet}$) em oxigênio molecular e radical hidroperoxila, a cadeia de reações pode reiniciar. Substâncias que convertem $^{\bullet}OH$ em radicais $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ promovem essa reação em cadeia. As moléculas orgânicas – como no caso o corante (M) – também podem agir como promotores. Alguns deles contêm grupos funcionais que reagem com o radical $^{\bullet}OH$ e formam radicais orgânicos ($HR^{\bullet}$).

Com a presença de oxigênio dissolvido no meio aquoso, radicais peroxila orgânicos $ROO^\bullet$ podem ser formados, que também reagem, produzindo $O_2^\bullet/HO_2^\bullet$ e entrando novamente na reação em cadeia.

TERMINAÇÃO:

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com os radicais hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $O_2^\bullet/HO_2^\bullet$. Geralmente, esses inibidores, como os ânions carbonato e bicarbonato, terminam a cadeia de reações, diminuindo assim a decomposição do ozônio.

Outra possibilidade para terminar a cadeia de reações é a reação entre os próprios radicais participantes:

A combinação das reações dadas pelas Equações 3 a 9 mostra que 3 moléculas de ozônio formam 2 radicais hidroxila:

• Via Direta:

Essa reação envolve a oxidação da matéria orgânica diretamente com o ozônio molecular. Ela é caracterizada por ser lenta ($k= 1,0 \times 10^3 \text{ L/(mol.s)}$) e seletiva em comparação às reações radicalares, ocorrendo em meio ácido ($pH < 4$)

(GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000). A molécula de ozônio reage especialmente com as duplas ligações (sítio eletrofílico) (reações de oxidação-redução, de cicloadição e de substituição eletrofílica, conforme Béltran, 2004). Em meio neutro (pH~7) ocorrem as duas vias, direta e indireta. A Figura 6 apresenta esquematicamente a formação das principais espécies reativas a partir do oxigênio molecular:

Figura 6. Espécies reativas derivadas do oxigênio molecular nos POAs (OPPENLÄNDER, 2003 - adaptado).

A degradação de oito tipos diferentes de corantes têxteis pelo sistema O_3 foi estudado por SOARES et al. (2006), em uma coluna de injeção de ozônio de acrílico, com dimensões 2,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura (Volume 0,148 L), em regime contínuo, com tempo de residência de 7,4 minutos. Avaliou-se o efeito das variáveis: concentração inicial de corante ($C_{\text{corante},i} = 50$ a 100 mg/L); vazão de injeção de ozônio ($Q_g = 5$ -100 cm³/min); concentração de ozônio injetado ($C_{\text{O}_3,i} = 30$ a 60 g/Nm³), vazão da solução ($Q_L = 5$ – 100 cm³) e pH (3 a 11). Sempre que uma das variáveis era estudada, as demais eram mantidas fixas em $C_{\text{corante},i} = 50$ mg/L, $Q_g = 10$ cm³/min, $C_{\text{O}_3,i} = 40$ mg/Nm³; $Q_L = 10$ cm³/min e pH 7,0. Os resultados mostraram, de forma geral, que o sistema apresentou boa eficiência na remoção de cor, porém baixa eficiência na remoção de COT. O aumento da concentração de corante culminou em uma menor eficiência na remoção de cor. A remoção de cor aumentou com a dose de ozônio injetado, obtendo-se entre 76 a 100% de remoção. Para maiores valores de pH houve a diminuição da remoção de cor, mas houve o aumento de remoção de COT, obtendo-se remoção máxima em 15% em pH = 10.

A descoloração do corante direto Direct Fast Red 8B foi estudada por Konsowa (2003). O tratamento de 500 mL de solução era conduzido em batelada e em reator cilíndrico de vidro, com 5 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura, através da injeção de ozônio durante 10 minutos. As variáveis concentração inicial de corante (150 – 600 mg/L), vazão da corrente injetada contendo de ozônio (60 – 500 L/h), concentração de O₃ nessa corrente (10,15 - 25 mg/L) e pH da solução (2 - 12) foram analisadas. Enquanto uma variável era estudada, as demais eram mantidas fixas em: 300 mg/L de concentração inicial de corante, vazão de gás injetado 100 L/h, concentração ozônio 20 mg/L e pH 7,5. Os resultados mostraram que a remoção de cor foi muito eficiente, obtendo-se 100% de remoção em todos os ensaios, porém o tempo para se atingir 100% foi variável. O tempo de descoloração diminuiu com o aumento da concentração de corante. A vazão de ozônio injetada também resultou na diminuição do tempo de descoloração, porém ao se aumentar muito a vazão (acima de 300 L/h) o tempo de descoloração aumentou. Para maiores valores de concentração de ozônio a descoloração da solução se torna mais rápida e o aumento do pH resultou na diminuição do tempo de descoloração da solução de corante.

2.3.3 Oxidação por O₃/UV

O sistema de oxidação apenas por O₃ em geral não permite que compostos recalcitrantes sejam totalmente degradados a CO₂ e água, podendo em alguns casos gerar compostos intermediários mais tóxicos que os componentes iniciais (KUO, 1999). Para melhorar a eficiência desse sistema, a radiação UV pode ser empregada (KUSAKABE et al., 1991). O sistema O₃/UV se baseia na fotólise do ozônio, que se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radicalares (Equação 18). Essas espécies reagem com a água, formando peróxido de hidrogênio (Equação 19), que também sofre fotólise, gerando radicais hidroxila (Equação 20) (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

As lâmpadas UV devem emitir com máximo em 254 nm para a fotólise eficiente do ozônio (Figura 7a). Radiação com esse comprimento de onda também é absorvida pelo H_2O_2 (Figura 7b):

Figura 7. Espectros de absorção UV em solução aquosa e em fase gasosa: (a) O_3 ; (b) H_2O_2 . (OPPENLÄNDER, 2002)

O peróxido de hidrogênio também pode entrar em equilíbrio ácido-base formando HO_2^- (Equação 21), que também absorve em 254 nm, gerando radicais hidroxila ou ânion radical superóxido (Equações 22 e 23, respectivamente).

A mineralização do corante Reactive Red 45, em concentração inicial de 80 mg/L, pelo processo O_3 /UV foi estudado por Peternel, Koprivanac e Kusic (2006). A solução de 500 mL foi tratada em um reator anular de bancada com capacidade de 0,75 L, irradiado por lâmpada de mercúrio 125 W (UV-C 254 nm) introduzida em tubo de quartzo interno ao reator anular, durante 60 minutos. O ozônio era gerado a partir de oxigênio puro (99,9%), a vazão de injeção da corrente contendo O_3 foi fixada em 0,35 L/min e a taxa de geração de O_3 igual a 10,9 mg/min. A circulação no reator realizada por meio de bomba peristáltica com vazão de 0,1 L/min, estudando-se o efeito da variável pH no intervalo 3 a 11. Os resultados mostraram que para todos os valores de pH houve remoção de 100% da cor após 60 minutos de reação.

Porém para a remoção de COT, os maiores valores foram obtidos em meio alcalino (40,1% de remoção de COT em pH 10), indicando melhor eficiência quando a oxidação ocorre via indireta, com a ação do $\bullet\text{OH}$.

A descoloração e a mineralização do corante azo Acid Orange 6 por O_3/UV foram estudados por HSING et al. (2007), analisando os efeitos da concentração de ozônio na mistura gasosa. Foi utilizado um reator com capacidade de 5,5 L, em operação semi-batelada, irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (30 W/m², 254 nm) localizada no interior de um tubo de quartzo interno ao reator. As condições experimentais adotadas foram: volume de solução, 4,0 L; concentração inicial de corante, 0,2 g/L; pH 6,8; DQO₀ igual a 169,0 mg/L; COT₀ igual a 54 mg/L e vazão de gás injetado, 120L/h. O efeito da concentração de ozônio foi estudado para os valores 0, 45 e 60 mg/L, sendo injetado no fundo do reator por meio de um dispersor de meio poroso de modo a melhorar a dissolução do gás no líquido. Como resultados, foram obtidos 100% de descoloração em todos os experimentos (60 minutos de reação), e o aumento da dosagem do ozônio diminuiu o tempo de descoloração da solução. As remoções máximas de DQO e COT foram 45% e 35%, respectivamente, mostrando que esse POA não é muito eficiente na oxidação dos compostos orgânicos formados.

2.3.4 Oxidação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

As decomposições térmicas e foto-induzida culminam na homólise da molécula de H_2O_2 , formando O_2 e H_2O . O efeito da radiação eletromagnética na decomposição de H_2O_2 pode ser interpretado em termos de um mecanismo de reações em cadeia proposto por Haber e Weiss (1934), segundo o qual ocorre a formação de radicais hidroxila através da quebra da ligação HO—OH por fotólise (Figura 7b acima). A fase final dessa cadeia é a reação entre os radicais formando novamente peróxido de hidrogênio, ou entre um radical e o radical hidroperóxido formando água e oxigênio e entre dois radicais hidroperóxido formando H_2O_2 e O_2 (OPPENLÄNDER, 2003; PARSONS, 2005). As equações estão apresentadas a seguir (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006):

INICIAÇÃO:

Em que Φ corresponde ao rendimento quântico para formação de radicais hidroxila (OPPENLÄNDER, 2003) e ϵ ao coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio em 253,7 nm.

PROPAGAÇÃO: *TERMINAÇÃO:*

Em meio básico o peróxido de hidrogênio entra em equilíbrio com sua forma desprotonada (H_2O_2/HO_2^-). Isso faz com que essa espécie concorra pela radiação UV, formando espécies $^{\bullet}OH$ e o ânion radical oxigênio ($O^{\bullet-}$). Com a formação desse ânion radical ocorre a seguinte reação:

A dependência da taxa de foto-indução do peróxido de hidrogênio com o pH é influenciada pela absorção do fluxo de fótons (Φ_p). As condições alcalinas inibem a fotólise do peróxido de hidrogênio, em baixos Φ_p e em baixas concentrações de H_2O_2 , mas não há efeito do pH para fluxos fotônicos altos. Todavia, o processo H_2O_2/UV é conduzido em meio neutro, para que prevaleçam as reações do radical hidroxila com moléculas orgânicas (OPPENLÄNDER, 2003)

2.3.4.1 Efeito sequestrador do peróxido de hidrogênio

Altas concentrações de H_2O_2 podem implicar na diminuição da remoção da cor de efluentes têxteis. Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age como sequestrador de radicais livres, formando radical hidroperoxila $HO_2^\bullet$, menos reativo (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004; PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC, 2006; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; GHANBARY, 2006):

A mineralização de 500 mL de solução do corante reativo CI Reactive Red 45 em concentração inicial de 80 mg/L por H_2O_2 /UV foi estudada por Peternel, Koprivanac e Kusic (2006). Avaliaram-se os efeitos das variáveis concentração de H_2O_2 (10 – 80 mmol/L) e do pH (3 – 11), em 60 minutos de tratamento. Enquanto uma das variáveis era estudada, a outra era mantida fixa em pH 6 ou concentração de H_2O_2 50 mmol/L. Nesse estudo, foi utilizado um reator anular de bancada com capacidade de 0,75 L, irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio 125 W (UV-C 254 nm) introduzida em tubo de quartzo interno ao reator anular, durante 60 min. Os resultados mostraram que o pH ótimo da reação é 6,0, no qual a remoção de COT atingiu o máximo de 30%. Para a remoção de cor o pH não apresentou efeito significativo, obtendo-se 100% de remoção para todos os valores de pH estudados. A concentração de H_2O_2 ótima foi de 50 mmol/L. Para a descoloração, obtiveram-se 100% de remoção para todas as concentrações de H_2O_2 estudadas.

Galindo e Kalt (1998) estudaram a oxidação de 11 diferentes corantes monoazo, avaliando os efeitos de quatro variáveis: temperatura (22 – 45°C), pH (2 – 11,5), concentração inicial de H_2O_2 (37,5 – 300 mmol/L) e concentração inicial de corante (5 – 100 mg/L). Enquanto uma das variáveis era estudada, as demais eram mantidas fixas em 32°C, pH 5,9, concentração corante $5,7 \times 10^{-5}$ mol/L e concentração de H_2O_2 49 mmol/L. Os resultados mostraram que a temperatura não apresentou efeito significativo. A variável pH apresentou melhores resultados em meio ácido (pH 3 – 4). Por outro lado, maiores valores de concentração de corante levaram à diminuição da velocidade de oxidação, o que pode ter sido causado pelo

fato da solução com o corante e H_2O_2 proporcionar baixa penetração à irradiação, diminuindo a fotólise do peróxido de hidrogênio. A concentração de H_2O_2 ótima obtida foi de 100 mmol/L, sendo que para valores menores não houve a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ suficientes para a oxidação do corante; para valores maiores, o excesso de H_2O_2 promove a sua própria degradação.

2.3.5 Oxidação por O_3 - H_2O_2 /UV

A adição de H_2O_2 ao processo O_3 /UV acelera a decomposição do ozônio aquoso enquanto aumenta a taxa de geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), além de promover a transferência de massa do ozônio em meio líquido (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Esse tratamento é um poderoso método que em estudos reportados na literatura pode permitir o aumento da remoção de COT. A influência da concentração de H_2O_2 inicial e do pH inicial do processo foram avaliadas para a degradação do fenol, verificando-se forte influência dessas duas variáveis. Em baixas concentrações de H_2O_2 , foram gerados radicais hidroxila em quantidade insuficiente para a degradação do composto, enquanto que em altas concentrações o efeito sequestrante do H_2O_2 se tornou predominante. O máximo de remoção foi obtido em pH 7 (KUSIC; KOPRINAVAC; BOZIC, 2006).

O mecanismo de oxidação associa-se, principalmente, à ação dos radicais hidroxila, seguido pela ação direta do ozônio, pela fotólise via radiação UV e pela oxidação indireta do H_2O_2 . Os processos formadores de radicais hidroxila são: a fotólise do peróxido de hidrogênio, a fotólise de peróxido de hidrogênio proveniente da fotólise do ozônio, a reação do H_2O_2 com o ozônio e a oxidação por ozônio indireta (PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC, 2006).

Peternel, Koprinavac e Kusic (2006) também estudaram a mineralização do corante Reactive Red 45 em solução aquosa de concentração igual a 80 mg/L pelo processo O_3 - H_2O_2 /UV. As variáveis estudadas foram pH (3 – 11) (para concentração inicial de H_2O_2 fixada em 50 mmol/L) e concentração de H_2O_2 (10 – 80 mmol/L) (para pH fixado em 6,0). A injeção de ozônio foi mantida fixa em 10,9 mg/min. Os resultados mostraram que em pH entre 3 e 8 houve total descoloração da solução; acima desses valores houve pequena queda na descoloração, mantendo-se porém acima de 90%. Quanto à remoção de COT, o aumento de pH de 3 a 8 resultou no

aumento de remoção de COT, de 25% para 54%; em pH acima desses valores a remoção de COT começou a diminuir. A concentração de H_2O_2 apresentou valor ótimo em 20 mmol/L, obtendo-se 61% de remoção de COT e 100% de descoloração para todos os valores de $[H_2O_2]$ adotados.

Por fim, comparando os resultados dos estudos citados sobre a mineralização do corante Reactive Red 45 pelos processos fotólise por UV, O_3/UV , H_2O_2/UV e $O_3-H_2O_2/UV$, Peternel, Koprinavac e Kusic (2006) concluíram que todos os processos permitiram ótima eficiência para descoloração, resultando na seguinte ordem de eficiência de remoção: $UV < UV/H_2O_2 < O_3/UV < O_3-H_2O_2/UV$, sendo o processo $O_3-H_2O_2/UV$ o de maior remoção de COT (61%). Em experimentos decorridos até a total mineralização do corante, o processo $O_3-H_2O_2/UV$ se mostrou 4 vezes mais rápido que o processo H_2O_2/UV , com 150 minutos e 600 minutos de reação, respectivamente. Comparando-se os experimentos O_3/UV e $O_3-H_2O_2/UV$, sob as mesmas condições de pH = 8 e injeção de ozônio, com a pequena adição de 10 mmol/L de H_2O_2 , a remoção de COT aumentou de 38% para 48,5% (~10%) e com a adição de 20 mmol/L o aumento de remoção foi de 13%.

2.3.6 Reação Foto-Fenton

Nas reações de Fenton (1894) ou de Haber e Weiss (1934) os agentes oxidantes são os radicais hidroxila. No processo Fenton, independentemente da quantidade de fótons presente no meio, os radicais hidroxila são gerados pela degradação do peróxido de hidrogênio através da ação do ferro, oxidando Fe(II) a Fe(III) (Equação 34). Posteriormente, o Fe(III) sofre redução térmica a Fe(II) porém de forma muito mais lenta que a dada pela Equação 35, sendo determinante para a cinética global (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):

Com a irradiação ($280 \text{ nm} \leq \lambda \leq 410 \text{ nm}$), há o aumento na eficiência do processo ao se acelerarem as reações envolvidas, aumentando a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos como os corantes (NUÑEZ; GARCIA-HORTAL; TORRADES, 2007). Tal fato está associado à redução fotoquímica do Fe(III) pela

absorção da radiação. A Figura 8 mostra o espectro de absorção de alguns complexos de Fe(III) em solução aquosa (GÖB, 2001).

Figura 8. Espectro de absorção das espécies de ferro em solução aquosa.

Os rendimentos quânticos das reações a partir do complexo $Fe(OH)^{2+}_{aq}$ estão mostrados a seguir:

No processo foto-Fenton ocorre a formação de complexos de Fe(III) estáveis com carboxilatos, policarboxilatos e outras espécies orgânicas. Essas espécies são foto-ativas e geram Fe(II), quando irradiadas (Equações 38 a 40). Por exemplo:

O efeito do pH é extremamente importante para a degradação via processo foto-Fenton, sendo favorecido em pH entre 2 e 4. Isso porque o ferro precipita na forma de hidróxidos em pH acima de 5. Ao se utilizar o pH em torno de 3 a espécie predominante no meio aquoso na ausência de ligantes orgânicos é o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, espécie reativa para a dissociação a $\text{Fe}(\text{II})$, havendo o melhor rendimento da reação (BAUER; FALLMANN, 1997). Em pH inferior a 3,0, a concentração de espécies foto-ativas é baixa, e em pH superiores os íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ precipitam em forma de hidróxido (Figura 9) (Gonzalez; Braun, 1995).

Figura 9 Comportamento das espécies de complexos de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em solução aquosa em função do pH (GONZALEZ; BRAUN, 1995).

A descoloração e a mineralização do corante CI Acid Yellow 23 pela reação foto-Fenton foram estudadas por Modirshahla, Behnajady e Ghanbary (2007). Todos os experimentos foram realizados em reator fotoquímico em batelada com volume igual a 5,0 L, irradiado por uma lâmpada vapor de mercúrio de baixa pressão de 30W (UVC, 254 nm). As variáveis estudadas foram pH (1 – 7), concentração de corante (5 – 60 mg/L), concentração de Fe^{2+} (0,02 – 0,12 mmol/L), concentração de H_2O_2 (50 – 700 mg/L) e emitância da lâmpada ($I_0 = 8,6 - 45,3 \text{ W/m}^2$). Enquanto uma das variáveis era explorada, as demais eram mantidas fixas nos seguintes valores: pH 3,0, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,05 \text{ mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$, $[\text{corante}]_0 = 40 \text{ mg/L}$ e $I_0 = 30,3 \text{ W/m}^2$. Em todos os experimentos a remoção de cor atingiu 100%, mas o tempo de descoloração foi variável. O valor de pH ótimo obtido foi de 3,0 e o aumento da concentração de corante fez diminuir a velocidade de descoloração, embora mesmo nesse caso, em 15 minutos, foram obtidos 100% de remoção de cor. O aumento da concentração de Fe^{2+} de 0,02 mmol/L para 0,05 mmol/L levou ao aumento na

eficiência de descoloração do processo foto-Fenton e para valores acima de 0,05 mmol/L, os resultados mantiveram-se os mesmos (remoção de 100% de cor em 3 minutos de reação). Para a variável concentração de H_2O_2 , houve a diminuição do tempo de remoção de cor com o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Quanto ao corante, o aumento da concentração tornou a descoloração mais lenta, de 5 minutos para $[\text{corante}] = 5$ mg/L para 12,5 minutos para $[\text{corante}] = 60$ mg/L, para a obtenção de 100% de remoção de cor. O aumento da intensidade da radiação fez com que a descoloração de 100% da solução de corante se tornasse mais rápida, de 10 minutos para 1 minuto, no valor mínimo e máximo, respectivamente.

A descoloração do corante Reactive Orange 4 pelo processo foto-Fenton em batelada foi estudada por Muruganandham e Swaminathan (2004). Foi adotado para a realização dos experimentos o reator fotoquímico multilâmpadas Heber modelo HML – MP 88 de 50 mL de volume, irradiado simetricamente por 8 lâmpadas médias de vapor de mercúrio (8 W – 365 nm) em paralelo. Avaliaram-se os efeitos das variáveis pH (1 – 7), concentração de H_2O_2 (5 – 25 mmol/L), concentração de Fe^{2+} (0,01 – 0,1 mmol/L), concentração de corante (0,1 – 0,5 mmol/L) e potência da fonte (0 – 64 W). Para o estudo de cada variável independentemente, os valores das demais eram fixadas em pH 3,0, $[\text{corante}]_0 = 0,5$ mmol/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05$ mmol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10$ mmol/L e potência 32 W. O valor de pH=3 gerou o melhor resultado, com 96% de remoção de cor. A concentração ótima de H_2O_2 foi de 20 mmol/L e acima desse valor a eficiência se mostrou similar. O aumento da concentração do corante diminuiu a eficiência do processo, pela diminuição da transmitância da solução. O processo irradiado (foto-Fenton) se mostrou mais eficiente na descoloração com o aumento da potência radiante UV.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

Para a realização de todos os experimentos, foi utilizado um equipamento piloto baseado em um reator fotoquímico multilâmpadas, já existente no CESQ/DEQ – EPUSP (Figura 10).

Figura 10. Fotografia do equipamento piloto com o detalhe do interior do reator multilâmpadas.

Esse equipamento consiste em um refletor cilíndrico vertical de aço inox (diâmetro interno 40 cm, comprimento 120 cm) com uma lâmina de alumínio de alta refletividade fixada à parede interna do cilindro de aço inox e lâmpadas fluorescentes tubulares fixadas simetricamente ao redor da circunferência de sua parede interna, acionadas individualmente, por meio de um módulo eletrônico. No centro deste refletor é posicionado um tubo reator em quartzo (diâmetro interno, 30,0 mm; espessura, 1,5 mm; comprimento, 1,0 m e volume de 0,7 L). O sistema de circulação se dá por meio de uma bomba centrífuga (Invensys, modelo BAV 1101-05U) e a vazão é ajustada com precisão em 200 L/h por meio de uma válvula agulha em aço-inox 316 (Demaval, modelo TCU) posicionada à montante de um rotâmetro (Applitech, modelo AP1300 T). O reator é alimentado a partir de tanques de PVC de 20 L, além de possuir um tanque de PVC de 100 L para armazenamento de

resíduos. As amostras são retiradas por uma válvula posicionada à saída da bomba centrífuga de recirculação entre o tanque e o reator. Válvulas de esfera permitem selecionar diferentes configurações operacionais (batelada e contínuo). As conexões são todas em tubulações de PVC de ½ polegada.

A alimentação de ozônio é feita por meio de um difusor em aço-inox à entrada do tubo do reator no fluxo ascendente de líquido. O difusor garante a geração de microbolhas e transferência de massa eficiente da fase gasosa para a fase aquosa. O ozônio é produzido a partir de um gerador (Multivácuo, modelo MVM-D) por descarga elétrica - efeito corona (Figura 11a), com sistema associado, compreendendo tubulações de gás, válvula reguladora de vazão de oxigênio (CPI, modelo 9100-27), cilindro de O₂ de alta pressão (Air Products, 98%). A solução aquosa contendo peróxido de hidrogênio é adicionada à solução aquosa de corante por meio de uma bomba peristáltica (AWM – 5900 – AX – D Provitec) com vazão de 6 mL/min (Figura 11b).

Figura 11. (a) Gerador de ozônio (Multivácuo, modelo MVM-D). (b) Bomba peristáltica (AWM – 5900 – AX – D Provitec).

3.2 Condições experimentais da ETAPA I (processo O₃– H₂O₂/UV)

Para a verificação dos valores das variáveis a serem estudadas no processo O₃ - H₂O₂/UV, foram realizados experimentos preliminares nos quais as variáveis foram analisadas individualmente ou combinadas. As variáveis estudadas nesses experimentos foram: concentração de ozônio na corrente gasosa injetada (20 – 40 mg/L), pH inicial² (3 – 10), concentração de H₂O₂ (10 – 40 mmol/L) e potência elétrica total das lâmpadas empregadas (144 – 432 W), mantendo-se constantes a vazão de recirculação (200 L/h) e a concentração de corante (100 mg/L).

² Nos experimentos preliminares, o pH foi ajustado no início da reação e deixado livre durante os experimentos.

Após os estudos preliminares, foram realizados os experimentos em reator batelada por 60 minutos, segundo um planejamento experimental Doehlert em múltiplos níveis (FERREIRA et al., 2004), sendo analisados os efeitos das seguintes variáveis (U_i), com seus respectivos valores mínimos e máximos, escolhidos a partir dos resultados dos experimentos preliminares. Salienta-se que nos experimentos preliminares, o pH foi ajustado ao início do experimento e deixado livre ao longo do tempo, já para os experimentos da ETAPA I, o pH foi mantido manualmente constante:

- U_1 = Potência elétrica nominal total: 144 e 432 W;
- U_2 = Concentração de H_2O_2 ³: 5 e 30 mmol/L;
- U_3 = Concentração inicial do corante³: 20 e 100 mg/L;
- U_4 = Concentração de ozônio na corrente gasosa injetada⁴: 10 e 40 mg/L;
- U_5 = pH da solução (constante): 3 e 10.

Foram utilizadas 12 lâmpadas tubulares de vapor de mercúrio de baixa pressão (Philips, modelo TUV, de potência elétrica 36 W cada, 254 nm). A Figura 12 apresenta o espectro de emissão das lâmpadas e o espectro de transmissão da parede do tubo do reator.

Figura 12. Espectro de emissão das lâmpadas (Philips, modelo TUV) (linha contínua), medido com o espectrorradiômetro Luzchem Research (modelo SPR-02), e espectro de transmissão da parede do tubo reator em quartzo (linha pontilhada), medido com espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50).

³ Concentração calculada para 10 L de solução, considerando a adição de 180 mL da solução de H_2O_2 . Essa variável, na prática, corresponde à vazão molar de alimentação de H_2O_2 , cujos valores são: 1,67 mmol/min (mínimo) e 10 mmol/min.

⁴ Concentração na fase gasosa obtida a partir da curva de calibração do gerador MVM-D para vazão de corrente gasosa mantida em 0,5 L/min.

O esquema da configuração do equipamento usado na Etapa I está ilustrado na Figura 13. Nele, a recirculação se dá entre o reator e um dos tanques de 20 L.

Figura 13. Esquema do reator fotoquímico multilâmpadas – Etapa I.

3.3 Condições experimentais da ETAPA II (Foto-Fenton)

Para os experimentos da ETAPA II, foi adotada a concentração de 0,25 mmol/L para Fe^{2+} , referente à concentração máxima permitida para lançamento em efluentes (Resolução CONAMA 357/2005). As variáveis estudadas nesses experimentos foram: concentração inicial de corante (20 – 100 mg/L), concentração de H_2O_2 (5 – 30 mmol/L) e potência empregada (160 – 480 W). Os intervalos de concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) foram selecionados a partir da revisão bibliográfica: $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 5 a 25 mmol/L (MURUGANANDHAN; SWAMINATHAN, 2004), 10 a 30 mmol/L (PETERNEL et al, 2007) e 1,47 a 29,4 mmol/L (NUÑEZ; GARCIA-HORTAL; TORRADES, 2007). O intervalo adotado para concentração de corante foi o mesmo ao da ETAPA I. O intervalo de potência foi adotado de acordo com a capacidade do equipamento, equiparado ao número de lâmpadas adotado na ETAPA I, salvo pela potência das lâmpadas que se diferem para cada um dos tratamentos.

Definidas as variáveis e suas faixas experimentais, foram realizados experimentos utilizando o processo foto-Fenton, com concentração de Fe^{2+} fixada em 0,25 mmol/L, analisando-se os efeitos das variáveis (U_i), em batelada durante 60 minutos:

- U_1 = Potência elétrica nominal total: 160 e 480 W;
- U_2 = Concentração de H_2O_2 : 5 e 30 mmol/L;
- U_3 = Concentração inicial do corante: 20 e 100 mg/L;

Para a injeção do H_2O_2 , foi utilizada a mesma bomba peristáltica, com a mesma vazão, utilizada na ETAPA I (6 mL/min). Foram utilizadas 12 lâmpadas tubulares fluorescentes de luz negra (Sylvania, modelo T-12, de potência elétrica 40 W cada). As características espectrais dessas lâmpadas são apresentadas na Figura 14, juntamente com o espectro de transmissão do tubo reator.

Figura 14. Espectro de emissão nominal típico da lâmpada fluorescente de luz negra Sylvania T-12 (linha contínua) medido com o espectrorradiômetro Luzchem Research (modelo SPR-02), e espectro de transmissão da parede do tubo reator em quartzo (linha pontilhada), medido com espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50).

O esquema da configuração do equipamento usado na Etapa II é ilustrado na Figura 15, a seguir:

Figura 15. Esquema do reator fotoquímico multilâmpadas – Etapa II.

3.4 Monitoramento

Para a Etapa I, o monitoramento dos experimentos foi realizado por meio de medidas de pH e temperatura ao longo do tempo. Para isso, utilizou-se uma sonda digital pH/ORP SensoLyt 700IQ, que se acopla ao eletrodo de pH SensoLyt SEA

(intervalo de medição pH 2-12). Esse sensor é acoplado a um medidor multiparamétrico IQ 184 XT (WTW). A Figura 16 apresenta detalhes desse medidor e da sonda.

Figura 16. (a) Sistema de medida de variáveis de processo multiparamétrico (WTW, IQ 184 XT): caixa de comando com painel e sensores inseridos no tanque à esquerda. (b) Detalhe dos sensor IQ utilizado.

Nos experimentos preliminares, a concentração de ozônio em meio aquoso foi monitorada por meio de um sensor eletroquímico de alta-sensibilidade (Hach Ultra Analytics, modelo EC série 313), instalado no interior de uma câmara de fluxo (Hach Ultra Analytics, modelo 32001) e conectado a um indicador digital multi-canais (modelo Orbisphere 510) (Figura 17). A vazão na câmara de fluxo foi ajustada em 100 mL/min por meio de uma válvula agulha (Demaval, modelo TCU).

Figura 17. (a) Indicador digital multi-canais (Hach Ultra Analytics, modelo Orbisphere 510). (b) Sensor eletroquímico de ozônio de alta-sensibilidade (Hach Ultra Analytics, modelo EC série 313) (c) Detalhe da câmara de fluxo (Hach Ultra Analytics, modelo 32001) para inserção do sensor de ozônio modelo EC série 313.

Para a Etapa II, o monitoramento das condições experimentais foi realizado por medição do pH e da temperatura da solução aquosa, através do pH-metro modelo Tec-3MP da Tecnal.

Figura 18. pH-metro modelo Tec-3MP da Tecnal utilizado no monitoramento do pH e da temperatura da solução dos experimentos da ETAPA II.

3.5 Procedimento Experimental - ETAPAS I e II

Para todos os experimentos foram preparadas 9,82 L de solução aquosa do corante (Solophenyl Yellow Arle 154%, CI Direct Yellow 106, CIBA) a uma concentração especificada, previamente carregados ao tanque de recirculação e mantidos circulando pelo reator. Como um dos oxidantes, foi empregado peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , solução aquosa 29% em massa, Labsynth). A solução de 180 mL de concentração pré-determinada de H_2O_2 foi preparada e acondicionada em uma proveta envolvida com papel alumínio. Essa solução foi adicionada à solução de corante por meio da bomba peristáltica durante os primeiros 30 minutos de experimento, completando-se, assim o volume de 10 L de solução. No caso do processo foto-Fenton, a massa selecionada de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, >98% em massa, Synth) foi adicionada ao tanque de recirculação à concentração $[\text{Fe}^{2+}] = 0,25 \text{ mmol/L}$ (concentração máxima permitida em efluentes aquosos pela Resolução CONAMA 357/05). O pH foi ajustado ao valor inicial desejado e mantido constante ao longo dos experimentos usando soluções aquosas de H_2SO_4 ou NaOH , sendo para o caso foto-Fenton fixo em $\text{pH} = 3$. A amostra zero é tomada apenas da solução inicial de corante, antes da adição de qualquer outro reagente. A contagem do tempo de reação teve início com o acionamento das lâmpadas e com a adição simultânea da solução aquosa de H_2O_2 e ozônio, este último no caso do processo $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Coletaram-se amostras em diferentes tempos de reação (0, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos), medindo-se a temperatura e pH. Decorrido o tempo total do experimento, procedeu-se à descarga e limpeza do equipamento.

3.6 Procedimento Experimental - ETAPA III

3.6.1 Experimento integrado O₃ – foto-Fenton

O experimento foi realizado em semi-batelada com vazão de recirculação de 200 L/h. Para o processo O₃, foram preparados 9,82 L de solução a 60 mg/L, e o pH foi ajustado a 3,0, por meio de adição de H₂SO₄. O processo deu-se início ao acionar o gerador de ozônio e, após 15 minutos de tratamento, o gerador foi desligado. Foram coletadas amostras em 0, 5, 10 e 15 minutos.

Para o tratamento da solução pré-tratada com ozônio por processo foto-Fenton, foram adotados os mesmos procedimentos da ETAPA II. Antes de iniciar o tratamento, foram adicionados 0,7 g de FeSO₄.7H₂O à solução pré-tratada, sendo retirada uma nova amostra. Como na ETAPA II, o processo foto-Fenton teve início com o acionamento da bomba para adição da solução de H₂O₂ e das lâmpadas (Sylvania, modelo T-12, de potência elétrica 40 W cada). As amostras foram retiradas em 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos de reação foto-Fenton, sendo que todas essas amostras, inclusive a amostra inicial após a adição de Fe(II), foram tratadas conforme o mesmo procedimento utilizado para as amostras da ETAPA II.

3.6.2 Experimento contínuo O₃

Para a realização do experimento no modo contínuo, o reator e o tanque contendo a solução de corante foram operados em recirculação, com volume de 10 L de solução de concentração C₀. A circulação entre o tanque e o reator foi realizada por meio de uma bomba centrífuga com vazão de recirculação de 200 L/h, sendo esta ajustada por meio de válvula agulha conectada ao rotâmetro. Esse sistema foi alimentado através da adição da solução com mesma concentração C₀ por meio de bomba peristáltica (Provitec, AWM – 5900 – AX – D) (BP1) com vazão de 42 mL/min. O efluente tratado foi retirado do sistema à mesma vazão de alimentação da entrada, por meio de uma segunda bomba peristáltica (Provitec, AWM – 5900 – AX – D) (BP2).

Inicialmente, foi ajustado o pH e o tratamento se iniciou com o acionamento simultâneo das duas bombas peristálticas (BP1 e BP2) e da injeção da mistura gasosa contendo ozônio. As amostras foram coletadas por uma válvula de amostragem (VA), à jusante do reator de injeção de ozônio. O pH foi monitorado e

mantido em 3,0 durante todo os 90 minutos de experimento através do pHmetro Tec-3MP da Tecnal. A Figura 19 apresenta o esquema do equipamento para este experimento.

Figura 19 – Esquema equipamento modo contínuo para o processo oxidação O_3 .

3.7 Procedimentos de tratamento e análises das amostras

A caracterização do desempenho dos POA estudados quanto à degradação dos poluentes nas matrizes aquosas estudadas foi realizada a partir de amostras retiradas ao longo do tempo. Utilizaram-se as técnicas e equipamentos descritos a seguir, disponíveis no CESQ/DEQ-EPUSP. No caso do processo foto-Fenton, adicionou-se hidróxido de sódio à amostra, elevando-se o pH a aproximadamente 10, permitindo a precipitação de íons $Fe(II)/Fe(III)$, filtrando-se após aproximadamente 7 minutos as amostras em membrana Durapore de $0,22\ \mu m$. Para as análises de Carbono Orgânico Total (COT), as amostras, após a filtragem, foram acidificadas, para que houvesse o deslocamento do equilíbrio das espécies carbonadas inorgânicas (CO_3^{2-} , HCO_3^- , $CO_{2(aq)}$) para $CO_{2(g)}$ (Oppenländer, 2003), de modo a minimizar erros de leitura do carbono inorgânico. No caso das amostras geradas pela reação foto-Fenton (Etapa II), as amostras foram purgadas com ar sintético a fim de garantir a total liberação de CO_2 .

Para a análise de concentração de carbono orgânico total em solução aquosa (COT), utilizou-se o equipamento TOC-5000A (Shimadzu), no qual a amostra de efluente é injetada e conduzida a um forno de alta temperatura ($680^\circ C$) com catalisador de platina, sob atmosfera contendo O_2 . Toda matéria orgânica é oxidada a CO_2 , determinado por um sensor de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do sinal de pico do dióxido de carbono foi convertida para concentração de carbono total (TC) usando uma curva de calibração obtida com padrões de biftalato

de potássio de concentrações conhecidas. Parte da amostra é purgada com solução de H_3PO_4 para determinação de carbono inorgânico (IC) a partir de uma curva de calibração determinada com padrões de carbonato e bicarbonato de sódio de concentrações conhecidas. A diferença entre os valores de TC e IC forneceu os valores de COT.

A análise da descoloração da solução aquosa foi realizada a partir dos espectros de absorção UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50) em 405 nm (banda de maior absorbância pelo corante).

3.8 *Planejamento Experimental*

Para o estudo das variáveis de processo os experimentos de ambas as etapas foram realizados segundo um planejamento Doehlert (FERREIRA et al., 2004), em termos de variáveis codificadas (X_i). Para calcular os valores reais de cada variável em cada experimento, é necessário estabelecer os seus limites mínimo ($U_{\min}$) e máximo ($U_{\max}$), a fim de definir os valores das variáveis reais (U_i), segundo a Equação 41:

$$U_0 = \frac{U_{\max} + U_{\min}}{2} \quad \Delta U = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{2} \quad U_i = U_0 + \Delta U \times X_i \quad (41)$$

Como já mencionado anteriormente, as variáveis fixadas em cada experimento foram: vazão de recirculação (200L/h), vazão de injeção de H_2O_2 (6 mL/min), tempo total de semi-batelada (60 minutos) e, no caso do processo foto-Fenton, $[Fe^{2+}] = 0,25$ mmol/L. Como variáveis dependentes (respostas) analisadas, tem-se a remoção de cor em 5 minutos, remoção de cor em 60 minutos, a remoção de COT após 60 minutos e taxa máxima de remoção de cor.

3.9 *Planejamento experimental Etapa I*

A Tabela 5a apresenta os valores máximo e mínimo, U_0 e ΔU para cada variável independente estudada. Os valores das variáveis codificadas e reais estão apresentados na Tabela 5b.

Tabela 5a - Domínio experimental Etapa I.

Variável	Correspondente	$U_{\min}$	$U_{\max}$	U_o	ΔU
U_1	Potência (W)	144	432	288	144
U_2	$[H_2O_2]$ (mmol/L)	5	30	17,5	12,5
U_3	[Corante] (mg/L)	20	100	60	40
U_4	$[O_3]$ (mg/L)	10	40	25	15
U_5	pH	3	10	6,5	3,5

Tabela 5b - Matriz Doehlert para cinco variáveis independentes. Condições experimentais para pH mantido constante: pH = 3,8 (experimental $3,80 \pm 0,13$); pH = 6,5 (experimental $6,40 \pm 0,37$); pH = 9,2 (experimental $8,94 \pm 1,00$).

Nº EXP	Fator					Valor Real				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	U_1 (W)	U_2 (mmol/L)	U_3 (mg/L)	U_4 (mg/L)	U_5 -
1	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	288	17,5	60,0	25,0	6,5
2	1,0	0,000	0,000	0,000	0,000	432	17,5	60,0	25,0	6,5
3	0,5	0,866	0,000	0,000	0,000	360	28,3	60,0	25,0	6,5
4	0,5	0,289	0,817	0,000	0,000	360	21,1	92,7	25,0	6,5
5	0,5	0,289	0,204	0,791	0,000	360	21,1	68,2	36,9	6,5
6	0,5	0,289	0,204	0,158	0,775	360	21,1	68,2	27,4	9,2
7	-1,0	0,000	0,000	0,000	0,000	144	17,5	60,0	25,0	6,5
8	-0,5	-0,866	0,000	0,000	0,000	216	6,7	60,0	25,0	6,5
9	-0,5	-0,289	-0,817	0,000	0,000	216	13,9	27,3	25,0	6,5
10	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791	0,000	216	13,9	51,8	13,1	6,5
11	-0,5	-0,866	-0,204	-0,158	-0,775	216	6,7	51,8	22,6	3,8
12	0,5	-0,289	0,000	0,000	0,000	360	13,9	60,0	25,0	6,5
13	0,5	-0,289	-0,817	0,000	0,000	360	13,9	27,3	25,0	6,5
14	0,5	-0,289	-0,204	-0,791	0,000	360	13,9	51,8	13,1	6,5
15	0,5	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775	360	13,9	51,8	22,6	3,8
16	-0,5	0,866	0,000	0,000	0,000	216	28,3	60,0	25,0	6,5
17	0,0	0,577	-0,817	0,000	0,000	288	24,7	27,3	25,0	6,5
18	0,0	0,577	-0,204	-0,791	0,000	288	24,7	51,8	13,1	6,5
19	0,0	0,577	-0,204	-0,158	-0,775	288	24,7	51,8	22,6	3,8
20	-0,5	0,289	0,817	0,000	0,000	216	21,1	92,7	25,0	6,5
21	0,0	-0,577	0,817	0,000	0,000	288	10,3	92,7	25,0	6,5
22	0,0	0,000	0,613	-0,791	0,000	288	17,5	84,5	13,1	6,5
23	0,0	0,000	0,613	-0,158	-0,775	288	17,5	84,5	22,6	3,8
24	-0,5	0,289	0,204	0,791	0,000	216	21,1	68,2	36,9	6,5
25	0,0	-0,577	0,204	0,791	0,000	288	10,3	68,2	36,9	6,5
26	0,0	0,000	-0,613	0,791	0,000	288	17,5	35,5	36,9	6,5
27	0,0	0,000	0,000	0,633	-0,775	288	17,5	60,0	34,5	3,8
28	-0,5	0,289	0,204	0,158	0,775	216	21,1	68,2	27,4	9,2
29	0,0	-0,577	0,204	0,158	0,775	288	10,3	68,2	27,4	9,2
30	0,0	0,000	-0,613	0,158	0,775	288	17,5	35,5	27,4	9,2
31	0,0	0,000	0,000	-0,633	0,775	288	17,5	60,0	15,5	9,2

3.10 Planejamento experimental Etapa II

A Tabela 6a apresenta os valores máximo e mínimo, U_o e ΔU para cada variável independente estudada. Os valores das variáveis codificadas e das reais estão apresentadas na Tabela 6b.

Tabela 6a - Domínio experimental Etapa II.

Variável	Correspondente	$U_{\min}$	$U_{\max}$	U_o	ΔU
U_1	Potência (W)	160	480	288	144
U_2	$[H_2O_2]$ (mmol/L)	5	30	17,5	12,5
U_3	[Corante] (mg/L)	20	100	60	40

Tabela 6b - Matriz Doehlert para três variáveis independentes. Condições experimentais para $pH = 3,03 \pm 0,03$, $T = 23,9^\circ C \pm 1,7$

Nº EXP	Fator			Valor Real		
	X_1	X_2	X_3	U_1 (W)	U_2 (mmol/L)	U_3 (mg/L)
1	0,0	0,000	0,000	288	17,5	60,0
2	1,0	0,000	0,000	432	17,5	60,0
3	0,5	0,866	0,000	360	28,3	60,0
4	0,5	0,289	0,817	360	21,1	92,7
5	-1,0	0,000	0,000	144	17,5	60,0
6	-0,5	-0,866	0,000	216	6,7	60,0
7	-0,5	-0,289	-0,817	216	13,9	27,3
8	0,5	-0,866	0,000	360	6,7	60,0
9	0,5	-0,289	-0,817	360	13,9	27,3
10	-0,5	0,866	0,000	216	28,3	60,0
11	0,0	0,577	-0,817	288	24,7	27,3
12	-0,5	0,289	0,817	216	21,1	92,7
13	0,0	-0,577	0,817	288	10,3	92,7

3.11 Planejamento experimental Etapa III

Para os experimentos realizados na ETAPA III, as condições experimentais adotadas são baseadas nos resultados observados nas ETAPAS I e II

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Variáveis resposta estudadas

Todos os experimentos preliminares e os realizados nas ETAPAS I e II foram avaliados segundo as seguintes variáveis resposta:

- **Remoção porcentual de cor em 5 minutos:** os resultados obtidos de absorbância da solução de corante em 405 nm foram relacionados à absorbância da amostra em $t=0$, segundo: $(1-Abs_5/Abs_0) \times 100$;
- **Remoção porcentual de cor em 60 minutos:** mesmo procedimento da variável remoção de cor em 5 minutos, utilizando a absorbância da solução após 60 minutos, segundo: $(1-Abs_{60}/Abs_0) \times 100$;
- **Remoção porcentual de COT em 60 minutos:** os resultados de COT obtidos após 60 minutos do início do tratamento foram relacionados ao COT da solução inicial, segundo: $(1-COT_{60}/COT_0) \times 100$;
- **Taxa máxima de remoção de cor:** a maior taxa entre os valores calculados pela razão entre a diferença dos valores de absorbância obtidos para duas amostras consecutivas e o intervalo de tempo entre essas amostras ($\Delta Abs/\Delta t$) (u. a./min).

4.2 Resultados preliminares à ETAPA I

Para o melhor entendimento do processo $O_3-H_2O_2/UV$, foram realizados experimentos preliminares, estudando os processos individualmente: fotólise UV, oxidação por H_2O_2 , H_2O_2-UV , O_3 e O_3/UV . A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos neste estudo preliminar.

Os resultados apresentados na Tabela 7 apontam baixa eficiência quanto à remoção de cor e remoção de COT para a fotólise direta (experimento 1), corroborando as informações apresentadas na revisão bibliográfica, que também indicam baixa eficiência do tratamento de corantes têxteis para este processo.

Tabela 7 – Resultados dos experimentos preliminares à Etapa I.

Experimentos	UV (nº lâmpadas)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)	[O ₃] (mg/L)	pH	Remoção de cor 5 min (%)	Remoção de cor 60 min (%)	Remoção de COT 60 min (%)	Taxa máxima de remoção de cor (u.a./min)
1 UV	12	-	-	9	9	9	0	0,006
2 H ₂ O ₂	-	40	-	9	0	12	9	0,019
3 O ₃	-	-	40	10	62	99	8	0,046
4 O ₃	-	-	40	3	98	99	37	0,070
5 H ₂ O ₂ /UV	12	40	-	5	20	21	37	0,013
6 O ₃ /UV	4	-	20	3	71	100	56	0,044
7 O ₃ /UV	12	-	40	3	100	100	57	0,067
8 H ₂ O ₂ /UV	12	10	-	5	12	14	0,0	0,008
9 H ₂ O ₂ /UV	4	10	-	5	16	20	ND	0,011
10 O ₃ /UV	12	-	20	3	81	100	30	0,053
11 O ₃ /UV	12	-	20	10	43	100	45	0,024
12 O ₃ /UV	4	-	20	10	37	100	47	0,020

[Corante]₀ = 100 mg/L ou COT₀ = 28,28 ± 4,27 mgC/L. O pH foi ajustado no início do experimento e deixado livre ao longo dos experimentos. ND = Não verificado. A taxa máxima de remoção de cor corresponde à taxa inicial de remoção de cor avaliada nos primeiros 5 minutos para todos os experimentos.

O tratamento com H₂O₂ (experimento 2), também apresentou eficiência limitada, apresentando nenhuma remoção de cor em 5 minutos, 12% para a remoção de cor em 60 minutos e 9% para a remoção de COT. Contudo, com a integração com a radiação UV, o desempenho é melhorado quanto à remoção de cor em 5 e 60 minutos. A eficiência quanto à remoção de cor em 5 minutos foi um pouco maior no experimento com maior concentração de H₂O₂ (experimento 5, com 20%), em comparação com os experimentos 8 e 9, que apresentaram remoção de cor de 12% e 16%, respectivamente. Comparando esses dois últimos, observa-se também que à menor potência (experimento 9) obteve-se melhor resultado. Para a remoção de COT, entretanto, esse aumento da eficiência em relação à integração com a radiação foi mais significativa, apresentando remoção de 37% para o experimento 5. Entretanto, a menores concentrações de H₂O₂ não foi observado o mesmo.

Os melhores resultados tanto para remoção de cor, quanto para COT, foram obtidos para os experimentos com ozônio. Ao se compararem os experimentos que utilizaram apenas O₃ (experimentos 3 e 4), foi verificado que o valor do pH foi significativo para o resultado de remoção de cor em 5 minutos. Quando realizado em meio ácido foi observado um aumento de 56%, comparando com o resultado do experimento 3 (pH 10). Tal fato indica que a ação direta do ozônio molecular é mais eficiente na remoção de cor, por agir diretamente no grupo cromóforo, como é sugerido pela literatura. Entretanto, ao final dos 60 minutos essa diferença se torna

pouco significativa. Uma das explicações para este efeito é a não correção do pH ao longo do experimento. De fato, o subproduto das reações de oxidação é a geração de ácidos carboxílicos, levando à diminuição do pH e, assim, a ação via ozônio molecular começa a prevalecer, beneficiando a remoção de cor (Figura 19).

O processo O_3/UV (experimentos 6, 7, 10, 11 e 12) apresentou melhor resultado quanto à remoção de cor, se comparado aos experimentos não irradiados (experimentos 3 e 4). Comparando-se os experimentos 4 e 7, observa-se que a remoção de cor em 5 minutos aumentou de 98% para 100%, respectivamente, sob irradiação. Além disso, independente da irradiação e da concentração de ozônio empregada, todos os experimentos baseados no processo O_3/UV apresentaram 100% de remoção de cor ao final dos 60 minutos de reação.

Ao se compararem os experimentos 6 e 10, o aumento da potência total (com aumento do número de lâmpadas de 4 para 10) fez com que a remoção de cor aumentasse de 71% para 81% (14,1%). O mesmo também pode ser observado ao se compararem os experimentos 11 e 12, com aumento de 16,2% na remoção de cor em 5 minutos de tratamento. O aumento da concentração de ozônio de 20 mg/L para 40 mg/L (experimentos 10 e 7, respectivamente) foi um fator muito mais significativo, apresentando um incremento de aproximadamente 23% na remoção de cor em 5 minutos de tratamento. O pH da solução também apresentou grande influência na remoção de cor, conforme foi observado anteriormente ao se compararem os experimentos 3 e 4, nos quais baixos valores de pH permitiram maior remoção de cor, principalmente nos primeiros 5 minutos de reação. O experimento 10, realizado em meio ácido, resultou em remoção de cor em 5 minutos de 81%, contra os 43% verificados no experimento 11. Embora os resultados ao final dos 60 minutos apresentem 100,0% de remoção para ambos os processos, a não correção do pH ao longo dos experimentos fez com que o pH diminuísse a 6,0. Desse modo, o meio neutro possivelmente alterou o mecanismo de ação do ozônio para que acontecessem as duas vias (molecular e indireta), não representando assim uma boa condição para a avaliação do efeito do pH ao final dos 60 minutos (Figura 20(b)).

As Figuras 20(a) e 20(b) mostram as comparações dos resultados obtidos de remoção de cor e variação de pH ao longo dos experimentos. Observa-se que o pH inicial 10 pode chegar a 4,0, após 60 minutos de reação.

Figura 20 – Razão absorvância/absorvância inicial em 405 nm (em preto) e variação de pH (em branco) ao longo do tempo de reação. (a) Experimentos 3 e 4. (b) Experimentos 10 e 11. 3: $[O_3]=40$ mg/L; $pH_0=10$; não irradiado; experimento 4: $[O_3]=40$ mg/L; $pH_0=3$; não irradiado; experimento 11: $[O_3]=20$ mg/L; $pH_0=3$; 12 lâmpadas/432 W; experimento 13: $[O_3]=20$ mg/L; $pH_0=10$, 12 lâmpadas/432 W.

Comparando-se os mesmos experimentos apresentados anteriormente, é possível observar nas Figuras 21(a) e 21(b) a variação do ozônio ao longo do tempo de reação. A Figura 21(a) mostra que as concentrações de ozônio na solução aquosa foram sempre maiores para $pH_0=3$ (experimento 4). Tal fato está de acordo com a literatura, que indica que o ozônio em pH menor age via molecular, e em pH maiores ele é decomposto em radicais hidroxila. Como a concentração de O_3 na fase gasosa é maior e o reator não é irradiado, os valores de $[O_3]_{aq}$ obtidos nos experimentos 3 e 4 são superiores aos obtidos nos experimentos 11 e 13 (Figura 21(b)).

Figura 21 – Comparação da variação do ozônio ao longo do experimento. (a) Experimentos 3 e 4. (b) Experimentos 11 e 13. Observar que os valores de escala dos dois gráficos diferem.

Avaliando a resposta taxa máxima de remoção de cor, para todos os experimentos essa resposta corresponde aos primeiros 5 minutos de reação. Desse modo, podem-se fazer as mesmas considerações quanto à variável remoção de cor em 5 minutos. Assim, as maiores taxas correspondem aos experimentos realizados

com ozônio. Os melhores resultados foram: 0,070; 0,067; 0,053; 0,046 e 0,044 u.a./min, relativos aos experimentos 4, 7, 10, 3 e 6, respectivamente. Com exceção do experimento 3, todos os demais foram realizados em meio ácido. O experimento 6 apresentou uma taxa menor, porém próxima, à observada no experimento 3 (pH 10). Para altas concentrações de ozônio, a taxa remoção de cor é favorecida, mesmo para pH inicial alto, menos indicado para descoloração.

A partir desses resultados foram selecionadas as faixas de estudo para a ETAPA I. As condições experimentais desta etapa foram descritos no item 3.2 deste trabalho.

4.3 Resultados ETAPA I

Apresentam-se e discutem-se a seguir os resultados dos experimentos envolvendo a oxidação do corante Solophenyl Yellow Arle 154% em solução aquosa, pelo processo $O_3-H_2O_2/UV$ (ETAPA I). A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8 – Resultados dos experimentos da ETAPA I.

Experimento	Potência X_1	H_2O_2 X_2	Corante X_3	O_3 X_4	pH X_5	Remoção de cor 5 minutos (%)	Remoção de cor 60 minutos (%)	Remoção de COT 60 minutos (%)	Taxa máxima de remoção de cor (u.a./min)
1a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	62	98	16	0,117
1b	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	49	96	10	0,092
1c	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	76	97	15	0,136
2	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	73	99	19	0,105
3	0,500	0,866	0,000	0,000	0,000	69	98	19	0,085
4	0,500	0,289	0,817	0,000	0,000	61	97	4	0,114
5	0,500	0,289	0,204	0,791	0,000	79	98	27	0,165
6	0,500	0,289	0,204	0,158	0,775	33	85	7	0,048
7	-1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	78	98	21	0,100
8	-0,500	-0,866	0,000	0,000	0,000	77	99	27	0,091
9	-0,500	-0,289	-0,817	0,000	0,000	74	96	19	0,112
10	-0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000	0	4	2	0,001
11	-0,500	-0,866	-0,204	-0,158	-0,775	97	99	9	0,184
12	0,500	-0,289	0,000	0,000	0,000	72	98	17	0,090
13	0,500	-0,289	-0,817	0,000	0,000	91	98	13	0,137
14	0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000	0	3	4	0,004
15	0,500	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775	83	99	8	0,158
16	-0,500	0,866	0,000	0,000	0,000	70	97	7	0,089
17	0,000	0,577	-0,817	0,000	0,000	54	97	0	0,093
18	0,000	0,577	-0,204	-0,791	0,000	21	96	0	0,024
19	0,000	0,577	-0,204	-0,158	-0,775	5	43	36	0,014
20	-0,500	0,289	0,817	0,000	0,000	62	97	11	0,122
21	0,000	-0,577	0,817	0,000	0,000	75	99	21	0,142
22	0,000	0,000	0,613	-0,791	0,000	0	5	1	0,005
23	0,000	0,000	0,613	-0,158	-0,775	67	98	7	0,121
24	-0,500	0,289	0,204	0,791	0,000	74	92	35	0,115
25	0,000	-0,577	0,204	0,791	0,000	70	98	11	0,100
26	0,000	0,000	-0,613	0,791	0,000	88	98	35	0,093
27	0,000	0,000	0,000	0,633	-0,775	98	99	26	0,178
28	-0,500	0,289	0,204	0,158	0,775	36	83	0	0,051
29	0,000	-0,577	0,204	0,158	0,775	31	91	15	0,043
30	0,000	0,000	-0,613	0,158	0,775	20	89	21	0,030
31	0,000	0,000	0,000	-0,633	0,775	0	4	0	0,006

*Para identificação dos valores reais empregados, verificar as condições experimentais na Tabela 5b do Capítulo "Materiais e Métodos". A taxa máxima de remoção de cor corresponde à taxa inicial de remoção de cor avaliada nos primeiros 5 minutos para todos os experimentos.

A partir dos resultados observados na Tabela 8, pode-se verificar que, para remoção de cor aos 5 minutos, apenas 10% dos experimentos apresentaram remoção superior a 90%, sendo os experimentos 11, 13 e 27 os que apresentaram os melhores resultados. Para a remoção porcentual de cor obtida ao final de 60 minutos, esse número aumenta para 71%, embora alguns dos experimentos tenham apresentado valores de remoção de cor menores que 5%, sendo o pior desempenho observado no experimento 14 (3,1%). Baixas remoções também foram obtidas nos experimentos 10 e 22, também realizados com mínima concentração de ozônio. Tal fato sugere que a baixa concentração de ozônio na corrente injetada e o pH tenham sido os principais fatores contribuintes para o pobre desempenho.

No caso do COT, as remoções máximas obtidas foram por volta de 35% (experimentos 19, 24 e 26) e um pouco menores, mas também importantes, ao redor de 26% (experimentos 5, 8 e 27). Pode-se associar esses resultados às maiores concentrações de ozônio e baixos valores de pH. Observa-se também que a remoção de matéria orgânica não possui relação direta com a remoção de cor, sugerindo que a ação do ozônio molecular sobre o azocorante, por ser seletiva, agindo diretamente no grupo cromóforo do corante, faz com que ocorra a remoção de cor, porém sem que haja mineralização expressiva do corante, gerando subprodutos mais difíceis de serem oxidados. Assim, em diversos experimentos para os quais as remoções de cor em 5 e 60 minutos foram altas, obtiveram-se baixas remoções porcentuais de COT (por exemplo, experimentos 11, 13, 27); em particular, o caso em que houve maior remoção porcentual de cor e COT simultaneamente corresponde ao experimento 26, para o qual a concentração inicial de corante foi baixa e a concentração de ozônio, alta. O caso com pior desempenho corresponde ao experimento 31, para o qual a remoção de COT em 60 minutos foi nula e a remoção de cor, inferior a 5%; nesse caso, a concentração de ozônio também foi baixa e o pH inicial, alto.

Para a resposta taxa máxima de remoção de cor, para a maioria dos experimentos os melhores resultados foram obtidos para os primeiros 5 minutos de reação, sendo iguais a 0,184 u.a./min, 0,178 u.a./min e 0,165 u.a./min para os experimentos 11, 5 e 27, respectivamente. Porém não há uma relação evidente entre esses resultados e as condições experimentais, necessitando da análise estatística para avaliar melhor os efeitos das variáveis estudadas. A Figura 22

apresenta os gráficos dos resultados de absorvância e de COT ao longo do tempo para experimentos selecionados.

Figura 22 – Resultados de COT (em branco) e absorvância em 405 nm (em preto) observados ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA I. (Continua)

Figura 22 – Resultados de COT (em branco) e absorvância em 405 nm (em preto) observados ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA I. (Continuação)

Figura 22 – Resultados de COT (em branco) e absorvância em 405 nm (em preto) observados ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA I. (Continuação)

Figura 22 – Resultados de COT (em branco) e absorvância em 405 nm (em preto) observados ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA I. (Conclusão)

Para melhor interpretação dos resultados, foi feita a análise estatística utilizando o *software* Statgraphics Plus v. 3.0, a partir de um modelo quadrático de superfície de resposta para as variáveis dependentes (respostas) Y_i estudadas. A Equação 42 apresenta este modelo, em que b são os parâmetros calculados pelo método de mínimos quadrados e X e Y as variáveis e suas interações. Na análise estatística, desconsiderou-se o experimento 19, por apresentar resultados inconsistentes quando comparados aos dos demais experimentos.

$$Y_i = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i b_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_k b_{ik} X_i X_k \quad (42)$$

4.3.1 Variável dependente: remoção de cor em 5 minutos

Para a resposta remoção de cor em 5 minutos, o coeficiente de determinação $R^2=0,946$ indica que o modelo adotado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 23). As médias dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é igual a 4,85% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, igual a 3,76%. O modelo ajustado para a resposta é dado pela Equação 43:

$$Y_1 = 62,5958 + 1,4283X_1 - 5,7053X_2 - 4,3704X_3 + 44,0846X_4 - 35,4349X_5 + 12,5707X_1^2 - 4,4934X_1X_2 - 9,7325X_1X_3 + 7,3755X_1X_4 - 0,4228X_1X_5 + 12,3915X_2^2 + 10,4207X_2X_3 - 13,1650X_2X_4 + 14,3403X_2X_5 + 4,4063X_3^2 - 9,4161X_3X_4 + 16,3606X_3X_5 - 39,3447X_4^2 - 24,5961X_4X_5 - 16,7276X_5^2 \quad (43)$$

Figura 23 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção porcentual de cor após 5 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Continua).

Figura 23 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor após 5 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).

A Figura 23 mostra que o ajuste foi particularmente bom para todos os experimentos. Além disso, observa-se também que os resíduos se mostraram bem distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero em relação aos valores experimentais da resposta e às variáveis normalizadas, embora os valores experimentais se concentrem mais na região de maiores remoções percentuais. No caso da variável X_5 (pH), há maior amplitude dos resíduos em torno do valor médio dessa variável.

A análise de variância para remoção de cor em 5 minutos apresentada na Tabela 9 separa a variabilidade da resposta conforme as contribuições de cada efeito, e a significância estatística de cada um é avaliada comparando-se o quadrado médio com a estimativa do erro experimental. Nesse caso, a ANOVA indica que três efeitos, os das variáveis X_4 (concentração de O_3 no gás), X_5 (pH) e o efeito quadrático de X_4 apresentaram $P < 0,05$ ($F=84,47$, $F=33,70$ e $F=18,15$, respectivamente), sendo estatisticamente diferentes de zero com 95% de confiança. Isso mostra que para a remoção de cor em 5 minutos, a ANOVA permite confirmar o efeito positivo predominante da concentração de ozônio e os valores negativos para os efeitos do pH e do efeito quadrático do ozônio. Esses resultados são ilustrados graficamente no diagrama de Pareto (Figura 24).

Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio-padrão
X_1	10,759	1	10,759	0,08	0,783	2,8565	$\pm 10,099$
X_2	139,261	1	139,261	1,04	0,331	-11,4105	$\pm 11,212$
X_3	109,676	1	109,676	0,82	0,386	-8,74084	$\pm 9,678$
X_4	11358,20	1	11358,20	84,47	0,000	88,1698	$\pm 9,593$
X_5	4530,81	1	4530,810	33,70	0,000	-70,8698	$\pm 12,209$
X_1^2	191,660	1	191,660	1,43	0,258	25,1413	$\pm 21,058$
X_1X_2	9,302	1	9,302	0,07	0,797	-8,9868	$\pm 34,169$
X_1X_3	53,522	1	53,522	0,40	0,541	-19,4649	$\pm 30,852$
X_1X_4	29,230	1	29,230	0,22	0,650	14,7510	$\pm 30,441$
X_1X_5	0,078	1	0,078	0,00	0,981	-0,8456	$\pm 31,638$
X_2^2	147,163	1	147,163	1,09	0,318	24,7829	$\pm 35,214$
X_2X_3	64,296	1	64,296	0,48	0,504	20,8414	$\pm 23,689$
X_2X_4	95,622	1	95,622	0,71	0,417	-26,3300	$\pm 30,139$
X_2X_5	79,752	1	79,752	0,59	0,457	28,6806	$\pm 31,241$
X_3^2	27,609	1	27,609	0,21	0,659	8,8121	$\pm 19,448$
X_3X_4	48,409	1	48,409	0,36	0,561	-18,8321	$\pm 31,386$
X_3X_5	110,030	1	110,030	0,82	0,385	32,7212	$\pm 36,172$
X_4^2	2440,240	1	2440,240	18,15	0,001	-78,6894	$\pm 18,471$
X_4X_5	274,319	1	274,319	2,04	0,181	-49,1921	$\pm 34,440$
X_5^2	384,376	1	384,376	2,86	0,012	-33,4552	$\pm 19,787$
Erro Total	1479,07	9	134,461				
Total Corrigido	27282	29					
R^2	0,946

Figura 24 – Diagrama de Pareto para remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento ($t_{v=9, \alpha=0,025} = 2,262$).

Analisando-se os resultados obtidos para as variáveis significativas, pode-se concluir que a concentração de ozônio no gás possui efeito positivo quanto à remoção de cor, porém o efeito negativo para seu valor quadrático indica que há um limite, a partir do qual o aumento de $[O_3]$ começa a afetar negativamente a eficiência do processo de remoção de cor. O efeito negativo do pH também leva a concluir

que, levando-se em consideração os mecanismos de ação discutidos anteriormente, a via direta de ação do ozônio molecular, que ocorre em meio ácido, por ser mais seletiva, age diretamente no grupo cromóforo do corante, contribuindo assim para a rápida remoção de cor.

Os gráficos de interação do pH e $[O_3]$ (Figura 25(a)) auxiliam na interpretação dos efeitos observados, e evidenciam ainda o efeito quadrático negativo de $[O_3]$, aparentemente contraditório. Analisando-se as curvas de interação, nota-se que em pH mais alto, a resposta apresentou um ponto de máximo com posterior diminuição da remoção de cor, à medida que $[O_3]$ aumenta. Nota-se ainda que o efeito negativo do aumento de pH é maior para maior concentração de ozônio. Em pH mais altos (pH=10) o ozônio age por via indireta a partir da geração de radicais hidroxila e, ao se injetar ozônio em maiores quantidades, deve haver maior geração desses radicais, também favorecendo as reações de terminação, competindo com a própria molécula do corante. Para a análise da superfície de resposta (Figura 25 (b)), escolheram-se apenas as variáveis com efeitos significativos ($[O_3]$ e pH), na qual nota-se uma região de máximo.

Figura 25 – (a) Efeitos das variáveis X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH), considerando-se as demais variáveis em seus valores médios. (b) Superfície de resposta e isolinhas de remoção de cor após 5 minutos de tratamento, analisada para valores máximos de X_2 $[H_2O_2]$ e de X_3 [Corante] e valor médio para X_1 (Potência).

Finalmente, cabe destacar que a análise estatística sugere efeitos negativos do aumento da concentração de corante e de H_2O_2 sobre a remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento, embora os efeitos associados não tenham sido estatisticamente significativos.

4.3.2 Variável dependente: remoção de cor em 60 minutos

Para a resposta remoção porcentual de cor em 60 minutos, o coeficiente de determinação $R^2=0,918$ indica que o modelo adotado também explica razoavelmente bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 26). A média dos resíduos absolutos (diferença entre os valores observados e calculados) é igual a 6,27% e o desvio-padrão igual a 6,59%. O modelo quadrático é dado pela Equação 44:

$$Y_2 = 97,3886 - 1,6788X_1 + 11,8510X_2 - 4,6013X_3 + 44,1796X_4 - 23,9142X_5 - 0,9914X_1^2 + 12,5661X_1X_2 - 6,03623X_1X_3 + 1,8961X_1X_4 + 7,6239X_1X_5 - 4,6008X_2^2 - 3,2442X_2X_3 - 70,8347X_2X_4 - 4,4682X_2X_5 - 1,1442X_3^2 + 23,2926X_3X_4 + 7,0502X_3X_5 - 56,1379X_4^2 + 42,2217X_4X_5 - 4,2154X_5^2 \quad (44)$$

Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção porcentual de cor após 60 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Continua).

Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor após 60 minutos de tratamento e resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).

A Figura 26 mostra que o ajuste também foi satisfatório, apesar de não haver valores intermediários de remoção de cor em 60 minutos, que se agrupam em sua maioria em valores superiores a 95%. Além disso, observa-se também que os resíduos se mostram distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta e às variáveis normalizadas, com exceção dos resíduos distribuídos em relação aos valores experimentais da própria resposta. Nesse caso, nota-se que há uma tendência dos resíduos aumentarem com o aumento da mesma, o que sugeriria ajuste não adequado, apesar do valor do coeficiente de determinação (R^2).

A Tabela 10 apresenta a análise de variância para remoção percentual de cor em 60 minutos. Nesse caso, a ANOVA indica que quatro efeitos, os das variáveis X₄ ([O₃]), X₅ (pH), o efeito quadrático de X₄ e o da interação entre X₂ [H₂O₂] e X₄ [O₃], apresentaram $P < 0,05$ ($F=51,33$, $F=9,28$, $F=22,35$ e $F=12,46$, respectivamente), sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança. Isso mostra que para a remoção de cor em 60 minutos é possível confirmar o efeito positivo predominante da concentração de ozônio e os valores negativos dos demais efeitos: pH, efeito quadrático da concentração de ozônio e da interação entre [H₂O₂] e [O₃], também apresentados no diagrama de Pareto (Figura 27).

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 5 e os resultados da Tabela 8.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio-padrão
X_1	14,8648	1	14,8648	0,07	0,8007	-3,35768	$\pm 12,9832$
X_2	600,883	1	600,883	2,7	0,1284	23,7021	$\pm 14,415$
X_3	121,57	1	121,57	0,55	0,4750	-9,20257	$\pm 12,4428$
X_4	11407,2	1	11407,2	51,33	0,0000	88,3592	$\pm 12,3334$
X_5	2063,6	1	2063,6	9,28	0,0111	-47,8285	$\pm 15,6963$
X_1^2	1,19215	1	1,19215	0,01	0,9429	1,98284	$\pm 27,0736$
X_1X_2	72,7456	1	72,7456	0,33	0,5788	25,1322	$\pm 43,9288$
X_1X_3	20,5881	1	20,5881	0,09	0,7665	-12,0725	$\pm 39,6652$
X_1X_4	1,93177	1	1,93177	0,01	0,9274	3,79213	$\pm 40,6751$
X_1X_5	25,2102	1	25,2102	0,11	0,7426	15,2477	$\pm 45,2729$
X_2^2	20,2872	1	20,2872	0,09	0,7682	-9,20163	$\pm 30,4562$
X_2X_3	6,23162	1	6,23162	0,03	0,8701	-6,48838	$\pm 38,7488$
X_2X_4	2768,27	1	2768,27	12,46	0,0047	-141,669	$\pm 40,1416$
X_2X_5	7,74277	1	7,74277	0,03	0,8553	-8,93647	$\pm 47,8785$
X_3^2	1,86179	1	1,86179	0,01	0,9287	2,28844	$\pm 25,0033$
X_3X_4	296,226	1	296,226	1,33	0,2728	46,5852	$\pm 40,3514$
X_3X_5	20,4323	1	20,4323	0,09	0,7674	14,1004	$\pm 46,5046$
X_4^2	4967,91	1	4967,91	22,35	0,0006	-112,276	$\pm 23,7477$
X_4X_5	808,344	1	808,344	3,64	0,0829	-8,43081	$\pm 44,2783$
X_5^2	24,4099	1	24,4099	0,11	0,7466	-10,8947	$\pm 25,4395$
Erro Total	2444,77	9	222,252				
Total Corrigido	30051,5	29					
R^2	0,918

Figura 27 – Diagrama de Pareto para remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento ($t_{v=9}$, $\alpha=0,025 = 2,262$).

As variáveis concentração de ozônio e pH apresentaram os mesmos efeitos discutidos para a resposta analisada anteriormente, já que se trata de uma resposta acumulada, tendo, portanto, as mesmas razões físicas discutidas. Porém, a existência de um novo efeito negativo (interação entre as variáveis $[H_2O_2]$ e $[O_3]$)

sugere que em tempos maiores a eficiência do tratamento é diminuída quanto à remoção de cor. Esse efeito existe para a remoção de cor em 5 minutos, porém ainda não significativo. Essa possibilidade é coerente devido a dois possíveis motivos: (1) a injeção de peróxido de hidrogênio é completada somente ao final de 30 minutos do início da reação. Assim, a concentração de H_2O_2 em 5 minutos ainda é baixa, não permitindo a visualização do seu efeito no sistema. Entretanto, ao final dos 60 minutos, toda solução de peróxido de hidrogênio foi injetada, aumentando a concentração desse oxidante, daí o efeito negativo da interação com o ozônio; (2) a ação direta do ozônio molecular (nos primeiros minutos de reação) sobre a molécula de corante se mostrou mais eficaz, e o fato de no processo associar-se H_2O_2 ao sistema O_3/UV tem como consequência o aumento da taxa de degradação do O_3 , diminuindo a eficiência, o que se percebe para maiores tempos de contato.

A análise dos gráficos de interação das variáveis X_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e X_4 ($[\text{O}_3]$) (Figura 28) mostra que para maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, o aumento da concentração de ozônio permite atingir um máximo de remoção de cor após 60 minutos de tratamento, seguido de queda de remoção, sugerindo a importância de reações de decomposição do ozônio promovidas pelo peróxido de hidrogênio. Mesmo assim, é importante lembrar que a maioria dos resultados para remoção de cor ao final de 60 minutos de tratamento foram superiores a 90%, indicando assim que, mesmo que tenha havido comprometimento do processo, ainda assim ele se mostrou eficaz. Resultados similares foram obtidos para a remoção porcentual de cor em 5 minutos de tratamento, embora menos acentuados. Neste último caso, mesmo não tendo sido estatisticamente significativa, o valor da interação $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{O}_3]$ também foi negativa (Tabela 10), embora de menor importância comparada às demais variáveis já discutidas, dada à existência de O_3 molecular na solução até 5 minutos de tratamento. Comparando-se com os resultados obtidos por Peternel, Koprivanac e Kusic (2006) as conclusões são coerentes, ambos tiveram melhores remoções de cor em meio ácido, sendo o processo menos eficiente em meio alcalino.

Figura 28 – (a) Gráficos de interação X_2 ($[H_2O_2]$) e X_4 ($[O_3]$), tomando-se valores médios experimentais. (b) Superfície de resposta para X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) e para X_2 ($[H_2O_2]$) e X_4 ($[O_3]$), tomando-se valores intermediários para as demais variáveis.

A adição de peróxido de hidrogênio ao processo de oxidação por ozônio promove a decomposição do ozônio, formando radicais $\cdot OH$ por meio do processo chamado peroxônio, segundo o qual duas moléculas de ozônio produzem duas moléculas de $\cdot OH$ (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua forma dissociada (HO_2^-) reage com o ozônio e a velocidade da reação depende das concentrações de O_3 e de H_2O_2 em solução. As equações 46, 47 e 48 e suas constantes estão apresentadas abaixo (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000):

As reações do peróxido de hidrogênio não dissociado são mais lentas:

O precursor $O_3^{\bullet-}$ é produzido pela reação dada pela Equação 48 e sua reação com o ozônio é cerca de 40.000 vezes mais rápida que a reação do O_3 com HO^- (MASTEN; DAVIES, 1994). Em meio básico o ozônio reage com o radical superóxido gerando o radical $O_3^{\bullet-}$ (Equação 5), que é um forte consumidor de radicais $\bullet OH$, diminuindo a eficiência do tratamento (HROVOJE, 2006).

Finalmente, a análise estatística sugere que as variáveis potência e concentração de corante apresentam efeitos praticamente desprezíveis sobre a remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento, assim como os efeitos associados, que também não foram estatisticamente significativos.

4.3.3 Variável dependente: taxa máxima de remoção de cor

Para a resposta taxa máxima de remoção de cor, o coeficiente de determinação $R^2=0,943$ indica que o modelo adotado explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, levando-se em consideração o domínio experimental das variáveis e o erro experimental (Figura 29). Os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta e às variáveis normalizadas. A média dos resíduos absolutos é igual a 0,01 u.a./min e o desvio-padrão igual a 0,007 u.a./ min. O modelo ajustado para essa resposta foi:

$$Y_3 = 0,0993 + 0,0059X_1 - 0,0072X_2 + 0,0072X_3 + 0,0659X_4 - 0,0716X_5 - 0,0011X_1^2 - 0,0040X_1X_2 - 0,0188X_1X_3 + 0,0360X_1X_4 - 0,00004X_1X_5 - 0,0040X_2^2 + 0,0043X_2X_3 + 0,0114X_2X_4 + 0,0442X_2X_5 + 0,0323X_3^2 + 0,0477X_3X_4 + 0,0410X_3X_5 - 0,0628X_4^2 - 0,0459X_4X_5 - 0,0077X_5^2 \quad (49)$$

Figura 29 – Comparação entre valores experimentais e calculados para a taxa máxima de remoção de cor. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

A análise de variância apresentada na Tabela 11 indica que as variáveis concentração de ozônio (X_4) e pH (X_5) possuem efeitos significativos sobre a resposta, apresentando $P < 0,05$ ($F=50,3$ e $F=36,4$, respectivamente), sendo estatisticamente diferentes de zero com 95% de confiança. Isso significa que o conjunto de experimentos realizados permite confirmar os efeitos negativo

Pode-se verificar, mais uma vez, que a ação do ozônio via direta torna a remoção de cor mais rápida. Observa-se ainda que para a resposta taxa máxima de remoção de cor, o aumento de pH exerce um efeito muito negativo, embora quase tão intenso quanto ao exercido pelo aumento da concentração de ozônio. A análise de superfície de resposta (Figura 31) indica que o efeito do aumento de pH faz com que a taxa de remoção de cor diminua acentuadamente para a maior concentração de ozônio, devido provavelmente à aceleração da decomposição do mesmo em radicais hidroxila. O efeito, porém, é nitidamente menos importante para a menor concentração de ozônio. Por outro lado, o aumento de $[O_3]$ faz com que a taxa máxima de remoção de cor aumente, passando por um máximo e diminuindo em seguida, para pH maior. Para pH em seu valor inferior, a taxa de remoção de cor sempre aumenta com o aumento de $[O_3]$.

Finalmente, embora os efeitos associados não tenham sido estatisticamente significativos, a análise estatística sugeriu que o efeito negativo do aumento da $[H_2O_2]$ e positivo da potência sobre a taxa máxima de remoção de cor foram muito pequenos quando comparados ao das variáveis discutidas.

Figura 31 – Gráfico das interações de X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) para resposta taxa máxima de remoção de cor.

4.3.4 Variável dependente: remoção de COT em 60 minutos

Para a resposta remoção porcentual de COT em 60 minutos, o coeficiente de determinação $R^2=0,827$ indica que o modelo adotado explica menos adequadamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, levando-se em consideração o domínio experimental das variáveis e o erro experimental (Figura 32). Os resíduos estão bem distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta e às variáveis normalizadas. A média dos resíduos absolutos é igual a 3,56% e o desvio-padrão igual a 3,9%. O modelo ajustado para as variáveis estudadas foi:

$$\begin{aligned}
 Y_4 = & 14,5607 - 1,2545X_1 - 4,2031X_2 - 2,0951X_3 + 16,697X_4 - 2,0045X_5 + 5,5451X_1^2 \\
 & + 14,8071X_1X_2 - 6,0334X_1X_3 - 10,2382X_1X_4 + 2,4023X_1X_5 + 0,7165X_2^2 - 0,1167X_2X_3 \\
 & + 14,654X_2X_4 - 15,8369X_2X_5 - 6,2237X_3^2 - 12,2148X_3X_4 - 11,7362X_3X_5 - 0,3113X_4^2 \\
 & - 6,5037X_4X_5 - 7,2866X_5^2
 \end{aligned} \quad (50)$$

Figura 32 –Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de COT após 60 minutos de tratamento. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

A ação do ozônio se mostrou eficiente para a remoção de COT após 60 minutos de tratamento. A partir da análise da superfície de resposta (Figura 34), relacionando o $[O_3]$ com o pH, observa-se tendência de aumento da remoção para pH mais baixos, sugerindo que a ação direta do ozônio molecular também apresentou maior eficiência, comparada à ação indireta por meio dos radicais hidroxila. Esses resultados não eram esperados e também diferem dos apresentados por Peternel, Koprivanac e Kusic (2006), que obtiveram melhores resultados para remoção de COT para valores mais altos de pH. Apesar disso, tanto para esse trabalho, quanto para o observado na literatura, os 60 minutos de tratamento da solução contendo o corante não foram suficientes para a sua total mineralização obtendo-se neste trabalho um máximo de 35,6%, inferior aos 61,1% apresentados pelos autores citados. Deve-se lembrar que o sistema reacional é complexo, e que a ação do peróxido de hidrogênio também não se mostrou favorável quanto à remoção de COT. Provavelmente esse composto tenha contribuído mais para a degradação do ozônio (Equações 46 a 49), sem a esperada ação de radicais hidroxila formados quanto à degradação dos subprodutos resultantes da degradação do corante após a remoção inicial rápida de cor. Isso pode ter ocorrido seja devido a reações de terminação, seja por efeito sequestrador pelas próprias moléculas de H_2O_2 , por reações com outras espécies não orgânicas, para tempos prolongados de reação, em particular para pH maior ou mesmo pelo reator, cujo campo de radiação pode não ter favorecido as reações fotoquímicas envolvidas na homólise do peróxido de hidrogênio (observe-se que o efeito da potência foi pequeno, como mostra a Figura 33). Assim, a concentração de carbono orgânico diminui muito lentamente, como resultado da persistência de moléculas de corante não degradado e de seus subprodutos na solução aquosa.

Figura 34 – Gráfico das interações entre X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) para remoção de COT em 60 minutos.

4.3.5 Avaliação do ponto máximo calculado

Como se pode observar, o modelo da variável resposta *remoção de cor em 5 minutos* sugere uma região de máximo, ao se variar X_4 ($[O_3]$) e X_5 (pH) e fixando-se as demais variáveis, como apresentado pela Figura 25. A partir da equação do modelo de superfície de resposta obtido pela análise estatística, foram avaliadas as melhores condições para cada uma das variáveis independentes para que se obtenha o melhor resultado de remoção de cor em 5 minutos. A análise da Equação 43 sugere o ponto de máximo dado pelas condições apresentadas na Tabela 13:

Tabela 13 – Condição experimental para Y_1 (remoção de cor em 5 minutos), Y_2 (remoção de cor em 60 minutos), Y_3 (taxa máxima de remoção de cor) e Y_4 (remoção de COT em 60 minutos).

EXP	X_1 (Potência)	X_2 ($[H_2O_2]$)	X_3 ([Corante])	X_4 ($[O_3]$)	X_5 (pH)	Y_1 (%)	Y_2 (%)	Y_3 (u.a./min)	Y_4 (%)
PM1 _{calc}	1,000 (432 W)	-1,000 (5 mmol/L)	-1,000 (20 mg/L)	1,000 (40 mg/L)	-1,000 (3,0)	213	86	0,335	-14
PM1 _{exp}	1,000 (432 W)	-1,000 (5 mmol/L)	-1,000 (20 mg/L)	1,000 (40 mg/L)	-1,000 (3,0)	100	100	0,132	30

Foi realizado o experimento PM1_{exp}, para verificação experimental da previsão do modelo. O resultado obtido para remoção de cor em 5 minutos foi 100%, sendo que a partir de 10 minutos de reação obteve-se total remoção de cor, apresentando assim os melhores resultados para remoção de cor, comparando-se com todos os demais experimentos realizados. Para o COT, a remoção ao final dos 60 minutos foi de 30%, quase se equiparando com os melhores resultados obtidos na ETAPA I (35%). A Figura 35 apresenta a evolução da absorbância e do COT ao longo dos 60 minutos de reação.

É importante observar que o resultado 213% calculado para o ponto máximo não possui significado físico, uma vez que a remoção de cor ultrapassa os 100%. Nesse caso, o resultado calculado indica que o modelo não é adequado para previsões no limite ou fora do domínio experimental. Para as demais variáveis dependentes Y_2 (remoção de cor em 60 minutos), Y_3 (taxa máxima de remoção de cor) e Y_4 (remoção de COT em 60 minutos), os valores calculados não representaram os valores observados experimentalmente. Tais observações podem estar relacionadas com estimativas no limite do domínio experimental.

Figura 35 – Valores de COT (em branco) e absorbância em 405 nm (em preto) para o experimento PM1_{exp} (Diluição 1:1).

4.4 Resultados ETAPA II

Os resultados dos experimentos da ETAPA II – foto-Fenton são apresentados e discutidos a seguir. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos nesta etapa para as variáveis resposta adotadas.

Tabela 14 – Resultados dos experimentos da ETAPA II

Experimento	Lâmpada (X ₁)	[H ₂ O ₂] (X ₂)	[Corante] (X ₃)	Remoção cor 5 min (%)	Remoção cor 60 min (%)	Remoção COT 60 min (%)	Taxa máxima de remoção de cor (u.a./min)
1a	0,000	0,000	0,000	45	62	30	0,057
1b	0,000	0,000	0,000	39	53	30	0,050
1c	0,000	0,000	0,000	41	62	45	0,051
2	1,000	0,000	0,000	47	59	28	0,058
3	0,500	0,866	0,000	48	62	28	0,060
4	0,500	0,289	0,817	31	54	29	0,038
5	-1,000	0,000	0,000	56	71	25	0,063
6	-0,500	-0,866	0,000	41	60	23	0,055
7	-0,500	-0,289	-0,817	52	78	33	0,041
8	0,500	-0,866	0,000	48	72	42	0,060
9	0,500	-0,289	-0,817	56	76	41	0,003
10	-0,500	0,866	0,000	51	74	29	0,066
11	0,000	0,577	-0,817	51	73	37	0,122
12	-0,500	0,289	0,817	34	59	27	0,040
13	0,000	-0,577	0,817	29	57	33	0,032

pH = 3,03 ± 0,03, T = 23,9°C ± 1,7. Para identificação dos valores reais empregados, verificar as condições experimentais na Tabela 6b do Capítulo “Materiais e Métodos”. A taxa máxima de remoção de cor corresponde à taxa inicial de remoção de cor avaliada nos primeiros 5 minutos para todos os experimentos.

Para a variável remoção de cor em 5 minutos, os melhores resultados foram 56%, 56%, 52%, 51% e 51%, observados para os experimentos 9, 5, 7, 11 e 10, respectivamente. É possível observar que, para menores concentrações de corante, há maior remoção de cor em 5 minutos. Para as demais variáveis independentes,

não foi possível verificar claramente uma tendência de variação dos resultados. A remoção de cor média para todos os experimentos foi de 46%.

Seguindo a tendência dos resultados observados para remoção de cor em 5 minutos, para menores concentrações de corante, maior foi a remoção de cor em 60 minutos. Os mesmos experimentos identificados no início desta parte apresentaram resultados acima de 70%, adicionado o experimento 8. As remoções máximas observadas foram 78%, 76%, 74 %, 73%, 72% e 71%, para os experimentos 7, 9, 10, 11, 8 e 5, respectivamente. Todos os experimentos apresentaram resultados acima de 50% e a média de remoção de cor após 60 minutos de reação foi 65%. Desta forma, pode-se sugerir que a ação dos radicais hidroxila sobre o grupo cromóforo seja menos eficiente.

As taxas máximas de remoção de cor foram obtidas no intervalo dos primeiros 5 minutos de reação. Nos gráficos apresentados na Figura 36 é possível observar a absorbância em função do tempo. Entretanto, não foi possível estabelecer uma tendência clara dos resultados obtidos com relação às variáveis independentes estudadas, em termos de um conjunto de condições de operação que favoreça maiores valores da taxa. Os experimentos 11, 10, 5, 8, 3 apresentaram os melhores resultados: 0,082, 0,066, 0,060 e 0,060 u.a./min, respectivamente. É importante notar que a menor taxa observada foi para o experimento 9, apesar de ter apresentado a maior remoção de cor em 5 minutos de reação.

Os experimentos 1c, 8 e 9 apresentaram os melhores resultados para remoção de COT após 60 minutos de reação (45%, 42% e 41%, respectivamente). Foi possível verificar, para menores concentrações de H_2O_2 , maiores remoções de COT. Isso pode dever-se ao sequestro de radicais hidroxila pelas moléculas de peróxido de hidrogênio em maiores concentrações, competindo desfavoravelmente com as moléculas do corante. A remoção média de COT para todos os experimentos foi 32%, e a remoção mínima observada foi 23%.

Figura 36 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA II – foto Fenton. (Continua)

Figura 36 – Resultados de absorvância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) ao longo do tempo de reação dos experimentos da ETAPA II – foto Fenton. (Conclusão)

Comparando os resultados apresentados pelos experimentos da ETAPA I e os da ETAPA II, foi possível observar que tanto em 5 minutos, quanto para 60 minutos de reação, os experimentos da ETAPA II se apresentaram menos eficazes quanto à descoloração. Este fato sugere fortemente que a ação do ozônio molecular frente ao grupo cromóforo é mais eficiente que a ação dos radicais hidroxila, base dos tratamentos de ozônio em meio básico e foto-Fenton. Mesmo assim, para a variável remoção de cor em 5 minutos, na ETAPA II o melhor resultado foi 56%, sendo que os experimentos 5, 7, 9, 10 e 11 apresentaram resultados acima de 50% de remoção.

Os experimentos da ETAPA II apresentam uma maior remoção de COT em relação aos experimentos realizados com $O_3-H_2O_2/UV$, permitindo remoção acima

de 40% para os experimentos 1a, 1c, 8 e 9, contra os 35% da remoção de COT do processo da ETAPA I. De maneira geral, para menores concentrações de H_2O_2 , houve melhor desempenho quanto à remoção de COT, como discutido anteriormente.

Assim como foi realizado na ETAPA I, os resultados dos experimentos da ETAPA II foram analisados estatisticamente, através do *software* Statgraphics Plus v.3.0, a partir do modelo quadrático de superfície de resposta para as variáveis dependentes (respostas) Y_i estudadas. Na análise estatística foi desconsiderado o experimento 1b, por apresentar resultados que não acompanharam a tendência indicada pelos experimentos 1a e 1c.

4.4.1 Variável dependente: remoção de cor em 5 minutos

O ajuste do modelo para os resultados dos experimentos realizados na ETAPA II resultou, para a resposta remoção de cor em 5 minutos, coeficiente de determinação $R^2=0,952$. Isto indica que o modelo adotado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerando o domínio experimental e o erro experimental (Figura 37). A média dos resíduos absolutos é igual a 1,72% e o desvio padrão igual a 0,77%. O modelo quadrático é apresentado pela Equação 51:

$$Y_1 = 42,95 - 1,3750X_1 + 2,1219X_2 - 13,3424X_3 + 8,75X_1^2 - 5,8892X_1X_2 - 2,3232X_1X_3 + 2,2835X_2^2 + 2,2360X_2X_3 - 4,1292X_3^2 \quad (51)$$

Figura 37 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor em 5 minutos de tratamento. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizada (continua).

Figura 37 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção percentual de cor em 5 minutos de tratamento. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).

A Figura 38 mostra que o ajuste foi bastante satisfatório para todos os experimentos. Observa-se que os resíduos se mostraram distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta, apesar dos valores experimentais se concentrem na região entre 20 e 60 %. Em relação às variáveis, os resíduos também se apresentaram bem distribuídos e de forma aleatória e simétrica.

A análise de variância para remoção de cor em 5 minutos, apresentada na Tabela 15, indica que apenas a variável X_3 ([corante]) apresentou efeito estatisticamente significativo com 95% de confiança ($P < 0,05$ e $F = 58,66$). O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 38, apresenta os efeitos calculados para cada variável e suas interações.

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para remoção porcentual cor em 5 minutos de tratamento, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio Padrão
X_1	7,563	1	7,563	0,62	0,474	-2,750	$\pm 3,486$
X_2	18,008	1	18,008	1,48	0,290	4,244	$\pm 3,486$
X_3	712,952	1	712,952	58,66	0,002	-26,685	$\pm 3,484$
X_1^2	76,563	1	76,563	6,30	0,066	17,500	$\pm 6,972$
X_1X_2	26,010	1	26,010	2,14	0,217	-11,778	$\pm 8,051$
X_1X_3	3,242	1	3,242	0,27	0,363	-4,646	$\pm 8,997$
X_2^2	5,214	1	5,214	0,43	0,548	4,567	$\pm 6,973$
X_2X_3	3,004	1	3,004	0,25	0,645	4,472	$\pm 8,995$
X_3^2	18,646	1	12,153	1,53	0,028	-8,258	$\pm 6,667$
Erro Total	1004,26	4	15,0675				
Total Corrigido	1004,26	13					
R^2	0,952

Figura 38 – Diagrama de Pareto para remoção de cor em 5 minutos de tratamento ($t_v=4$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ($[Corante]$).

A partir destes resultados pode-se observar que quanto maior a concentração de corante, menor a remoção de cor em 5 minutos, verificado pelo efeito negativo predominante dessa variável. O efeito quadrático da potência, apesar de não ser estatisticamente significativo, apresentou certa importância em relação ao das demais variáveis. A justificativa física para estas observações é que a reação foto-Fenton é beneficiada quando há boa transmitância da radiação no meio, isto é, quando o meio absorve pouco a radiação UV-visível, e o aumento da concentração de corante prejudica a transmitância. Mesmo assim, a radiação apresentou um efeito positivo relativamente importante para a remoção de cor. Além disso, já foi verificado que a ação dos radicais hidroxila, principais oxidantes deste tipo de tratamento, não é tão eficaz junto ao grupo cromóforo da molécula do corante. Os gráficos da interação entre X_3 e as variáveis X_1 e X_2 estão apresentados na Figura 39.

Figura 39 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).

A partir dos gráficos da Figura 39 é possível verificar que a remoção de cor em 5 minutos é maior para menores valores de concentração de corante. Em relação à potência, tanto para maiores valores de X_3 e X_2 , quanto para menores valores, o aumento da variável X_1 (potência elétrica das lâmpadas) levou à diminuição da remoção de cor em 5 minutos, entretanto há um ponto de inflexão, seguido do aumento da remoção. Este fenômeno pode ser explicado pela alteração da cinética de remoção de cor, resultante da ação conjunta das variáveis independentes, de modo que, ao se fixar o tempo como variável resposta, pode-se gerar o ponto de inflexão observado. Para a interação com a concentração de peróxido de hidrogênio, para maiores concentrações de corante, o aumento da $[H_2O_2]$ resulta em maiores remoções de cor em 5 minutos, já para menores concentrações de corante, a influência da variável concentração de H_2O_2 não é tão significativa.

4.4.2 Variável dependente: remoção de cor em 60 minutos

O coeficiente de determinação $R^2=0,949$ indica que o modelo ajustado explica bem a variabilidade dos resultados experimentais para variável remoção de cor em 60 minutos, considerados o domínio experimental e o erro experimental, como apresentado na Figura 40. A média dos resíduos absolutos é igual a 1,52% e o desvio-padrão é igual a 1,18%. O modelo quadrático de superfície de resposta é dada por:

$$Y_2 = 61,85 - 3,8875X_1 + 0,3392X_2 - 11,4036X_3 + 3,15X_1^2 - 13,9145X_1X_2 + 3,4533X_1X_3 + 5,7837X_2^2 + 3,6112X_2X_3 + 4,3099X_3^2 \quad (52)$$

Figura 40 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de cor em 60 minutos de tratamento para remoção de cor em 60 minutos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

A Figura 40 mostra que, para todos os experimentos, o ajuste também foi satisfatório. Pode-se observar a aleatoriedade da distribuição dos resíduos em torno da linha de erro zero com média zero, tanto em relação aos valores experimentais da resposta, quanto em relação às variáveis.

A ANOVA apresentada pela Tabela 16 indica que, assim como foi observado na resposta remoção de cor em 5 minutos, a variável X_3 ([corante]) apresentou efeito negativo estatisticamente significativo com 95% de confiança ($P < 0,05$ e $F = 50,26$). A Figura 41 apresenta o gráfico de Pareto, o qual permite verificar os efeitos calculados para cada uma das variáveis e suas interações.

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para remoção de cor em 60 minutos, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio Padrão
X_1	60,4506	1	60,4506	5,83	0,0731	-7,775	$\pm 3,2192$
X_2	0,460208	1	0,460208	0,04	0,8434	0,678	$\pm 3,2193$
X_3	520,814	1	520,814	50,26	0,0021	-22,807	$\pm 3,2172$
X_1^2	9,9225	1	9,9225	0,96	0,3832	6,300	$\pm 6,4384$
X_1X_2	145,202	1	145,202	14,01	0,0201	-27,829	$\pm 7,4346$
X_1X_3	7,16213	1	7,16213	0,69	0,4525	6,906	$\pm 8,3077$
X_2^2	33,4469	1	33,4469	3,23	0,1468	11,567	$\pm 6,4387$
X_2X_3	7,8354	1	7,8354	0,76	0,4336	7,222	$\pm 8,3061$
X_3^2	20,3137	1	20,3137	1,96	0,2341	8,620	$\pm 6,1567$
Erro							
Total	47,4525	4	10,3631				
Total							
Corrigido	813,292	13					
R^2	0,949

Figura 41 – Diagrama de Pareto para resposta remoção de cor em 60 minutos ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).

A Figura 41 também mostra efeito negativo estatisticamente significativo com 95% de confiança para a interação entre X_1 (Potência) e X_2 ($[H_2O_2]$) ($F=14,01$ e $P<0,05$). O aumento da potência total (aumento do número de lâmpadas acionadas) corresponde ao aumento da potência radiante no intervalo 300-400 nm, conforme o espectro de emissão da fonte (Figura 14), o que favorece as reações de fotorredução do Fe(III), gerando Fe(II) para a reação Fenton e radicais hidroxila adicionais. Por outro lado, o valor negativo da interação X_1X_2 sugere importante efeito sequestrador dos radicais $\bullet OH$ pelas moléculas de H_2O_2 ; efeito que aumenta para maiores concentração de peróxido de hidrogênio no meio, o que é observado ao final de 60 minutos de tratamento, quando todo o peróxido de hidrogênio já foi adicionado à solução (efeito sequestrador do peróxido de hidrogênio, definido no item 2.3.4.1). Nesse caso, o aumento da potência total torna-se pouco efetivo para altas concentrações de H_2O_2 .

A Figura 42 apresenta os gráficos de interação entre as variáveis potência, $[H_2O_2]$ e $[Corante]$. O gráfico de interação entre as variáveis Potência e $[H_2O_2]$ deixa evidente o efeito negativo da interação desta duas variáveis, como discutido anteriormente. Observa-se, por outro lado, que o efeito do aumento da potência é muito positivo quando o peróxido de hidrogênio está sob baixos valores de concentração.

Os gráficos de interação entre X_1 (potência) e X_3 ($[corante]$) e entre X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 mostram que a maior concentração inicial de corante resulta em menor remoção de cor em 60 minutos, tal como avaliado para a resposta remoção de cor em 5 minutos. Observa-se também, que nos gráficos de interação X_1X_3 e X_2X_3 apresenta as mesmas características de ponto de inflexão observadas na resposta remoção de cor em 5 minutos.

Figura 42 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ($[Corante]$) para resposta remoção cor em 60 minutos (Continua).

Figura 42 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]) para resposta remoção cor em 60 minutos (Conclusão).

4.4.3 Variável dependente: taxa máxima de remoção de cor

O ajuste do modelo de superfície para a resposta taxa máxima de remoção de cor apresentou o coeficiente de determinação $R^2=0,739$, indicando que o modelo adotado explica menos adequadamente a variabilidade dos resultados experimentais, levando-se em consideração o domínio experimental das variáveis e o erro experimental (Figura 43). Observando-se os demais gráficos, os resíduos estão bem distribuídos em torno da linha de erro zero e com média zero, em relação aos valores experimentais e às variáveis normalizadas. A média dos resíduos absolutos é igual a 0,008 u.a./min e o desvio padrão é igual a 0,006 u.a./min. A equação 53 apresenta o modelo ajustado:

$$Y_3 = 0,054 - 0,0064X_1 + 0,01205X_2 - 0,00327X_3 + 0,0065X_1^2 - 0,00635X_1X_2 + 0,02428X_1X_3 + 0,00617X_2^2 - 0,03757X_2X_3 - 0,02512X_3^2 \quad (53)$$

Figura 43 – Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de cor. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Continua).

Figura 43 – Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de cor. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).

A Tabela 17 apresenta a análise de variância para a resposta taxa máxima de remoção de cor. A ANOVA indica que nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo com 95% de confiança, como se pode observar na Figura 44. Uma das justificativas para tanto é que os intervalos adotados para cada variável não tenham sido tão abrangentes a ponto de se resolverem seus efeitos.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) para taxa máxima de remoção de cor, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio Padrão
X_1	$1,63 \times 10^{-4}$	1	$1,63 \times 10^{-4}$	0,54	0,5048	-0,01275	$\pm 0,01742$
X_2	$5,81 \times 10^{-4}$	1	$5,81 \times 10^{-4}$	1,91	0,2386	0,02411	$\pm 0,01742$
X_3	$4,28 \times 10^{-5}$	1	$4,28 \times 10^{-5}$	0,14	0,7263	-0,00654	$\pm 0,01741$
X_1^2	$4,23 \times 10^{-5}$	1	$4,23 \times 10^{-5}$	0,14	0,728	0,01300	$\pm 0,03484$
$X_1 X_2$	$3,03 \times 10^{-5}$	1	$3,03 \times 10^{-5}$	0,1	0,768	-0,01270	$\pm 0,04023$
$X_1 X_3$	$3,54 \times 10^{-4}$	1	$3,54 \times 10^{-4}$	1,17	0,341	0,04856	$\pm 0,04495$
X_2^2	$3,80 \times 10^{-5}$	1	$3,80 \times 10^{-5}$	0,13	0,7412	0,01233	$\pm 0,34841$
$X_2 X_3$	$8,48 \times 10^{-4}$	1	$8,48 \times 10^{-4}$	2,8	0,1698	-0,07516	$\pm 0,04495$
X_3^2	$6,90 \times 10^{-4}$	1	$6,90 \times 10^{-4}$	2,27	0,206	-0,05024	$\pm 0,03332$
Erro Total	$1,21 \times 10^{-3}$	4	$3,04 \times 10^{-4}$				
Total Corrigido	$4,64 \times 10^{-3}$	13					
R^2	0,739

Figura 44 – Diagrama de Pareto dos efeitos calculados para as variáveis independentes para taxa máxima de remoção de cor ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).

4.4.4 Variável dependente: remoção de COT em 60 minutos

Para a resposta remoção de COT em 60 minutos, o coeficiente de determinação $R^2 = 0,896$ indica que o modelo adotado não se ajusta tão bem à variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerando o domínio experimental e o erro experimental, como se pode observar na Figura 45. É possível observar também na Figura 45 que os resíduos se apresentam distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero em relação aos valores experimentais da resposta, assim como em relação às variáveis independentes.

Figura 45 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção de COT em 60 minutos de reação. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Continua)

Figura 45 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção de COT em 60 minutos de reação. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas (Conclusão).

Verificando os resultados dos experimentos realizados para o ponto médio do planejamento experimental, verifica-se que os experimentos 1a e 1c apresentam a mesma tendência dos resultados, e se divergem ao final dos 60 minutos. Tal resultado pode ser resultante de erros experimentais e analíticos. Desta forma, extrapolou-se o resultado do experimento 1a para remoção de COT ao final dos 60 minutos, com base na tendência dos dados experimentais. Tal projeção apresentou remoção de COT de 41% ao final do tratamento com foto-Fenton, como apresentado na Figura 46:

Figura 46 – Resultados de remoção de COT para os experimentos do ponto médio experimental, juntamente com a projeção do resultado do experimento 1a para 60 minutos de reação.

Deste modo, foi realizada uma nova análise estatística para remoção de COT em 60 minutos. Nesta nova análise, o coeficiente de determinação $R^2 = 0,923$ indica que o novo modelo adotado (Equação 54) explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais, considerando o domínio experimental e o erro experimental, com pode-se verificar na figura 47. A mesma figura também apresenta a distribuição aleatória dos resíduos, tanto em relação aos valores experimentais da resposta, quanto em relação às variáveis independentes normalizadas.

$$Y_4 = 43,05 + 4,15X_1 - 2,5260X_2 - 4,3849X_3 - 16,55X_1^2 - 11,8938X_1X_2 + 1,1472X_1X_3 - 11,484X_2^2 - 0,9564X_2X_3 - 7,6818X_3^2 \quad (54)$$

Figura 47 – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção de COT em 60 minutos de reação. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

A ANOVA apresentou, para a variável resposta remoção de COT em 60 minutos de tratamento, efeito negativo estatisticamente significativo com 95% de confiança para o efeito quadrático de X_2 ($[H_2O_2]$), para a interação de X_1 (potência) e X_2 ($[H_2O_2]$) e para o efeito quadrático de X_1 (potência), com $F=10,42$, $F=8,39$ e $F=21,65$, respectivamente ($P=0,05$), conforme indicado na Tabela 18.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para remoção de COT em 60 minutos, considerando os experimentos da Tabela 6 e os resultados da Tabela 14.

Condição	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do Efeito	Desvio Padrão
X_1	68,89	1	68,89	5,45	0,0799	8,300	$\pm 3,5566$
X_2	25,5208	1	25,5208	2,02	0,2285	-5,052	$\pm 3,5567$
X_3	77,0055	1	77,0055	6,09	0,0691	-8,770	$\pm 3,5544$
X_1^2	273,903	1	273,903	21,65	0,0096	-33,100	$\pm 7,11319$
X_1X_2	106,09	1	106,09	8,39	0,0443	-23,788	$\pm 8,21385$
X_1X_3	0,790492	1	0,790492	0,06	0,8149	2,295	$\pm 9,17849$
X_2^2	131,867	1	131,867	10,42	0,032	-22,968	$\pm 7,11361$
X_2X_3	0,0549639	1	0,0549639	0,04	0,8451	-1,913	$\pm 9,17664$
X_3^2	64,5335	1	64,5335	5,1	0,0868	-15,364	$\pm 6,80197$
Erro							
Total	50,5975	4	12,6494				
Total Corrigido	655,154	13					
R^2	0,923						

A Figura 48 apresenta o Diagrama de Pareto, no qual é possível observar melhor os efeitos das variáveis independentes e suas interações.

Figura 48 – Diagrama de Pareto dos efeitos calculados para as variáveis independentes para remoção de COT em 60 minutos ($t_{v=4}$, $\alpha=0,025 = 2,7767$) para X_1 (Potência), X_2 ($[H_2O_2]$) e X_3 ([Corante]).

A Figura 48 reforça o efeito negativo da interação da potência e da concentração do peróxido de hidrogênio e do peróxido de hidrogênio a altas concentrações. Esse efeito para remoção de COT em 60 minutos pode ser explicado

em termos do efeito sequestrador de radicais hidroxila por moléculas de H_2O_2 em alta concentração, contrapondo-se ao efeito positivo do aumento da potência, como já discutido. O gráfico da interação entre essas duas variáveis, apresentado pela Figura 49(a), corrobora essa afirmação. Quando em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, o aumento da potência foi acompanhado da diminuição da remoção de COT. Já para menores valores de concentração de H_2O_2 , o efeito é contrário, isto é, o aumento da potência promove a remoção de COT, como esperado. Pode-se observar pela Figura 49(b) que o modelo adotado gerou uma superfície com ponto máximo para remoção de COT em 60 minutos.

Figura 49 – Gráficos de interação entre as variáveis X_1 (Potência) e X_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) para remoção de COT em 60 minutos de tratamento, tomando-se valores médios experimentais. (b) Superfície de resposta para X_1 (Potência) e X_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$), tomando-se valores intermediários para as demais variáveis.

4.4.5 Avaliação do ponto máximo calculado

Como se pode observar pelos resultados da Etapa II, o modelo da variável resposta remoção de COT em 60 minutos também sugere uma região de máximo, ao se variar X_1 (potência) e X_2 ($[H_2O_2]$) e fixando-se as demais variáveis, como apresentado pela Figura 50. A partir da equação do modelo proposto pela análise estatística, foram avaliadas as melhores condições para cada uma das variáveis independentes para o melhor resultado de remoção de COT em 60 minutos, através da pesquisa de máximos utilizando o *software MATLAB*. O polinômio sugeriu um ponto de máximo, sob as condições experimentais apresentadas pela Tabela 19:

Tabela 19 – Condição experimental para Y_1 (remoção de cor em 5 minutos), Y_2 (remoção de cor em 60 minutos), Y_3 (taxa máxima de remoção de cor) e Y_4 (remoção de COT em 60 minutos).

EXP	X_1 (Potência)	X_2 ($[H_2O_2]$)	X_3 ($[Corante]$)	Y_1 (%)	Y_2 (%)	Y_3 (u.a./min)	Y_4 (%)
PM2 _{calc}	0,1868 (360 W)	-0,1959 (15,1mM)	-0,2593 (49,6mg/L)	46,3	65,2	0,047	44,25
PM2 _{exp}	0,1868 (360W)	-0,1959 (15,1mM)	-0,2593 (49,6mM)	55,0	66,5	0,065	40,6

A partir das condições experimentais verificadas como as melhores, foi realizado o experimento PM2_{exp}, para verificação experimental do modelo. O resultado obtido para remoção de cor em 5 minutos foi 55,0%, se equiparando com os melhores resultados para esta resposta obtidos pela ETAPA II, os quais apresentaram remoção máxima ao redor de 56%. Entretanto, o resultado experimental superou a expectativa do valor calculado para Y_1 . Para a resposta remoção de cor em 60 minutos, o resultado experimental apresentou 66,5%, bem próximo o valor calculado de 65,2%, mas ficando um pouca acima da média de 62% dos demais experimentos realizados da ETAPA II. A taxa máxima de remoção de cor apresentada foi de 0,065 u.a./min, também superando o valor experimental calculado de 0,047 u.a./min e ficando entre os 3 melhores resultados obtidos para esta variável resposta. Por fim, para o COT, a remoção ao final dos 60 minutos foi de 40,6%, se apresentando 10% abaixo do valor calculado para esta resposta. Ao se comparar com os demais experimentos realizado na ETAPA II, o resultado de 40,6% está entre os quatro melhores resultados obtidos para esta resposta. É possível verificar, entretanto, que os resultados apresentados pelo experimento PM2_{exp}, para a resposta remoção de COT em 60 minutos se encontram dentro de um erro

analítico e experimental, uma vez que para se obter os 44,2% de remoção de COT o resultado de 12,1 mgC/L deveria ser 11,3 mgC/L. A Figura 50 apresenta a evolução da absorbância e do COT ao longo dos 60 minutos de reação.

Figura 50 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) ao longo do tempo de realização do experimento PM2_{exp} (Diluição 1:3).

4.5 Resultados ETAPA III

A seguir, serão apresentados os resultados de dois experimentos como ilustração, tendo como base os resultados observados nas ETAPAS I e II. Primeiramente, será apresentado o experimento integrando os processos O₃ e foto-Fenton e, posteriormente, o experimento utilizando apenas o processo O₃ em modo contínuo.

4.5.1 Integração dos experimentos O₃ e Foto-Fenton

A partir dos resultados dos experimentos preliminares à ETAPA I e dos resultados dos experimentos realizados nas ETAPAS I e II, é possível verificar que o ozônio (sendo oxidação por ozônio, O₃/UV ou O₃-H₂O₂/UV) possui maior poder de ação quanto à descoloração da solução de corante e o processo foto-Fenton apresentou resultados positivos para a remoção de COT. Portanto, verificou-se a possibilidade de integrar os processos de oxidação por ozônio seguido pelo processo foto-Fenton, visando a remoção de cor e de COT.

Para a escolha das condições experimentais do processo foto-Fenton e da concentração de corante inicial utilizada, foram comparados os experimentos 1c, 8 e PM2_{exp}, uma vez que estes três experimentos apresentaram bons resultados para remoção de COT em 60 minutos, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Comparação das condições experimentais e dos resultados dos experimentos 1c, 8 e PM2_{exp}.

EXP	X ₁ (Potência)	X ₂ ([H ₂ O ₂])	X ₃ ([Corante])	Y ₄ (%)
1c	0,0000 (320 W)	0,0000 (17,5 mM)	0,0000 (60,0 mg/L)	45,1
8	0,5000 (400 W)	-0,8660 (6,7 mM)	0,0000 (60,0 mg/L)	42,2
PM2 _{exp}	0,1868 (360 W)	-0,1959 (15,1 mM)	-0,2593 (49,6 mg/L)	40,6

O experimento 8, cujo resultado se mostrou satisfatório e superior ao do experimento de ponto de máximo sugerido (PM2_{exp}), apresentou o melhor relação custo-benefício, uma vez que houve o menor consumo do reagente peróxido de hidrogênio entre os 3 experimentos e, apesar da potência elétrica total ter sido um pouco maior, a diferença quanto a esta variável não foi tão significativa. Para a definição da concentração de ozônio na mistura gasosa injetada, foi utilizada a condição do ponto de máximo considerado no item 4.3.5. Assim, as condições adotadas para a realização do experimento estão apresentadas pela Tabela 21.

Tabela 21 – Condições experimentais do processo integrado de oxidação por O₃/foto-Fenton.

EXP	[Corante]	[O ₃]	pH	Potência	[H ₂ O ₂]
O ₃ /foto-Fenton	60 mg/L	40 mg/L	3,0	400W	6,7 mmol/L

A partir dos resultados apresentados pela Figura 51, observa-se que apenas a ação do processo de oxidação por ozônio já permitiu remoção de cor de 97,4% ao final de 15 minutos de reação, porém remoção não significativa de COT após esse intervalo de tempo. Ao iniciar a reação foto-Fenton, a adição de solução de Fe(II) conferiu um tom amarelado à solução pré-tratada por oxidação por ozônio. Para minimizar esta influência, corrigiu-se a leitura da absorbância descontando-se o valor correspondente à absorbância da solução aquosa de Fe (II) a 0,25 mmol/L.

Quanto à remoção de COT, os resultados indicaram remoção de 69,5% ao fim de 60 minutos após o início da reação foto-Fenton, verificando uma melhoria significativa desta resposta devido à maior transmitância no meio, como pretendido.

Figura 51 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) para o experimento integrado O_3 – foto-Fenton. A linha pontilhada separa os momentos de ação de cada tratamento, sendo os 15 primeiros minutos correspondentes ao tratamento com O_3 somente e após estes 15 minutos o tratamento pelo processo foto-Fenton (Diluição 1:3).

Mesmo que ilustrativo, a aplicação do processo integrado de oxidação por O_3 /foto-Fenton indica que a remoção de cor nos primeiros 15 minutos de reação permite um melhor desempenho do processo foto-Fenton, uma vez que há o aumento da transmitância do meio após a remoção prévia de cor, na região de comprimentos de onda em que o processo foto-Fenton ocorre, o que favorece a foto-redução do Fe(III) a Fe(II).

4.5.2 Processo de oxidação por O_3 em modo contínuo

Uma vez observado o resultado positivo da ação conjunta dos processos O_3 , seguido pelo foto-Fenton, sugeriu-se avaliar o comportamento do processo de oxidação por O_3 somente, em modo contínuo. Para a realização deste experimento foram adotadas as mesmas condições experimentais para O_3 , pH e [corante] no experimento de integração dos processos O_3 e foto-Fenton (Tabela 22).

Tabela 22 – Condições experimentais do experimento O_3 contínuo.

EXP	[O_3]	[Corante]	pH
O_3 (contínuo)	40 mg/L	60,0 mg/L	3,0

A Figura 52 apresenta os resultados de absorbância (405 nm) e de COT ao longo do experimento O_3 contínuo. Observa-se que o regime permanente para absorbância nesse comprimento de onda característico do corante em estudo foi atingido já em 2 minutos de tratamento, com remoção de cor de 98,7%. Observa-se também que, para concentração de COT em solução, o regime permanente foi atingido em cerca de 60 minutos de tratamento, com remoção total de 25,5 %.

Figura 52 – Resultados de absorbância em 405 nm (em branco) e COT (em preto) para o experimento O₃ contínuo (Diluição 1:3). Vazões de entrada e saída iguais a 42 mL/min.

Figura 53 – Espectro de absorção de amostras coletadas em diferentes tempos do experimento O₃ (legenda) (Diluição 1:3).

Vale acrescentar que o padrão de evolução dos espectros de absorção observados na Figura 53, sugerindo a formação de subprodutos resultantes da degradação do corante (que absorvem em comprimentos de onda deslocados para a esquerda), e sua posterior degradação, foi similar aos padrões de evolução observados nos experimentos da ETAPA I envolvendo a oxidação por ozônio em processo batelada. Ressalta-se que os subprodutos sugeridos na Figura 53 e observados a partir de 5 minutos (100% de remoção de cor) não conferem coloração à solução aquosa.

4.5.3 Avaliação econômica

Em decorrência do resultado satisfatório do experimento de integração entre os processos de oxidação por O_3 e foto-Fenton, buscou-se realizar uma avaliação preliminar de custos deste tratamento. A Tabela 23 apresenta os valores de custos estimados, considerando as condições experimentais adotadas em cada processo e os tempos de tratamentos de 5 minutos para o processo de oxidação por O_3 , uma vez que a descoloração dos 10 L de solução foi atingida nesse período de tempo, e de 60 minutos de tratamento por foto-Fenton, necessário para remoção satisfatória de carga orgânica.

Tabela 23 – Avaliação preliminar de custos para o tratamento integrado de oxidação por ozônio (5 minutos) e foto-Fenton (60 minutos).

Insumo	Condição experimental	Consumo	R\$/Unidade	Custo Total*
Gerador ozônio	80 W	6,67 Wh	R\$ 207,15/ MWh	R\$ 0,001
O_2 (98%)	0,5 L/min	2,5 L = $2,5 \times 10^{-3} m^3$	R\$ 115,00 /10 m^3	R\$ 0,03
Lâmpadas (Potência elétrica)	400 W	400 Wh	R\$ 207,15 / MWh	R\$ 0,08
H_2O_2 (29% m/m)	6,7 mmol/L	7,0 mL	R\$ 2,22/L	R\$ 0,016
Sulfato de Ferro II	0,25 mmol/L	7,0 g	R\$ 31,05/kg	R\$ 0,22
TOTAL (para 10 L)				R\$ 0,35
TOTAL (por unidade de volume tratado)				R\$ 0,035/L
TOTAL (em termos de corante removido por volume tratado)				R\$ 0,063/ (g corante L)
TOTAL (em termos de COT removido por volume tratado)				R\$ 0,34/(gC L)

*Os valores dos custos foram baseados em cotações. O custo da tarifa de energia elétrica foi baseada nos valores médios das tarifas de energia elétrica para setor industrial (2006) (Fonte: DIEESE, 2007). O custo do peróxido de hidrogênio foi estimado a partir do valor de venda da Degussa para solução 50%; para o sulfato de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) o valor foi estimado a partir do site da Chemical Week (www.chemweek.com). Na avaliação, não foram considerados custos de investimento, frete, manutenção, mão-de-obra, estocagem de reagentes, separação e posterior condicionamento de efluente tratado, bem como custos energéticos relacionados à operação de bombas.

Com base nos valores estimados dos custos operacionais, verifica-se que para o tratamento de 10 litros de solução de corante pelo processo proposto em operação batelada o custo total é de R\$ 0,35. Apenas para efeito de comparação, o custo médio de tratamento na ETE Barueri da Sabesp, que possui capacidade nominal de vazão de $7 m^3/s$, é de R\$ 0,000094/L de esgoto tratado (SAMPAIO; GONÇALVES, 2004). O custo estimado é de R\$ 0,34 para mineralização de cada grama de COT por litro de solução e de R\$ 0,06 para remoção de cada grama de corante por litro de solução tratado. Nota-se que a remoção de cor apresenta custo

cinco vezes menor que o da remoção de carga orgânica, já que o tempo de oxidação por ozônio é muito pequeno, o que, a princípio, é potencialmente atrativo para a aplicação industrial.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou estudar a ação dos processos baseados na oxidação por ozônio (em particular $O_3-H_2O_2/UV$) e foto-Fenton quanto à degradação de um corante comercial em solução aquosa, através das respostas remoção de cor em 5 minutos, remoção de cor em 60 minutos, taxa máxima de remoção de cor e remoção de COT em 60 minutos. A revisão da literatura indicava que os processos propostos apresentassem bons resultados na descoloração e na mineralização do corante, através da reação dos radicais hidroxila, gerados pela adição do peróxido de hidrogênio ao processo O_3/UV e pelo processo foto-Fenton.

Na ETAPA I foi verificado que o processo $O_3-H_2O_2/UV$ apresentou bons resultados para descoloração em poucos minutos de tratamento, sendo a remoção máxima para 5 minutos de tratamento igual a 97,7% e 99,8% ao final de 60 minutos, com taxa máxima de remoção de cor igual a 0,184 u.a./min. Para todos os experimentos a taxa máxima de remoção foi obtida nos primeiros 5 minutos. A partir da análise estatística ANOVA, foi possível verificar que os melhores resultados foram observados para maiores concentrações de ozônio na fase gasosa (40,0 mg/L) e baixos pH (3.0), predominando a ação direta do ozônio sobre o grupo cromóforo. Foi possível verificar também que a irradiação não trouxe efeitos significativos e a adição de peróxido de hidrogênio ao processo apresentou efeito negativo para as respostas remoção de cor e taxa de remoção de cor. Quanto à remoção de COT, o processo $O_3-H_2O_2/UV$ não apresentou os resultados esperados, sendo a remoção máxima obtida de 35,6%, sendo que o peróxido de hidrogênio juntamente com o emprego da irradiação apresentou efeito negativo para essa resposta. Portanto, a aplicação do processo $O_3-H_2O_2/UV$, nas condições propostas por este estudo, não foi satisfatório uma vez que para a descoloração o processo de oxidação por O_3 em meio ácido já se mostrou muito eficiente e que a ação esperada dos radicais hidroxila para a mineralização do corante não foi atingida.

Os resultados apresentados pela ETAPA II mostraram que o processo foto-Fenton não permitiu obter resultados melhores em relação à descoloração quando comparados aos obtidos na ETAPA I, resultando em remoção máxima de cor igual a 56,1% em 5 minutos de tratamento e 78% ao final de 60 minutos de tratamento. A análise estatística ANOVA indicou apenas efeito negativo estatisticamente significativo para concentração de corante, o que reforça a observação da pouca

efetividade da ação dos radicais hidroxila junto ao grupo cromóforo do corante. Quanto à remoção de COT em 60 minutos, os resultados se apresentaram melhores em relação aos obtidos pela ETAPA I, com remoção máxima de 45,1%. A ANOVA apresentou efeito negativo para o efeito quadrático da potência elétrica nominal, para o efeito da interação entre X_1X_2 e para o efeito quadrático da concentração de peróxido de hidrogênio (X_2^2), sugerindo forte inibição decorrente do efeito sequestrador de radicais livres pelo peróxido de hidrogênio em suas maiores concentrações (30 mmol/L), contrapondo-se ao efeito positivo da potência. Foi possível sugerir também que a coloração da solução comprometeu a transmitância do meio para a reação de foto-redução do Fe(III) a Fe(II), comprometendo a eficiência da aplicação do processo foto-Fenton sem que se considerasse a descoloração prévia da solução do corante.

Os resultados indicaram também que o efeito da irradiação em ambos os processos não foi determinante, o que provavelmente se deve a limitações da geometria do reator e ao campo de radiação associado.

Na ETAPA III foram realizados experimentos complementares ao estudo da ação dos processos. Em função dos resultados observados nas ETAPAS I e II foi possível concluir que os processos possuem diferentes ações sobre a molécula de corante estudada, sendo o processo de ozônio aplicável para a descoloração (ação sobre o grupo cromóforo) e o foto-Fenton para a remoção de COT. O experimento proposto para a avaliação dos processos integrados, objetivando primeiramente a remoção da cor e, posteriormente, a remoção do COT, apresentou bons resultados. A remoção de cor em 15 minutos foi igual a 97,4% e ação do processo foto-Fenton permitiu aumento significativo da remoção de COT para 69,5%, sugerindo que o aumento da transmitância do meio influencia a eficiência do processo. Como complemento, o experimento realizado em modo contínuo e baseado na oxidação por ozônio mostrou que é possível realizar um pré-tratamento por ozônio pelo reator (coluna de contato) com baixo tempo de residência, graças à rápida ação do ozônio.

Finalmente, pode-se considerar a aplicabilidade do processo combinado de oxidação por ozônio e foto-Fenton ao tratamento de efluentes de indústrias têxteis, para remoção de cor e carga orgânica, respectivamente. A avaliação econômica, ainda que muito simplificada, sugere que o tratamento combinado pode vir a apresentar baixo custo de operação. Além disso, o tratamento da cor permite que o

efluente tratado possa ser reutilizado no processo produtivo, diminuindo o consumo de insumos, reduzindo os custos.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Listam-se abaixo, as propostas de trabalhos futuros de modo a dar continuidade a esta pesquisa:

- Incluir como variável independente para o processo foto-Fenton a concentração de ferro em solução, otimizando-a;
- Estudar mais detalhadamente a condição contínua do processo oxidação por O_3 , avaliando-se os efeitos da concentração de ozônio e tempo de residência no reator;
- Estudar sistematicamente o processo integrado de oxidação por O_3 e foto-Fenton tendo em vista identificar condições operacionais ótimas;
- Estudar mais detalhadamente a evolução da composição da solução aquosa ao longo do tratamento pelo processo de oxidação por O_3 , bem como sua toxicidade, tendo em vista a associação a processos biológicos de tratamento;
- Aplicar o processo integrado ao tratamento de efluente bruto fornecido por indústrias do ramo têxtil, de modo a avaliar o real comportamento dos processos;
- Desenvolver a síntese e o projeto de processo de tratamento integrado, avaliando sua viabilidade econômica de modo rigoroso, para condições de operação otimizadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (OAP) for water purification recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51 – 59, 1999.
- BATTINO, R. **Oxygen and ozone solubilities**, Solubility Data Series, Flanklin Book Company, Inc. USA 1992.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation – A cheap and efficient wastewater treatment method. **Res. Chemical Intermediate**, v.23, p. 341 – 354, 1997.
- BELTRÁN F. J., **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**, Lewis Publishers, Boca Raton 2004.
- BESZEDITS, S. Ozonation to decolour textile effluents. **Am. Dyest. Rep.** v. 69, p.37-55, 1980.
- BUCKLEY, C. A. Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. **Water Science and Technology**. v.25 (10), p. 203-209, 1992.
- BÜHLER, R.E.; HOIGNÉ, J. Ozone Decomposition in Water Studies. **J. Phys. Chem.**, v. 88, p. 2560-2564, 1984.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental** São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305p.
- BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado, 1988.
- BRASIL, Lei 9433 de 08 de janeiro de 1997. Política Nacional de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L9433.htm> acesso em: 25/06/2009.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução 237 de 19/12/1997. Dispõe sobre licenciamento ambiental; competência da União, Estados e Municípios; listagem de atividades sujeitas ao licenciamento; Estudos Ambientais, Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental. Disponível em:
 <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>> acesso em: 18/07/2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução 357 de 17/03/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> acesso: 01/09/2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), **O problema da escassez de água no mundo**, disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta_escassez.asp>. Acesso: 24 de junho de 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), **Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria Têxtil**: 2ed, São Paulo: CETESB, 2001. 40p.

DEZOTTI, M. Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos. Rio de Janeiro, COPPE-UFRJ, 2003.

DEPARTAMENTO INTERSINDICAL DE ESTATÍSTICA E ESTUDOS SOCIOECONOMICOS (DIEESE) **As Tarifas de Energia Elétrica no Brasil: sistemática de evolução e correção de valores**. Nota Técnica n° 58, Dezembro 2007. Disponível em: <<http://www.dieese.org.br/notatecnica/notatec58TarifaEnergia.pdf>> Acesso em: 26 de outubro de 2009.

FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. **Talanta**, v. 63, p.1061–1067, 2004

GARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo v. 23, nº1, p.71-78, fev. 2000.

GÖB, S. **Optimierung und modellierung der photochemisch beschleunigten Fenton-reaktion**. Fulda: Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe, 2001. 88 p.

GONZALEZ, M. C.; BRAUN, A. M. **VUV Photolysis of Aqueous-Solutions of Nitrate and Nitrite** Research of Chemical Intermediates [SI] v.1, n. 8-9, p. 837-851, 1995.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water, a practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim: Alemanha, 2000.

- GOULD, J. P.; GROFF, K. A.. The kinetics of ozonolysis of synthetic dyes. **Ozone Sci. Eng.** v. 9, p. 153-164, 1987.
- HSING, H-J.; CHIANG, P-C.; CHANG, E.-E.; CHEN, M-Y. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 8 – 16, 2007.
- HROVOJE, K. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and O₃ based technologies. **Chem. Eng. J.**, v. 123, p. 127-137, 2006.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, 1, p. 78-82, 2002.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 35-57, 2006.
- KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by azo ozonation in a bubble column reactor. **Desalination**, v. 158, p. 233 – 240, 2003.
- KUO, W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. **Chemosphere**, v. 39, 11, p. 1853 – 1860, 1999.
- KUSAKABE, K.; ASO, S.; WADA, T.; HAYASHI, J.; MAROOKA, S.; ISOMUTTA, K. Destruction rate of volatile organochlorine compounds in water by ozonation with ultraviolet radiation, **Water Research Journal**, v.25, 1199– 1203, 1991.
- KUSIC, H.; KOPRINAVAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, 127-137, 2006.
- LAW, S. E.; WU, J.; HITCHCOCK, D. R.; EITEMANN, M. A. Ozone decolourization of cotton dyehouse wastewater. In: International ASAE Meeting, Phoenix, Arizona, 1996.
- LEGRINI, O.; OLIVEIROS E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.
- LEITE, P. R. S. C. Água, bem mais precioso do milênio In: Seminário: Água, bem mais precioso do milênio, 2000, Supremo Tribunal de Justiça. **Centro de Estudos Jurídicos - CEJ**, nº 12, p. 05 a 07, set/dez 2000.

- MASTEN, S.J.; DAVIES, S.H.R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. A180, 1994.
- MELO, A. R. **Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil**. 2005. 219 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; GHANBARY F. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 305 – 310, 2007.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 315 – 321, 2004
- NOGUEIRA, K. R. B. **Estudo de processo de fotodegradação de efluentes contendo contaminantes orgânicos de interesse industrial em reator solar**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- NUÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL; J. A., TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactivities dyes from textile dyeing using, Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 647-652, 2007.
- OPPENLANDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim; [Cambridge] : Wiley-VCH, 2003
- PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. Tumbridge Wells: IWA Publishing, 2004, 356 p.
- PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, 525-532, 2006.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in **Environmental Science and Technology**, v. 36(1), 1-84, 2006.
- PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dyes reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, p.121-139, 2004.

- SAMPAIO, A. O. ; GONGALVEZ, M. A. Custos operacionais de estações de tratamento de esgoto por lodos ativados: Estudo de caso ETE-Barueri. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 676 – 685.
- SÃO PAULO (ESTADO). Lei 7663 de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/lrh2000/LE/Leis/03_LEI_n_7663_de_30_de_dezembro_de_1991.htm> acesso em: 25 de junho de 2009.
- SÃO PAULO (ESTADO) Lei n 12183 de 29 de dezembro de 2005. Dispõe sobre a cobrança pela utilização dos recursos hídricos do domínio do Estado de São Paulo, os procedimentos para a fixação dos seus limites, condicionantes e valores, e dá outras providencias. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2005/lei%20n.12.183,%20de%2029.12.2005.htm>> acesso em: 26 de outubro de 2009.
- SASSANO, F. C. N. **Integração entre os Processos Foto-Fenton e Lodos Ativados no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- SOARES, O. S. G. P.; ÓRFÃO, J. J. M., PORTELA, D., VIEIRA, A., PEREIRA, M. F. R., Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1664-1673, 2006.
- SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. L. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, p. 335-356, 1998.
- TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático 3 – LQA - IQ - UNICAMP, Campinas, 2004.
- USGS, United States Geological Survey, **Water distribution** Disponível em: <<http://ga.water.usgs.gov/edu/waterdistribution.html>> Acesso em 15 de julho de 2009.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 72, 289-302, 1998.
- WALLING, C. Fenton's reagents revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p. 125 – 131, 1975.