

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

FERNANDA PAROLIN

**Estudo, otimização e aplicação de microondas  
acoplado ao processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV  
na degradação da tartrazina**

SÃO CARLOS

2011

FERNANDA PAROLIN

**Estudo, otimização e aplicação de microondas  
acoplado ao processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV  
na degradação da tartrazina**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química de São Carlos da Universidade  
de São Paulo para obtenção do Título de  
Mestre em Ciências

Área de Concentração:  
Química Analítica

Orientador: Prof. Dr.  
Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos  
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 02/09/2011

Fernanda Parolin

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Professor Doutor Eduardo Bessa Azevedo, que superou todas as dificuldades e se manteve presente e disposto auxiliando na elaboração dessa dissertação.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Rodrigo, Sérgio, Ana e Alcir pela ajuda e descontração nas horas de trabalho. Em especial ao Ulisses, que foi quem me guiou e me socorreu quando tudo parecia estar dando errado.

Aos amigos, que em algum momento me acompanharam nesse período, Carol, Samira, Luana, Maráissa, Lorena, Paula e Natália pelo apoio, carinho, compreensão e amizade.

Ao meu namorado Felipe, por ter aparecido na hora certa, me apoiando e incentivando a sempre seguir em frente.

Aos meus pais e minha irmã, que são os responsáveis por eu chegar até aqui, que me ouviram e deram forças sempre que precisei.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

PAROLIN, F. **Estudo, Otimização e Aplicação de Microondas Acoplado ao Processo Oxidativo Avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV na Degradação da Tartrazina**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Os corantes azo são amplamente utilizados em muitas indústrias, entre elas as alimentícias, farmacêuticas e têxteis. Quando essas moléculas estão presentes no efluente industrial tornam o seu tratamento, que na maioria dos casos é biológico, difícil. Suas complexas estruturas são altamente estáveis e a presença de grupos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H) torna o corante ácido e altamente solúvel em água. Um exemplo deste tipo de corante é a tartrazina que pode causar efeitos adversos para a saúde humana, como alergia. Desde o início dos anos 70, quando os Processos Oxidativos Avançados (POAs) foram reconhecidos por sua capacidade de degradar poluentes em meio aquoso, houve um aumento significativo nas pesquisas por duas razões: a diversidade de tecnologias envolvidas e a grande variedade de efluentes que os POAs são capazes de tratar. A fotoquímica assistida por microondas (MO) consiste na combinação de dois tipos distintos de radiação eletromagnética, microondas e UV/VIS, na ativação de reações químicas. Frequentemente está associada ao uso de uma lâmpada de descarga sem eletrodo (LDE) que gera radiação ultravioleta (UV) sob a influência de um campo de microondas. O presente trabalho tem como objetivo tratar uma solução de tartrazina (25 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MO e otimizando-o a fim de se obter a maior degradação com a utilização da menor quantidade de oxidante possível. Para tanto, elaborou-se um planejamento fatorial com a finalidade de observar o comportamento das variáveis independentes pH e concentração inicial de peróxido de hidrogênio no processo. A partir dos resultados, elaborou-se um planejamento composto central a fim de se ajustar um modelo polinomial aos dados obtidos. A condição ótima de tratamento para as variáveis independentes foi: pH = 2,6 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. A variável-resposta observada foi a remoção de cor (por meio da integração da área dos espectros na região do visível). A cinética obtida para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MO foi de ordem zero, com  $k = 3,9 \times 10^{-2} \text{ u.a.}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e, aproximadamente, 92% de descolorimento em 24 minutos. A biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO) e a análise de carbono orgânico total (COT) não apresentaram variação significativa. No entanto, pôde-se observar, através da CE<sub>50</sub>, que o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MO reduziu a fitotoxicidade da solução de tartrazina, indicando a possível formação de intermediários de degradação menos tóxicos que a molécula original. A avaliação do efeito das microondas foi feita pelo estudo da degradação da solução de tartrazina através dos processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MO e UV/MO, sendo que o descolorimento não passou de 20%, indicando que as MO influenciam no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV devido ao possível sinergismo com a radiação UV e também pelos possíveis efeitos térmicos e não térmicos exercidos por essa radiação.

Palavras-chave: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Microondas. Planejamento experimental. Tartrazina.

## ABSTRACT

PAROLIN, F. **Study, Optimization, and Application of Microwaves Coupled to the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Advanced Oxidation Process in the Degradation of Tartrazine**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Azo dyes are extensively used in many industries such as food, drugs, and textiles ones. When these molecules are present in the industrial wastewaters, they make their treatment, which is in most cases a biological one, quite difficult. Their complex structures are very stable and the presence of sulfonic groups (-SO<sub>3</sub>H) makes the azo dyes acid and highly water-soluble. Tartrazine is an example of these dyes and can cause adverse effects to human health, like allergy. Since the early 70's, when Advanced Oxidation Processes (AOPs) were recognized by their capacity of degrading pollutants in aqueous media, there was a significant increase in research and for two reasons: the diversity of technologies involved and the many kinds of wastewaters that AOP can treat. The microwave-assisted photochemistry is the combination of two distinct types of electromagnetic radiations: microwave (MW) and UV/VIS. It is often associated with the use of an electrodeless discharge lamp (EDL), which generates ultraviolet (UV) radiation when placed in a microwave field. The aim of the present work is to treat a solution of tartrazine (25 mg L<sup>-1</sup>) by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MW process, as well as optimizing the process in order to obtain degradation with the use of the lowest possible amount of oxidant. For that purpose, a factorial design was performed to observe the effect of the independent variables pH and hydrogen peroxide concentration. With the results obtained, a composite central design was performed to fit a polynomial model to the data. The optimum treatment condition was: pH = 2.6 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. The response variable was color removal (measured by the area under the spectra obtained in the visible region). The decolorization kinetics of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MW process followed a zero order model, with  $k = 3,9 \times 10^{-2}$  u.a.<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> and color removal achieved 92% in 24 minutes. The biodegradability (BOD<sub>5</sub>/COD) ratio and total organic carbon (TOC) analyses showed no significant changes. However, through the CE<sub>50</sub> maybe observed that the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MW process reduced the toxicity of the tartrazine solution, indicating the possible formation of less toxic intermediates than the original molecule. The microwaves effect was assessed in a degradation study of the tartrazine solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MW, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MW, and UV/MW processes, and the decolorization did not exceed 20%, indicating that the MW influence the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process because of the possible synergism with the UV radiation and thermal and non-thermal effects exerted by the radiation.

Key-words: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Microwaves. Experimental design. Tartrazine.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura de dois corantes com o grupo cromóforo em destaque: a) azul indigotina b) amarelo crepúsculo .....	13
<b>Figura 2.</b> Ilustração da lâmpada sem eletrodo (CUREUV, 2011). .....	22
<b>Figura 3.</b> Espectro Eletromagnético (Adaptado de HYPERPHYSICS, 2010). .....	24
<b>Figura 4.</b> Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) desordem das moléculas na ausência de campo eletromagnético; (b) moléculas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético (Adaptado de KINGSTON, 1988). .....	25
<b>Figura 5.</b> Relação entre o fator de perda dielétrica e a absorção de microondas em alguns materiais. (Adaptado de THOSTENSON; CHOU, 1999) .....	26
<b>Figura 6.</b> Esquema de um forno de microondas doméstico (Adaptado de KINGSTON, 1988). .....	27
<b>Figura 7.</b> Trajetória dos elétrons sob influência dos campos elétrico e magnético, num magnetron (HYPERPHYSICS, 2010). .....	28
<b>Figura 8.</b> Arranjo experimental: 1 – condensador; 2 – tubo em alumínio; 3 – reator de vidro; 4 – magnetron; 5 – tubo conector; 6 – cavidade do forno de microondas; 7 – LDE (LIU et al., 2007). .....	30
<b>Figura 9.</b> Forno de microondas modificado para experimentos fotoquímicos assistidos por microondas: (1) magnetron; (2) mistura reacional com a LDE e uma barra magnética; (3) prato de alumínio; (4) agitador magnético; (5) pirômetro infravermelho; (6) tubo de vidro para circulação de água; (7) composto sólido, dentro da cavidade, para absorver o excesso de microondas (KLÁN; HÁJEK; CÍRKVA, 2001). .....	30
<b>Figura 10.</b> Arranjo experimental para a degradação do Acid Orange 7 por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/MO (ZHANG et al., 2006). .....	31
<b>Figura 11.</b> (1) Magnetron; (2) bomba de ar; (3) bomba peristáltica; (4) condensador; (5) LDE; (6) mistura reacional; (7) amostrador (ZHIHIU, 2005a, 2005b). .....	31
<b>Figura 12.</b> Varredura no UV/Vis da solução de Tartrazina 25 mg L <sup>-1</sup> .....	35
<b>Figura 13.</b> Esquema representativo do planejamento composto central: ■ Pontos fatoriais, X Ponto central e ●Pontos axiais (adaptado de CHO; ZOH, 2007). .....	38
<b>Figura 14.</b> (a) Sistema reacional para tratamento de efluente utilizando o processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/MO; (b) Lâmpada de descarga sem eletrodo; (c) Reator fotoquímico. ....	39
<b>Figura 15.</b> Espectro de emissão da lâmpada de descarga sem eletrodo (FUSION UV SYSTEMS, 2010). .....	40
<b>Figura 16.</b> Teste de Fitotoxicidade utilizando sementes de <i>Lactuca Sativa</i> . .....	45
<b>Figura 17.</b> Curva de calibração para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual pelo método do vanadato de amônio. ....	46
<b>Figura 18.</b> Gráfico de Pareto. ....	48
<b>Figura 19.</b> Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial. ....	49
<b>Figura 20.</b> Representação geométrica dos resultados do planejamento composto central. ....	50
<b>Figura 21.</b> Representação geométrica dos resultados do segundo planejamento composto central com menor quantidade de reagente. ....	50
<b>Figura 22.</b> Gráfico bidimensional de superfície de resposta. ....	52
<b>Figura 23.</b> Cinética de descoloramento. [Tartrazina] = 25 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 2,6. ....	53
<b>Figura 24.</b> Mudança no espectro visível da solução de tartrazina em função do tempo de irradiação. (A) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (B) MO; (C) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /MO; (D) UV/MO. ....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Número C.I. e estrutura de alguns corantes. ....	14
<b>Tabela 2.</b> Processos utilizados no tratamento de efluentes (HAO; KIM; CHIANG, 1999). ..	16
<b>Tabela 3.</b> Processos oxidativos avançados para o tratamento de água e efluentes (Adaptado de PARSON; WILLIAMS, 2004). ....	18
<b>Tabela 4.</b> Eficiência do processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação de alguns compostos orgânicos (Adaptado de VENKATADRI; PETERS, 1993). ....	21
<b>Tabela 5.</b> Vantagens e limitações da aplicação de LDEs em reações fotoquímicas (Adaptado de KINGSTON, 1988). ....	23
<b>Tabela 6.</b> Principais características do corante utilizado. ....	35
<b>Tabela 7.</b> Matriz de experimentos com níveis codificados referente a um planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> . ....	37
<b>Tabela 8.</b> Dados referentes à determinação da potência do forno de MO, usando 1 L de água por 120 s. ....	46
<b>Tabela 9.</b> Planejamento Fatorial utilizado no estudo exploratório para avaliar os efeitos do pH e concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no descolorimento da Tartrazina. ....	47
<b>Tabela 10.</b> Planejamento Composto Central. ....	49
<b>Tabela 11.</b> Segundo Planejamento Composto Central. ....	51
<b>Tabela 12.</b> Tabela ANOVA para a variável-resposta de remoção de cor. ....	51
<b>Tabela 13.</b> Valores estimados para o ponto ótimo de tratamento. ....	52
<b>Tabela 14.</b> Comparação dos resultados obtidos com os de outros autores utilizando o mesmo processo em corantes diferentes. ....	54
<b>Tabela 15.</b> Resultados obtidos nas análises para a verificação da eficiência do processo. ....	54



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**ANOVA** – Análise de Variância

**AO7** – Acid Orange 7

**CE<sub>50</sub>** – Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste

**C.I.** – Colour Index

**COT** – Carbono Orgânico Total

**DBO** – Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DQO** – Demanda Química de Oxigênio

**EDTA** – Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

**GL** – Grau de Liberdade

**IG** – Índice de Germinação

**LDE** – Lâmpada de Descarga sem Eletrodo

**MO** – Microondas

**MOC** – Número Médio de Oxidação do Carbono

**MQ** – Média Quadrada

**POA** – Processos Oxidativos Avançados

**SQ** – Soma dos Quadrados

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 Corantes .....	13
2.2 Processos de tratamento de efluentes corados .....	15
2.3 Processos Oxidativos Avançados .....	17
2.3.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	19
2.4 Lâmpada de Descarga sem Eletrodo.....	22
2.5 Microondas .....	23
2.5.1 Aquecimento por microondas.....	24
2.6 Forno de microondas doméstico .....	26
2.6.1 Componentes do forno de microondas .....	27
2.6.1.1 Magnetron.....	27
2.6.1.2 Guia de Ondas.....	28
2.6.1.3 Cavidade do forno.....	29
2.6.2 Adaptações em fornos de microondas .....	29
2.7 Acoplamento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/MO .....	32
3 OBJETIVOS .....	34
3.1 Objetivo Geral.....	34
3.2 Objetivos Específicos .....	34
4 METODOLOGIA .....	35
4.1 Corante.....	35
4.2 Planejamento Experimental .....	36
4.2.1 Planejamento Fatorial ( <i>b<sup>k</sup></i> ) .....	36
4.2.2 Planejamento Composto Central .....	38
4.3 Sistema Reacional.....	39
4.3.1 Peróxido de Hidrogênio .....	40
4.4 Procedimento Experimental.....	41
4.5 Verificação da Eficiência do Tratamento .....	42
4.5.1 Avaliação do Descoramento .....	42
4.5.2 Determinação de Peróxido Residual.....	42
4.5.3 Carbono orgânico total (COT).....	43
4.5.4 Número Médio de Oxidação do Carbono (MOC) .....	43
4.5.5 Biodegradabilidade .....	43
4.5.6 Análise da Fitotoxicidade .....	44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Calibração do Forno de Microondas e Peróxido Residual .....	46
5.2 Estudo e Otimização do Processo .....	47
5.3 Cinética de Descoramento .....	53
5.4 Verificação da Eficiência do Processo.....	54
5.5 Avaliação do efeito das Microondas no Processo .....	55
6 CONCLUSÃO .....	58
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

# **1 INTRODUÇÃO**

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Os efluentes contendo corantes, que são gerados por diversas indústrias, além de provocar poluição visual são capazes de alterar as características físico-químicas e biológicas dos cursos d'água, devido a seu caráter ácido ou básico, elevadas concentrações de sólidos suspensos, alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e fortes colorações, o que leva à redução do oxigênio dissolvido e alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese (MARMITT, 2010). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes são perdidos para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (CLARKE; ANLIKER, 1980; ZOLLINGER, 1991).

Os corantes possuem estruturas diversificadas, complexas e com alta estabilidade química e em geral são substâncias recalcitrantes, ou seja, são dificilmente degradadas biologicamente (ZOLLINGER, 1991).

Sendo assim, processos convencionais de tratamento de efluentes, tais como o tratamento biológico tem baixa eficiência na degradação desses tipos de compostos. Por isso, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa eficaz na degradação de efluentes com estes poluentes recalcitrantes e tóxicos (PAGGA; BROWN, 1988).

Os POAs estão sendo amplamente utilizados no descolorimento de corantes, na degradação de compostos orgânicos (ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; OLYA, 2008), tratamento de águas residuárias (STASINAKIS, 2008), entre outros, sendo indicados como uma das tecnologias mais promissoras na remoção de corantes, devido a sua alta eficiência (CHEN et al., 2008; SHU; CHANG, 2005). Isso inclui o fato dos POAs serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de serem transferidos para outra fase.

O processo  $H_2O_2/UV$  é um dos POAs mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. É um processo simples

que não necessita de altas pressões e temperatura, sendo apenas necessário uma dosagem de peróxido de hidrogênio, uma fonte de UV e um reator fotoquímico (GOGATE; PANDIT, 2004b).

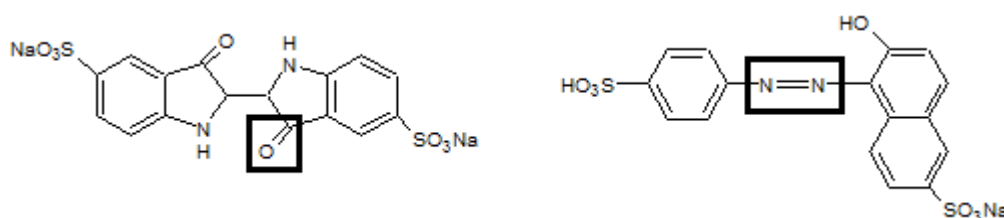
A aplicação de microondas com o processo  $H_2O_2/UV$  começou a ser estudada há pouco tempo e o resultado dessa combinação pode melhorar consideravelmente o desempenho na degradação de vários compostos orgânicos, inclusive os recalcitrantes, devido ao possível aumento na produção de radicais hidroxilas e/ou quebra das moléculas orgânicas. Essa melhoria talvez seja devido à influência de efeitos térmicos ou não-térmicos das microondas, ou até mesmo, por efeitos sinérgicos entre as microondas e a radiação ultravioleta (ZHANG et al., 2006; KLÁN; VAVRIK, 2006).

É um processo bastante promissor na degradação de poluentes recalcitrantes e seu estudo pode conduzir para o desenvolvimento de tratamento de rejeitos que seja mais rápido, robusto, eficiente e de menor custo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corantes

O corante é um composto químico que pode ser fixado a um material conferindo-lhe uma dada cor, devido à presença de grupos cromóforos na sua estrutura. Os grupos cromóforos são caracterizados por exibirem sistemas com ligações duplas conjugadas, sendo os mais comuns:  $>C=C<$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=O$  e  $-N=N-$ . Na Figura 1 podem ser observados exemplos da estrutura de dois corantes e seus respectivos grupos cromóforos (STEFAN, 2004).



**Figura 1.** Estrutura de dois corantes com o grupo cromóforo em destaque: a) azul indigotina b) amarelo crepúsculo

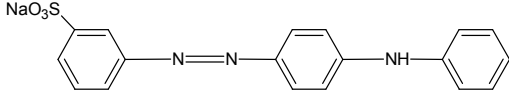
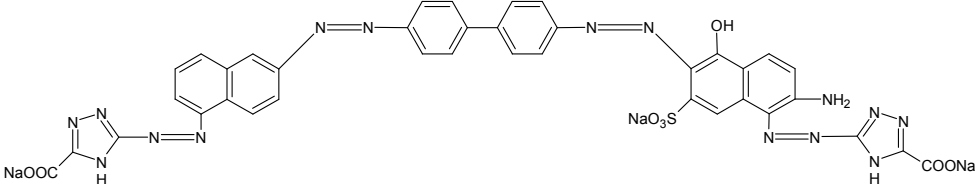
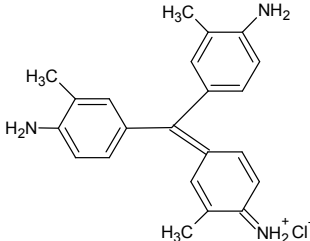
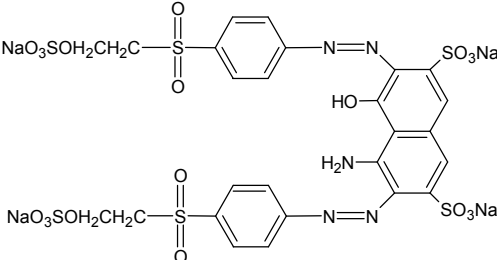
Antigamente, os corantes eram obtidos a partir de fontes naturais, entre os quais podemos citar a henna e o índigo. No entanto, com o passar dos anos e o aumento das exigências mercadológicas em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor a exposição à luz, lavagem, transpiração etc., houve o desenvolvimento de metodologias de obtenção de corantes sintéticos. Desde então, a indústria mundial vem sintetizando milhões de toneladas de corantes (ZOLLINGER, 1991).

Em geral os corantes são compostos complexos, alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais (ABIQUIM, 2010; ZOLLINGER, 1991).

Com a finalidade de identificar corantes iguais comercializados com diferentes denominações, a “Society of Dyers and Colourists” desenvolveu o número Colour Index (C.I.).

Conhecendo-se a estrutura do corante, o número C.I. de 5 dígitos é atribuído. As duas palavras que acompanham o número C.I. indicam a classe e a cor ou tonalidade do corante. Alguns exemplos de estruturas de corantes com seus respectivos números C.I. podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Número C.I. e estrutura de alguns corantes.

Nome genérico (número C.I.)	Estrutura
Acid Yellow 36 (13065)	
Direct Blue 180 (35110)	
Basic Violet 2 (42520)	
Reactive Black 5 (20505)	

Segundo o Color Index os corantes classificam-se pelo seu uso como: diretos, ácidos, azóicos, reativos, dispersos, branqueadores ópticos, à cuba ou à tina, ao enxofre e ao cromo. E também podem ser classificados por sua composição química: nitros, nitrosos, azos, antraquinônicos, sulfurosos, cabônicos, entre outros.

Devido à simplicidade do processo de síntese e ampla aplicação, os azo corantes são os mais empregados, cerca de 60-70% dos corantes têxteis produzidos (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A classe de corantes azo é caracterizada por conter grupos azo (-N=N-) como grupo cromóforo, e dependendo do número de grupos, o corante é chamado de mono-, di-, tri- (etc.) azo. Geralmente estes grupos estão ligados a anéis benzênicos ou naftênicos.

A presença de grupos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H) confere um caráter ácido ao azo corante, além de o tornarem altamente solúvel em água devido ao grupo ser facilmente ionizável. A presença de grupos sulfônicos é mais encontrada em corantes monoazo aniônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

Em relação à toxicidade dos corantes sintéticos e os riscos que podem causar à saúde, a maior preocupação é com a biotransformação dos compostos azo aromáticos. Estes compostos podem ser responsáveis pela formação de aminas aromáticas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (HUNGER, 1994; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Clarke et al. (1995) estimam que pelo menos 150 corantes azo comerciais são cancerígenos, devido à formação de aminas.

A complexidade estrutural dos corantes azo, juntamente com a presença do ácido sulfônico substituído, dificulta o tratamento do efluente devido à estabilidade química desses compostos, sendo necessário estudos constantes no desenvolvimento de processos que ofereçam a melhor relação custo/benefício.

## ***2.2 Processos de tratamento de efluentes corados***

Os tratamentos de efluentes podem ser físico, químico e/ou biológico. A Tabela 2 resume as opções existentes para cada tipo de tratamento.



Dentre esses processos, os mais aplicados no tratamento de efluentes contendo corantes são coagulação/floculação, filtração com membranas, adsorção em carvão ativado e lodo ativado.

**Tabela 2.** Processos utilizados no tratamento de efluentes (HAO; KIM; CHIANG, 1999).

<i><b>Tipo</b></i>	<i><b>Processo</b></i>	<i><b>Exemplo</b></i>
<b>Físico</b>	Membrana	Nanofiltração
	Flotação	Eletroflotação
<b>Químico</b>	Coagulação/Precipitação	Ferro/alumínio/cal com ou sem polímero
	Cloração/Ozonização	Cl <sub>2</sub> , NaOCl, ozônio
	Adsorção	Carvão, sílica
	Redução	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Troca iônica	Resina trocadora de ânion
<b>Biológico</b>	Aeróbio, anaeróbio, anóxico	Lodo ativado, lagoa de estabilização

Vandevivere et al. (1998) fizeram uma revisão de diversas técnicas (lodo ativado, coagulação/floculação, filtração em membrana etc.) no tratamento de efluentes contendo corantes e alta DQO. Eles concluíram que a aplicação isolada do tratamento por lodo ativado é ineficiente na remoção da cor. Já a coagulação apresenta eficiência variável na remoção da cor desses efluentes, uma vez que a eficiência dessa metodologia depende de muitos fatores, tais como, composição, teor de matéria orgânica e volume de efluente, além de gerar grande quantidade de lodo. A filtração com membranas apresentou um bom rendimento na degradação do efluente, e também apresentou potencial para o tratamento de grandes volumes de efluente. No entanto, as membranas são de difícil manuseio e demandam custos elevados.

A adsorção em carvão ativado é eficiente na remoção apenas de algumas classes de corantes, utilizando um carvão específico (fonte de carbono, processo de ativação e distribuição de tamanho dos poros) num intervalo de pH determinado, além de ser um processo lento (GUARATINI; ZANONI, 2000; HAO; KIM; CHIANG, 1999).

A ozonização é muito atrativa, mas é necessária grande quantidade de ozônio o que aumenta o custo deste processo, e ainda pode haver a elevação da toxicidade devido à formação de alguns intermediários de reação (ROBINSON et al., 2001).

No geral, cada processo possui suas próprias restrições em termos de custo, viabilidade, praticidade, confiabilidade, estabilidade, impacto ambiental, produção de lodo, dificuldade operacional, formação de subprodutos potencialmente tóxicos etc.

Além disso, a remoção de cor não indica a mineralização dos compostos. O efluente pode tornar-se incolor com a adição de um agente branqueador, porém as moléculas orgânicas ainda estão presentes no efluente, podendo este ser mais tóxico que o colorido. Da mesma forma, uma simples reação de redução pode resultar em moléculas incolores (HAO; KIM; CHIANG, 1999).

Ainda, é importante lembrar que o processo escolhido para a degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. O aumento da diluição destes compostos, na presença de outras descargas de origem industrial e doméstica em sistemas de esgoto comum exigiria procedimentos muito mais drásticos, sensíveis e caros para a identificação e a remoção específica desses corantes.

### **2.3 Processos Oxidativos Avançados**

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos capazes de produzir radicais hidroxila em quantidade suficiente para oxidar a maioria dos compostos químicos complexos presentes em efluentes (PARSON, WILLIAMS, 2004).

Desde o início dos anos 70, quando os POAs foram reconhecidos pela sua capacidade em degradar poluentes em meio aquoso, as pesquisas sobre essas técnicas aumentaram significativamente a fim de comercializar alguns desses processos, já que estes mostraram grande potencial no tratamento de poluentes em altas e baixas concentrações.

A Tabela 3 apresenta alguns POAs dos quais um número destes já estão disponíveis comercialmente e, em alguns casos, são amplamente empregados (PARSON, WILLIAMS, 2004).

**Tabela 3.** Processos oxidativos avançados para o tratamento de água e efluentes (Adaptado de PARSON; WILLIAMS, 2004).

Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ )	Fotocatálise
Foto-Fenton	$\text{O}_3/\text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

Com a aplicação dos POAs é possível obter a completa mineralização dos contaminantes ambientais, ou seja, converter os poluentes orgânicos em moléculas inorgânicas mais simples e inofensivas, como dióxido de carbono e água.

O radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que é gerado nos POAs, é uma espécie com elevado poder oxidante (2,33 V) sendo superado apenas pelo poder oxidante do flúor. Além disso, sua baixa seletividade faz com que este agente oxidante seja capaz de atacar uma grande variedade de moléculas orgânicas (PARSON, WILLIAMS, 2004).

Devido ao fato dos POAs serem processos destrutivos, isto é, através dessas metodologias de tratamento os contaminantes são destruídos quimicamente ao invés de serem transferidos para outra fase, faz com que esses sejam mais vantajosos em comparação aos processos de tratamento convencionais. Além disso, quase sempre a toxicidade do efluente é reduzida durante o seu tratamento e o radical hidroxila só existe durante o processo de oxidação, sendo posteriormente reduzido a hidróxido ou combinado com íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  para produzir água.

A aplicabilidade da Catálise Heterogênea, destacando os óxidos de titânio e zinco como catalisadores, já é estudada há quase 3 décadas e tem mostrado bons resultados. No entanto, a utilização de semicondutores em solução necessita de um processo de remoção de partículas no final do processo, o que eleva o custo da aplicação (GOGATE; PANDIT, 2004a).

Tanto o processo Fenton quanto o Foto-Fenton parecem ser mais vantajosos em termos de custos de operação e manutenção. Contudo, há a necessidade do pH do meio reacional ser no máximo 4, pois em valores superiores pode ocorrer a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (NEYENS; BAEYENS, 2003). Além disso, a formação de lamas férricas ao final do processo revelou-se um grande inconveniente.

Os processos envolvendo O<sub>3</sub> resultam em altos custos devido a sua geração *in situ* e ao baixo tempo de meia-vida. A dificuldade de transferência de ozônio gasoso para as matrizes líquidas, devido à baixa solubilidade em água, também é uma limitação no desenvolvimento desta técnica (GOGATE; PANDIT, 2004a,b).

O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é um dos POAs mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. É um processo simples que não necessita de altas pressões e temperaturas: é apenas necessário uma dosagem de peróxido de hidrogênio, uma fonte de UV e um reator fotoquímico. Mas ainda assim apresenta algumas limitações com relação à fonte de UV e custos de implantação do processo (GOGATE; PANDIT, 2004b).

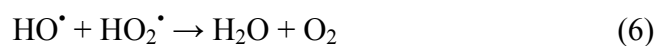
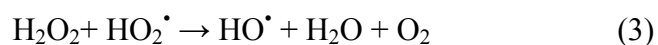
### 2.3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O uso do peróxido de hidrogênio como um oxidante traz algumas vantagens em comparação a outros métodos de tratamento químico ou fotoquímico, entre eles: disponibilidade comercial e baixo custo do oxidante, solubilidade em água, boa relação custo/benefício, estocagem e manuseio simplificado (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Porém, a utilização isolada de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio na degradação química de contaminantes apresenta uma baixa taxa de reação em comparação aos processos baseados na geração de radicais hidroxila (GOGATE; PANDIT, 2004a).

Sendo assim a combinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à radiação UV pode promover um aumento na taxa de reação devido à produção de radicais hidroxila. Como pode ser observado na Equação 1, a radiação causa uma clivagem homolítica no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultando na formação de dois radicais HO<sup>•</sup>. Esta etapa é limitante dessa reação, visto que as reações representadas nas Equações 2-6, que ocorrem em cadeia, possuem velocidade muito maior (INCE, 1999; STASINAKIS, 2008).





A absorvância máxima do peróxido de hidrogênio ocorre em 220 nm, e a fonte mais comum de radiação UV no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, cujo pico de emissão principal é em 254 nm. Neste comprimento de onda, o peróxido de hidrogênio possui baixa absorvância molar; isto significa que para gerar radicais hidroxilas suficientes é necessário que haja uma grande concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio. Por outro lado, esta concentração não pode exceder certos limites, nos quais o peróxido age como um sequestrador de radicais livres, conforme a Equação 2, reduzido a eficiência do processo. Portanto, a concentração ótima deve ser estabelecida utilizando estudos de bancada para o poluente em questão, de preferência via planejamento fatorial (GOGATE; PANDIT, 2004b; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; TUHKANEM, 2004).

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser afetado por alguns fatores, tais como: dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH do efluente, concentração dos contaminantes, turbidez e sequestrantes de radicais hidroxila. A taxa de reação é de ordem positiva com relação às concentrações de radicais hidroxila, portanto espera-se que a eficiência do processo aumente com a dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Entretanto, como dito anteriormente, deve-se ter o cuidado para que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não atue como sequestrante de radicais hidroxila. O pH do efluente é um dos fatores mais importantes. Quando o pH está entre 11 e 12, a taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em O<sub>2</sub> é máxima. Alguns trabalhos obtiveram melhores resultados com baixos valores de pH (2,5 – 3,5), porém isto depende do pKa do poluente. A concentração dos contaminantes influenciará na dosagem do oxidante e na potência da lâmpada pois, quanto maior a concentração do poluente maior a potência da lâmpada e a dosagem de peróxido exigido. Os sólidos suspensos tendem a absorver radiação UV e ainda diminuir a transparência da solução, resultando num decréscimo da eficiência do processo. Além do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso, outras espécies podem atuar como sequestrantes de radicais, sendo os mais comuns os íons carbonato e bicarbonato (GOGATE; PANDIT, 2004b).

A Tabela 4 mostra alguns exemplos de estudos em que a aplicação do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi eficiente na oxidação de compostos recalcitrantes (VENKATADRI; PETERS, 1993).

Além do custo inicial de implantação, outra limitação desse processo é a presença de compostos inorgânicos em solução que podem precipitar quando expostos à radiação UV, impregnando a camisa da lâmpada e afetando a quantidade de radiação disponível para o tratamento (PARSON, WILLIAMS, 2004). Uma forma de superar tal limitação seria a utilização da lâmpada na parte externa do reator, ou seja, sem contato com o efluente. Ainda, a confecção de reatores fotoquímicos que proporcionem maior absorção de UV pelo efluente. Uma opção de fonte de radiação UV que vem sendo estudada são as lâmpadas de descargas sem eletrodo (LDE), que podem ser mais eficientes na emissão de UV que as lâmpadas convencionais.

**Tabela 4.** Eficiência do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de alguns compostos orgânicos (Adaptado de VENKATADRI; PETERS, 1993).

<i>Contaminante</i>	<i>Concentração Inicial</i>	<i>Taxa de degradação ou mineralização/tempo de reação</i>	<i>Eficiência da degradação/mineralização ou concentração final</i>
<b>Malation</b>	150 mg L <sup>-1</sup>	0,36 µmol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	100% de degradação em 100 minutos.
<b>Atrazina</b>	50 mg L <sup>-1</sup>	12 minutos	90% de degradação
<b>4-Cloronitrobenzeno</b>	90 µmol L <sup>-1</sup>	40 min	100% de degradação
		60-80 minutos	100% de formação de cloreto inorgânico
<b>Clorofórmio,</b>	8.200 µg L <sup>-1</sup>	45 minutos	100% de degradação
<b>1,2-Dicloroetano e</b>	16.000 µg L <sup>-1</sup>		
<b>Cloreto Metileno</b>	2.060 µg L <sup>-1</sup>		
<b>Benzeno</b>	0,2 mmol L <sup>-1</sup>	90 minutos	99% de degradação
<b>2-Clorofenol,</b>	12,6 mg L <sup>-1</sup>	3 horas	80% de degradação
<b>2,4-Diclorofenol e</b>	11,3 mg L <sup>-1</sup>		95% de degradação
<b>2,4,6-Triclorofenol</b>	10,0 mg L <sup>-1</sup>		100% de degradação
<b>Impurezas orgânicas</b>	COT:		Redução do COT:

<b>dissolvidas em:</b>			
<b>água destilada</b>	$46 \pm 13 \mu\text{g L}^{-1}$	4 horas	88%
<b>água de torneira</b>	$3.117 - 3.765 \mu\text{g L}^{-1}$		98%

## 2.4 Lâmpada de Descarga sem Eletrodo

A Lâmpada de Descarga sem Eletrodo (LDE), como pode ser observado na Figura 2, é uma câmara de vidro preenchida com um gás inerte e uma substância excitável, geralmente metais. A frequência das microondas ioniza o gás inerte e excita os átomos metálicos dentro do bulbo que, quando voltam ao estado fundamental, liberam esta energia absorvida, emitindo luz com o espectro característico do elemento (CÍRKVA et al., 2006).



**Figura 2.** Ilustração da lâmpada sem eletrodo (CUREUV, 2011).

Zhang et al. (2006) avaliaram o desempenho de uma LDE, em relação à tradicional lâmpada com eletrodo, na degradação oxidativa do corante acid orange 7 pelo processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MO}$ . O processo utilizando a LDE, mesmo com fraca emissão na região UV, obteve uma taxa de degradação 32% maior do que com a lâmpada comum, devido a LDE fornecer cerca de três vezes mais radiação.

Muitos autores preferem utilizar as LDEs em detrimento às lâmpadas comuns de Hg. Isso vem ocorrendo devido à algumas vantagens, como pode ser observado na Tabela 5 (HORIKOSHI et al., 2007; HORIKOSHI; ABEB; SERPONE, 2009; KLÁN; LITERÁK; HÁJEK, 1999; ZHANG; WANG; LI, 2005). No entanto, como visto na Tabela 5, há limitações quanto ao uso da LDE, sendo necessário buscar alternativas de modo a contorná-

las (ERVIN; PERRET, 1990; HORIKOSHI; ABEB; SERPONE, 2009; KLÁN; HÁJEK; CÍRKVA, 2001).

**Tabela 5.** Vantagens e limitações da aplicação de LDEs em reações fotoquímicas (Adaptado de KINGSTON, 1988).

<i>Vantagens</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>❖ Radiação simultânea de UV/Vis e Microondas na amostra;</li><li>❖ Boa eficiência fotoquímica;</li><li>❖ Baixo custo;</li><li>❖ Vida útil longa;</li><li>❖ Curto tempo de ignição para acender a lâmpada;</li><li>❖ Gases de preenchimento que poderiam ser deletérios a metais e plásticos podem ser utilizados;</li><li>❖ A amostra pode absorver o máximo de luz UV/Vis quando uma LDE é colocada dentro do reator;</li><li>❖ De acordo com a composição do preenchimento de uma LDE pode-se obter uma vasta faixa de espectros de emissão.</li></ul>
<i>Desvantagens</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>❖ A utilização de grandes quantidades de solventes polares prejudica o acendimento da lâmpada, pois eles absorvem maior parte da radiação microondas;</li><li>❖ Durante a operação da LDE o bulbo fica extremamente quente, sendo necessário um meio de resfriamento para obter uma maior eficiência da lâmpada e evitar alteração no espectro de emissão e danos na própria lâmpada.</li></ul>

## **2.5 Microondas**

A radiação microondas (MO) é um tipo de energia eletromagnética localizada no espectro eletromagnético entre as ondas de rádio e o infravermelho, como pode ser observado na Figura 4. Sendo assim, seu comprimento de onda está na faixa de 0,1 a 100 cm.

As MOs possuem frequências relativamente altas que variam de 300 a 300.000 MHz. De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso nas áreas industrial, científica e doméstica:  $915 \pm 25$ ;  $2.450 \pm 13$ ;  $5.800 \pm 75$  e  $22.125 \pm 125$  MHz. Destas, a frequência de  $2.450 \pm 13$  MHz é a mais comum, inclusive, sendo utilizada nos



fornos de microondas de uso doméstico (THOSTENSON; CHOU, 1999; ARRUDA; SANTELLI, 1997).

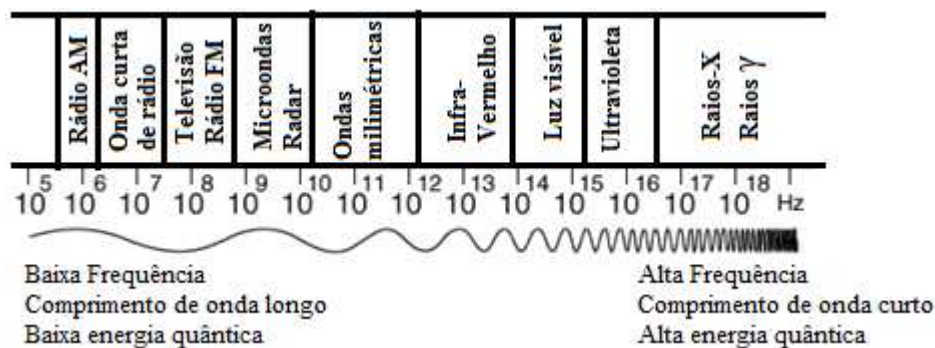


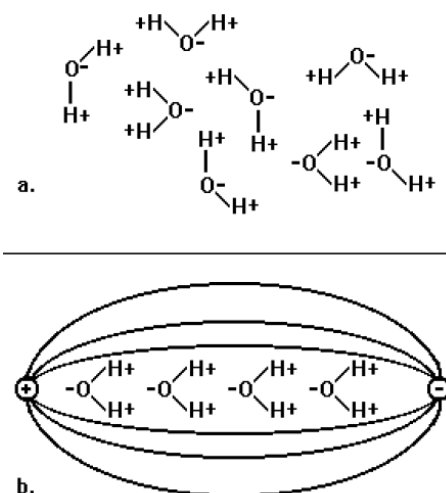
Figura 3. Espectro Eletromagnético (Adaptado de HYPERPHYSICS, 2010).

### 2.5.1 Aquecimento por microondas

A radiação microondas é não-ionizante, ou seja, sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos átomos, mas provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo (WATKINS, 1983). Portanto, o aquecimento se dá pela interação das ondas eletromagnéticas com o dipolo elétrico da molécula, tornando o aquecimento por MO um fenômeno seletivo que dependerá da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material (BARBOZA et al. 2001).

Quando não há campo eletromagnético presente, os dipolos estão aleatoriamente orientados como ilustrado na Figura 4a. No entanto, a partir do momento em que um campo eletromagnético é aplicado, os dipolos rotacionam tendendo a se alinharem a este campo, demonstrado na Figura 4b. O fenômeno é conhecido como rotação dipolar (MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999).

O aquecimento ainda pode ocorrer por meio de condução iônica, uma vez que, sob a presença das MOs os íons presentes em solução tendem a migrar e geram calor através da fricção. Assim, se duas amostras contendo água destilada e água de torneira, respectivamente, são aquecidas por microondas sob uma potência de radiação e tempo fixo, a velocidade de aquecimento da água de torneira será maior, devido à presença de íons em solução. O calor gerado devido à rotação dipolar soma-se ao calor gerado pelo mecanismo de condução, resultando num aumento maior de temperatura na água de torneira (LIDSTROM et al., 2001).



**Figura 4.** Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) desordem das moléculas na ausência de campo eletromagnético; (b) moléculas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético (Adaptado de KINGSTON, 1988).

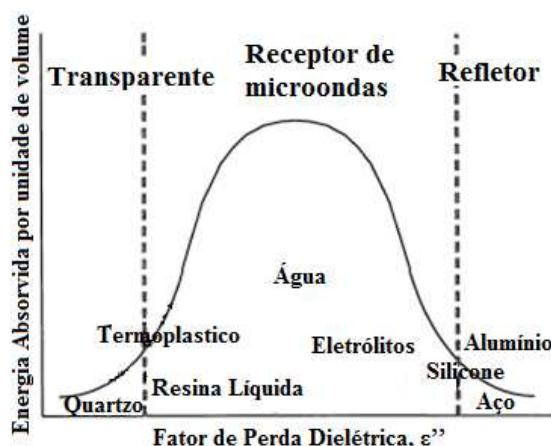
Dois parâmetros importantes definem as propriedades dielétricas. Um é a constante dielétrica,  $\epsilon'$ , que descreve a habilidade de uma molécula ser polarizada sob a influência de um campo elétrico. O outro é o fator de perda dielétrica,  $\epsilon''$ , que quantifica a eficiência com a qual a energia absorvida é convertida em calor.

A fim de se comparar a dissipação de calor entre diferentes solventes, estes dois parâmetros devem ser levados em conta e a razão entre eles (Equação 7) determina o fator de dissipação ( $\tan \delta$ ). Este último é definido como a capacidade de uma substância em converter energia absorvida em calor, em certa temperatura e frequência (LIDSTROM et al., 2001; MINGOS; BAGHURST, 1991). Portanto, quando maior a  $\tan \delta$  maior será o aquecimento dessa substância sob irradiação das microondas.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

A capacidade de penetração das MOs é inversamente proporcional ao fator de perda,  $\epsilon''$ , quanto maior o fator de perda menor será a penetração das MO. Portanto, materiais que possuem alto fator de perda, como os metais, são considerados refletores. Esses materiais refletirão as microondas sem serem afetados pela mesma. Já os que possuem baixo fator de perda, são considerados transparentes às MO, pois apesar da alta penetração destas nesses materiais eles absorvem muito pouca energia. Assim, as MO atravessam o material sem

provocar nenhum efeito. Por isso, a transferência de energia microondas é mais efetiva em materiais que possuem fator de perda mediano, pois absorverão total ou parcialmente a radiação (THOSTENSON; CHOU, 1999). A Figura 5 ilustra alguns materiais com propriedades refletoras e transparentes às microondas e também alguns que são eficientemente aquecidos.



**Figura 5.** Relação entre o fator de perda dielétrica e a absorção de microondas em alguns materiais. (Adaptado de THOSTENSON; CHOU, 1999)

## 2.6 Forno de microondas doméstico

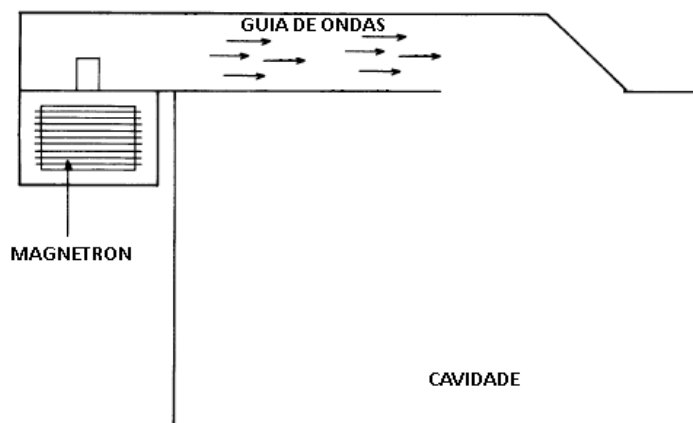
Os primeiros experimentos de decomposição de amostras utilizando forno de microondas doméstico foram realizados em 1975, apresentando resultados muito promissores. Principalmente, a notória diminuição no tempo de decomposição das amostras comparado aos procedimentos convencionais, como os baseados no uso de placas aquecedoras ou blocos digestores (ABU-SAMRA; MORRIS; KOIRTYOHANN, 1975).

Além da utilização da radiação MO na decomposição de amostras, esta passou a ser aplicada em processos de secagem (HESEK; WILSON, 1974), análises gravimétricas (CARMOSINI; GHORESHY; KOETHER, 1997; THOMPSON; GHADIALI, 1993), sínteses orgânicas (LIDSTROM et al., 2001), extração de compostos orgânicos (CONCHA-GRANA et al., 2003), catálises (ADÁMEK; HÁJEK, 1992; BOND; MOYES; WHAN, 1993) etc.

Hoje em dia, já são comercializados fornos de MO com a finalidade analítica, porém o custo elevado destes equipamentos quase impossibilita seu uso como equipamento de rotina em laboratório. Assim, muitos pesquisadores têm optado por desenvolver projetos utilizando fornos de microondas domésticos para fins laboratoriais com ou sem adaptações (ARRUDA; SANTELLI, 1997; CADDICK, 1995; PECORARO; DAVOLOS; JAFELICCI JUNIOR, 1997; POUGNET, 1993).

### 2.6.1 Componentes do forno de microondas

Um forno de microondas doméstico consiste de três componentes básicos (Figura 6): o gerador de microondas (chamado de magnetron), o guia de ondas e a cavidade do forno. As MOs são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas, e inseridas diretamente dentro da cavidade do forno, refletindo nas paredes da cavidade e distribuindo-se em diferentes direções (KINGSTON, 1988).



**Figura 6.** Esquema de um forno de microondas doméstico (Adaptado de KINGSTON, 1988).

#### 2.6.1.1 Magnetron

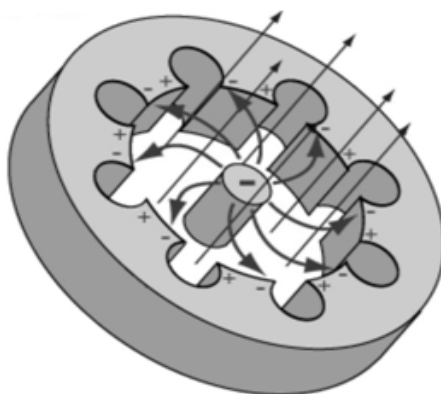
O magnetron é um dispositivo, sob vácuo, responsável pela geração das MOs. É o coração do forno de microondas e, antigamente, era o dispositivo mais caro, porém, nos dias

de hoje, devido a sua produção em massa, se tornou um componente simples e de baixo custo (THOSTENSON; CHOU, 1999).

Este dispositivo possui formato cilíndrico e é constituído de um cátodo e um ânodo com diversas cavidades ressonantes. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, o cátodo (filamento) se aquece e libera elétrons que são atraídos rumo ao ânodo.

Essa trajetória deveria ser radial, porém, devido à presença de um forte campo magnético ortogonal ao campo elétrico, produzido por ímãs localizados paralelamente ao cátodo, os elétrons seguem um caminho em espiral, como ilustrado na Figura 7. Posteriormente, por mecanismo mais complexo, ocorre a formação de energia microondas que é liberada através de uma antena acoplada ao ânodo (MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999; KINGSTON, 1988).

A variação de potência disponível nos fornos de microondas domésticos é obtida através de ciclos do magnetron, onde ele fica ligado (irradiando) e desligado por certo tempo. Por exemplo, um forno de MO de 600 W com ciclo de 30 s pode obter uma potência de 300 W num ciclo onde o magnetron liga e desliga a cada 15 s (MINGOS; BAGHURST, 1991; KINGSTON, 1988).



**Figura 7.** Trajetória dos elétrons sob influência dos campos elétrico e magnético, num magnetron (HYPERPHYSICS, 2010).

### 2.6.1.2 Guia de Ondas

As microondas, emitidas através da antena do magnetron, chegam até a cavidade do forno pelo guia de ondas. Este é um tubo retangular feito de material refletivo, como metais, que permitem a propagação das microondas (MINGOS; BAGHURST, 1991; KINGSTON, 1988).

### **2.6.1.3 Cavidade do forno**

A cavidade do forno é constituída de algum material capaz de refletir as microondas que não são imediatamente absorvidas pela amostra. Além de evitar vazamento de radiação, as paredes refletivas aumentam a eficiência do forno, devido a passagem das ondas várias vezes pela amostra.

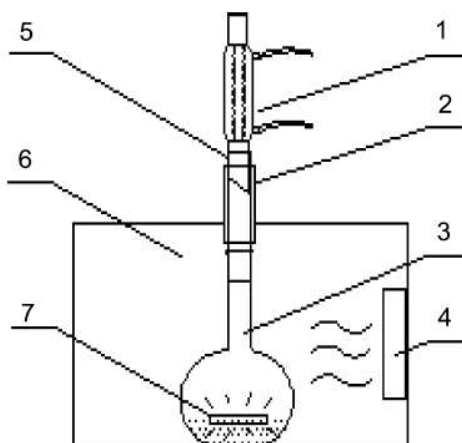
Assim, ao entrar na cavidade, as microondas perdem energia a cada interação até que toda energia seja absorvida. Porém, se a substância possui um baixo fator de perda dielétrica, ou seja, são transparentes às microondas, a radiação pode ser refletida várias vezes e a energia remanescente pode, eventualmente, retornar pelo guia de ondas até o magnetron (KINGSTON, 1988). Nesses casos, se faz necessário o uso de alguma substância com alto poder de absorção de energia microondas no interior da cavidade como a água.

### **2.6.2 Adaptações em fornos de microondas**

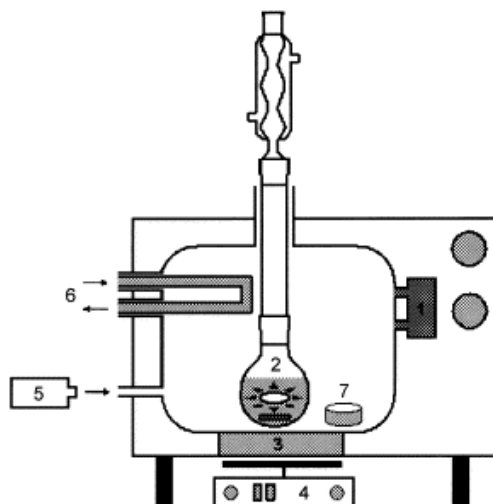
Ainda que alguns experimentos sejam realizados em fornos de microondas sem nenhuma adaptação, para a maioria das aplicações se faz necessário algum tipo de adaptação que permita obter reações em fluxo contínuo, com refluxo etc. (ANDREWS; ATKINSON, 1984; ARRUDA; SANTELLI, 1997; CADDICK, 1995; PECORARO; DAVOLOS; JAFELICCI, 1997; POUUNET, 1993; SILVA; FERREIRA; SOUZA, 2006).

Em estudos envolvendo microondas e radiação UV/VIS, as adaptações feitas são bem simples. As modificações feitas por Liu et al. (2007) e, também, por Klán et al. (2001), ilustrados nas Figuras 8 e 9 respectivamente, envolvem a perfuração da face superior do

microondas, a fim de conectar um condensador no reator, que se encontra no interior da cavidade. Klán et al. (2001) ainda fazem mais três perfurações na lateral, permitindo a introdução de um tubo de vidro em forma de U para circulação de água e um pirômetro infravermelho. Apesar de utilizar uma lâmpada de descarga sem eletrodo, a perfuração feita para o pirômetro ainda pode ser utilizada como fonte externa de radiação UV.

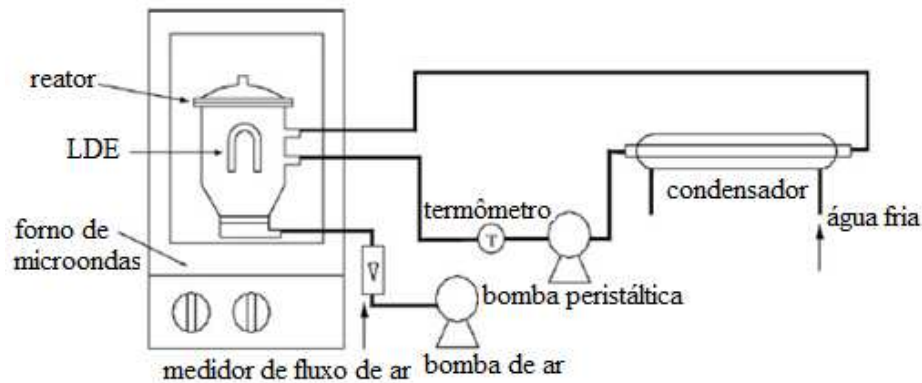


**Figura 8.** Arranjo experimental: 1 – condensador; 2 – tubo em alumínio; 3 – reator de vidro; 4 – magnetron; 5 – tubo conector; 6 – cavidade do forno de microondas; 7 – LDE (LIU et al., 2007).

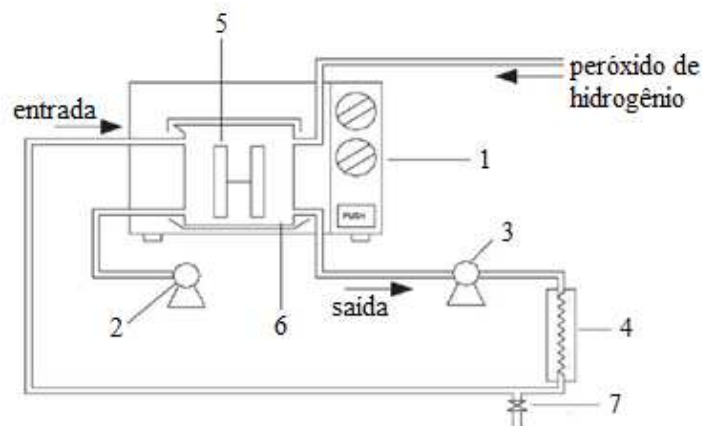


**Figura 9.** Forno de microondas modificado para experimentos fotoquímicos assistidos por microondas: (1) magnetron; (2) mistura reacional com a LDE e uma barra magnética; (3) prato de alumínio; (4) agitador magnético; (5) pirômetro infravermelho; (6) tubo de vidro para circulação de água; (7) composto sólido, dentro da cavidade, para absorver o excesso de microondas (KLÁN; HÁJEK; ČÍRKVA, 2001).

Zhang et al. (2006), assim como Zhihui et al. (2005a; 2005b) também fizeram pequenas modificações no forno de microondas, como observado nas Figuras 10 e 11 respectivamente.



**Figura 10.** Arranjo experimental para a degradação do Acid Orange 7 por  $H_2O_2$ /UV/MO (ZHANG et al., 2006).



**Figura 11.** (1) Magnetron; (2) bomba de ar; (3) bomba peristáltica; (4) condensador; (5) LDE; (6) mistura reacional; (7) amostrador (ZHIHIU, 2005a, 2005b).

No arranjo experimental de Zhang et al. (2006) foram feitas duas perfurações na face lateral do forno de microondas para entrada e saída da solução no reator. Ao sair do reator a solução é bombeada passando por um condensador externo e retornando para a entrada do reator. Uma terceira perfuração, também na face lateral, permite a adaptação de uma bomba de ar responsável por saturar o meio reacional com  $O_2$ .

As adaptações feitas por Zhihui et al. (2005a; 2005b) são muito semelhantes ao arranjo anterior. Uma perfuração na lateral esquerda do forno de microondas é responsável pelo acoplamento de uma bomba de ar. A entrada da solução no reator ocorre através de outra perfuração também na lateral esquerda, enquanto que a saída ocorre por uma perfuração situada abaixo do forno. Entre a saída e a entrada do reator a solução é bombeada passando por um condensador externo. O diferencial desse arranjo experimental está tanto na perfuração na face superior do forno para realizar a dosagem de peróxido de hidrogênio, quanto no acoplamento de um coletor de amostra na saída do condensador.



## 2.7 Acoplamento $H_2O_2/UV/MO$

A fotoquímica assistida por microondas consiste na combinação de dois tipos distintos de radiação eletromagnética, microondas e UV/VIS, na ativação de reações químicas. Frequentemente está associada ao uso de uma lâmpada de descarga sem eletrodos que gera radiação UV quando localizada sob um campo de microondas.

Kunz et al. (2002), através de um planejamento fatorial  $2^2$ , verificou os efeitos do pH e da razão molar  $[H_2O_2]:[EDTA]$  na eficiência do processo  $H_2O_2/UV/MO$  na degradação do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). A taxa de mineralização obtida foi superior a 90% em tempo de reação de 6 minutos.

Han et al. (2004) estudaram a degradação do fenol em solução aquosa, e observaram que a aplicação de microondas no sistema UV/ $H_2O_2$  melhora em aproximadamente 50% a eficiência de degradação do fenol e da remoção de carbono orgânico total.

Klán e Vavrik (2006) compararam a taxa de degradação de cinco compostos aromáticos (fenol, clorofenol, nitrobenzeno, 4-clorofenol e pentaclorofenol) em solução aquosa, através de técnicas separadas (UV ou MO) e em combinação (UV/MO), ambas na presença de  $H_2O_2$ . O processo  $H_2O_2/UV/MO$  mostrou ser mais eficiente na degradação de todos os compostos testados, sendo que para o fenol a constante de velocidade relativa ( $k_{rel}$ ) para a degradação chegou a ser 21 vezes maior que algumas técnicas testadas.

Ferrari et al. (2009) desenvolveram um reator fotoquímico para a aplicação do processo  $H_2O_2/UV/MO$  no descolorimento do azo corante acid orange 7. Em 8 minutos de reação, obteve-se, aproximadamente, 100% de descolorimento da solução.

A aplicação de microondas também tem sido estudada em combinação com outros POAs ( $H_2O_2/MO$ , Fenton/ $MO$ , US/ $MO$ ,  $H_2O_2/O_3/MO$ , UV/ $TiO_2/MO$ ). Os resultados são muito promissores e o desempenho dos processos quando empregado em conjunto com microondas geralmente é superior (WU; ONDRUSCHKA; CRAVOTTO, 2008; CHEMAT et

al., 2004; JU et al., 2009; LI et al., 2010; ZHANG; WANG; LI, 2005; HONG et al., 2006;  
YIN; LO; LIAO, 2008)

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo Geral**

Estudar e otimizar a aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação do corante tartrazina.

### **3.2 Objetivos Específicos**

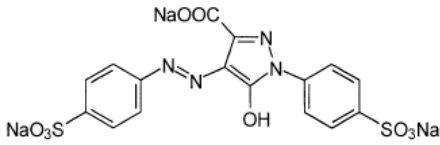
- ❖ Confeccionar um reator fotoquímico que seja permeável à radiação UV e MO e que possibilite reações em fluxo.
- ❖ Adaptar um forno de microondas doméstico para que os experimentos sejam feitos de forma segura, reprodutiva e com confiabilidade.
- ❖ Através do planejamento experimental determinar os fatores mais significativos no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MO.
- ❖ Avaliar a influência da radiação de microondas no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.
- ❖ Obter o máximo descoramento da solução em estudo.
- ❖ Alcançar a máxima mineralização possível.
- ❖ Estudar a biodegradabilidade e a fitotoxicidade da solução antes e após o tratamento.
- ❖ Estimar as constantes da cinética de descoramento.

## 4 METODOLOGIA

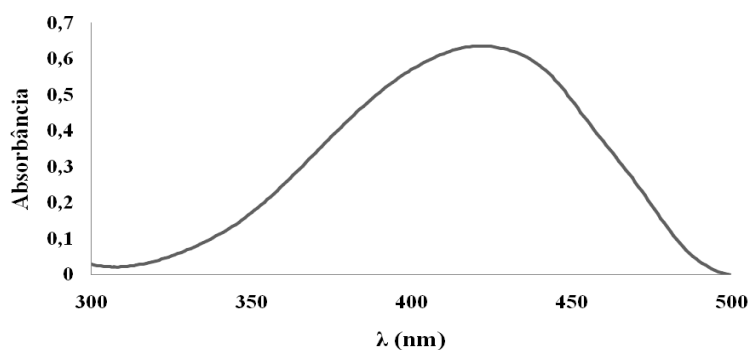
### 4.1 Corante

O corante utilizado nesta pesquisa é o FD+C Yellow 5, mais conhecido como **tartrazina** ( $C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$ , C.I. 19140). É um corante do tipo azo de coloração amarela e que apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura molecular (Tabela 6), os quais conferem caráter ácido ao composto. As principais características do corante se encontram na Tabela 6. Apesar de sua ampla utilização nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e têxteis, a tartrazina pode causar reações alérgicas.

**Tabela 6.** Principais características do corante utilizado.

<b>Tartrazina</b>	
Número Color Index	19140
Sinônimos	Acid Yellow 23; FD+C Yellow 5
Fórmula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Estrutura química	
Massa molar ( $g\ mol^{-1}$ )	534.3
$\lambda_{max}$ (nm)	423
Classe	Azo (ligações -N=N-)

A concentração da solução de tartrazina a ser utilizada é de  $25\ mg\ L^{-1}$  e o volume a ser tratado é de 1 L. O comprimento de máxima absorvância na região do UV/Vis é 423 nm, como se pode observar na Figura 12.



**Figura 12.** Varredura no UV/Vis da solução de Tartrazina  $25\ mg\ L^{-1}$ .

## **4.2 Planejamento Experimental**

Uma das maiores dificuldades encontradas na realização de um experimento multivariado está na avaliação dos efeitos das variáveis uma vez que estas podem influenciar-se mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Raras são as situações em que dois fatores atuam de forma realmente independente (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

A aplicação da técnica estatística de planejamento de experimentos é uma ferramenta viável para solucionar este problema, a qual tem como finalidade retirar o maior número possível de informações sobre o sistema, realizando um número mínimo de experimentos.

### **4.2.1 Planejamento Fatorial ( $b^k$ )**

Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) esse tipo de planejamento normalmente é representado por  $b^k$ , sendo que  $k$  representa o número de variáveis e “ $b$ ” o número de níveis escolhidos. Para estes autores, o caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada variável  $k$  está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial  $2^k$ ).

Para executar um planejamento fatorial, deve-se estipular, primeiramente, quais variáveis serão avaliadas no sistema e em quais níveis serão estudadas, ou seja, quais os valores para cada variável.

Neste trabalho, executou-se um planejamento fatorial  $2^2$  gerado pelo software Statistica<sup>®</sup> 7.0, no qual 2 variáveis foram estudadas em dois níveis diferentes (pH: 2,5 e 10,0; e concentração inicial de  $H_2O_2$ :  $8 \times 10^{-3}$  e  $20 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), o qual exigiu a realização de 4

ensaios diferentes mais 4 repetições no ponto central (PC), os quais foram executados de forma aleatória. Na Tabela 7, tem-se a representação da matriz de planejamento, a qual lista as combinações das duas variáveis em dois níveis (representados pelos sinais “+” para o nível máximo, “-“ para o nível mínimo e 0 para o nível central).

**Tabela 7.** Matriz de experimentos com níveis codificados referente a um planejamento fatorial  $2^2$ .

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a Equação 8, na qual  $x_i$  corresponde ao valor da variável codificado (+1, 0 ou -1),  $X_i$  o nível da variável original,  $X_{i0}$  o valor médio entre os níveis estudados e  $A/2$  a metade da amplitude da variação, que corresponde a diferença entre o nível superior e o inferior.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (8)$$

Este procedimento tem como finalidade padronizar todos os valores para as duas variáveis, possibilitando assim que todas tenham o mesmo “peso” no tratamento estatístico dos dados.

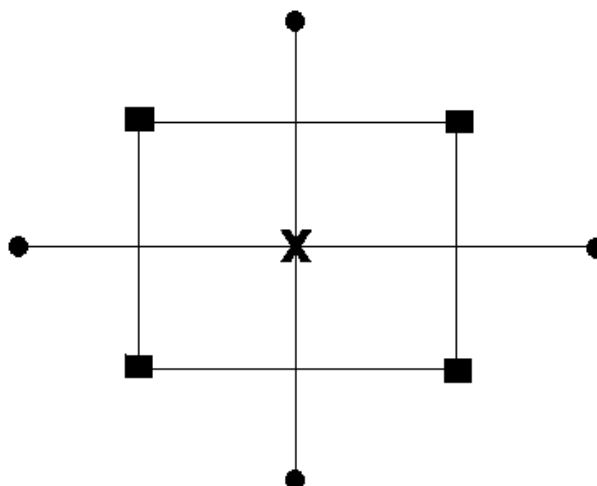
As réplicas no ponto central têm como finalidade verificar a variância da resposta prevista e fornecer uma medida do erro puro.

A variável-resposta utilizada para verificar a eficiência do processo foi a remoção de cor.

#### 4.2.2 Planejamento Composto Central

O planejamento composto central, ou planejamento estrela, é uma técnica que tem a finalidade de estudar uma região mais ampla, para que seja possível encontrar um modelo estatístico que melhor descreva as respostas do planejamento. Para isso, simplesmente acrescenta-se ao planejamento inicial um planejamento idêntico, porém rotacionado em 45 graus em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição octogonal, como mostra a Figura 13 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

A Figura 13 ainda mostra a quantidade de experimentos realizados, neste caso 13 experimentos, pois, para duas variáveis em dois níveis, o número total de experimentos é determinado pela expressão:  $2^n$  ( $2^2 = 4$  pontos fatoriais) +  $2n$  ( $2 \times 2 = 4$  pontos axiais) + 5 (ponto central com cinco réplicas).

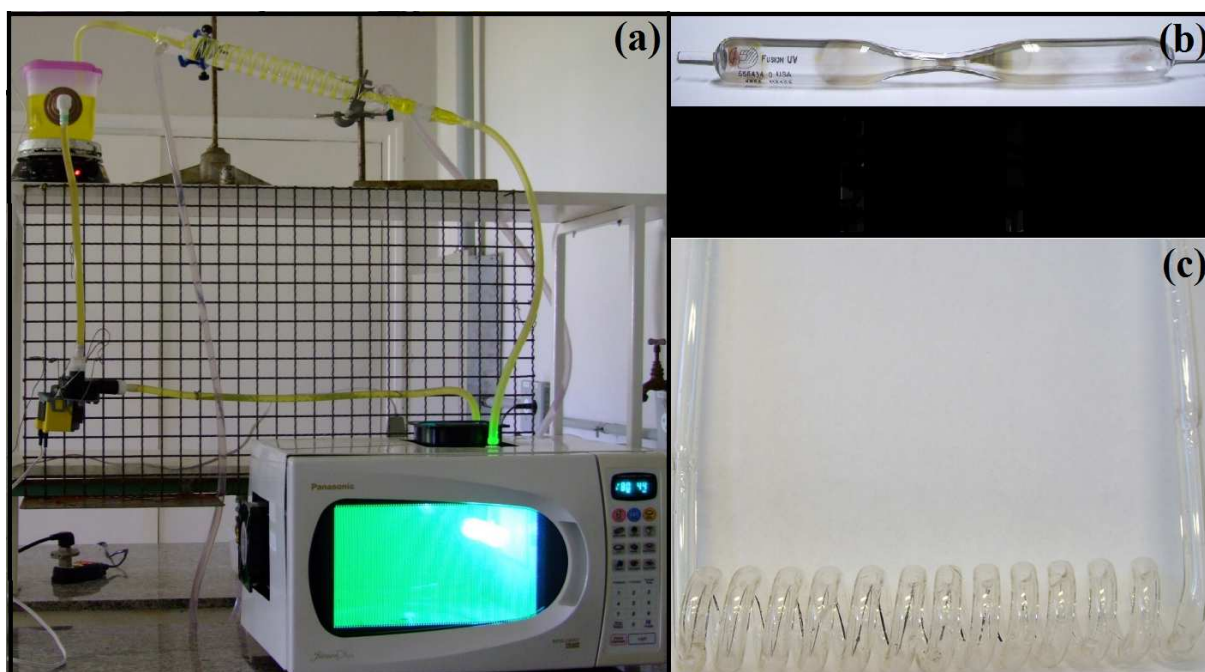


**Figura 13.** Esquema representativo do planejamento composto central: ■ Pontos fatoriais, X Ponto central e ● Pontos axiais (adaptado de CHO; ZOH, 2007).

De acordo com a metodologia descrita por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), obteve-se um modelo empírico para descrever os efeitos dos parâmetros reacionais. A partir do cálculo dos coeficientes de determinação e da análise de variância (ANOVA), foi possível então estimar o ponto ótimo de tratamento, etapa facilitada pelo uso do pacote Solver do software Excel<sup>®</sup>.

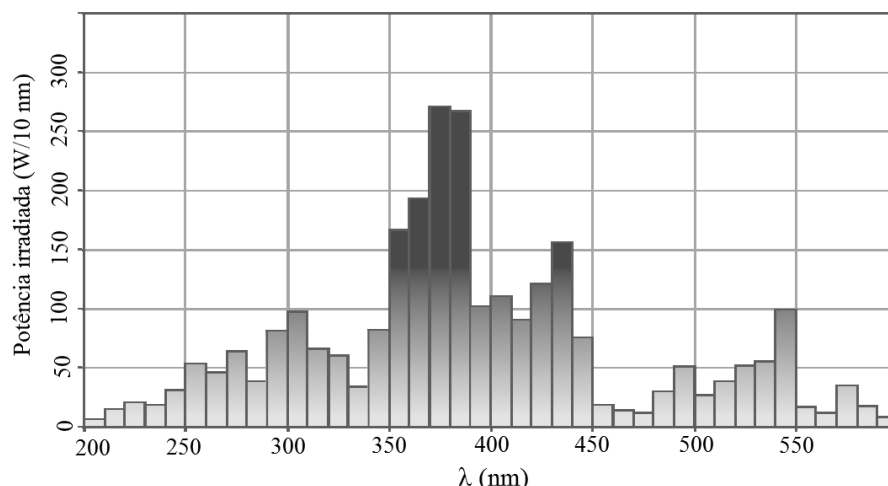
### 4.3 Sistema Reacional

Um forno de microondas doméstico (marca Panasonic, modelo Junior Plus Intelligent Chaos, potência 1100 W, frequência 2450 MHz) foi adaptado a fim de atender às necessidades dos experimentos. Como a fonte de UV e as microondas produzem calor, foram acopladas duas ventoinhas para promover o resfriamento e um melhor desempenho da LDE. Ainda foram feitas duas perfurações na parede superior para entrada e saída do efluente no reator (Figura 14a). As adaptações foram feitas levando em consideração o risco de vazamento de microondas e, em todos os experimentos, fez-se o monitoramento utilizando um detector de microondas portátil, sendo que não foi detectado nível de vazamento prejudicial à saúde. O reator fotoquímico foi feito de Pyrex®, em forma de espiral, possui aproximadamente 15 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, volume de 22 mL (Figura 14c). A LDE (Figura 14b) usada como fonte de UV é da marca Fusion UV Systems Inc® e consiste num bulbo de quartzo de 13 mm de comprimento contendo vapor de mercúrio e Fe. Na Figura 15 pode ser observado seu amplo espectro de emissão tanto no UV quanto no visível. A lâmpada foi colocada no centro do reator.



**Figura 14.** (a) Sistema reacional para tratamento de efluente utilizando o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MO}$ ; (b) Lâmpada de descarga sem eletrodo; (c) Reator fotoquímico.





**Figura 15.** Espectro de emissão da lâmpada de descarga sem eletrodo (FUSION UV SYSTEMS, 2010).

A determinação da potência de trabalho do forno de microondas adaptado foi obtida por medida indireta da elevação da temperatura da água (KINGSTON, 1988). A elevação de temperatura ( $\Delta T$ ) é diretamente proporcional à potência da radiação de microondas, como pode ser observado na Equação 9.

$$P = nC_p(\Delta T)/t \quad (9)$$

Onde: **P** é a potência em watts; **n** é a quantidade de matéria de água em mols; **C<sub>p</sub>** é a capacidade calorífica molar da água ( $75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  **$\Delta T$**  é a variação de temperatura observada; e **t** é o tempo de irradiação em segundos.

#### 4.3.1 Peróxido de Hidrogênio

Para a realização das reações utilizou-se peróxido de hidrogênio 29% m/m, armazenado em local escuro e em temperatura abaixo de 5°C para evitar decomposição.

A padronização do peróxido foi realizada por titulação com solução-padrão de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), sendo este previamente padronizado com ácido oxálico diidratado ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

#### **4.4 Procedimento Experimental**

Antes de iniciar cada corrida, realizou-se uma limpeza com água destilada de todo o sistema a fim de remover quaisquer resíduos de reagente ou sujeira que pudessem interferir nos resultados.

Para um corrida-padrão, 1 L de solução com concentração de corante de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizado. O pH foi ajustado adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98-99%) ou NaOH (97%) de marca Synth e Quemis, respectivamente, utilizando pHmetro MARCONI 200 PA. Em seguida, colocou-se a solução corada a ser tratada num recipiente sob circulação e agitação magnética. Posteriormente, adicionou-se a quantidade estipulada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o forno de MO foi ligado para início da reação, com duração de 4 horas.

Através dos testes preliminares realizados com a LDE em todas as potências disponíveis no forno de MO, constatou-se que a potência média baixa era a mais adequada para a realização dos experimentos, pois apresentava melhor repetibilidade em termos de ativação da lâmpada. Nessa potência o magnetron opera em ciclos de 22 s, onde 8 s são de irradiação, sendo que a lâmpada leva 2 s após o início da irradiação para acender. Portanto, em cada ciclo a lâmpada irradia a solução por 6 s e ao final das 4 horas a solução terá sido irradiada durante 1,1 h.

Durante todos os experimentos a temperatura foi mantida constante a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , através da adaptação de um condensador ao sistema.

Ao final de cada corrida, amostras foram retiradas para medidas de absorvância, pH e peróxido residual.

Definidas as condições ótimas, realizou-se a cinética de descoloramento, para uma solução de 1 L, com tempo de reação de 90 minutos, sendo 24 minutos de irradiação. A cada 15 minutos foram retiradas alíquotas de 4 mL para determinar a remoção de cor. A cinética foi realizada em triplicata e ainda foram coletadas amostras no início e fim para realização de testes a fim de verificar a eficiência do tratamento.

## **4.5 Verificação da Eficiência do Tratamento**

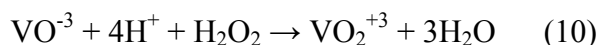
### **4.5.1 Avaliação do Descoramento**

A remoção da cor da solução de tartrazina foi determinada por medida indireta através da espectrofotometria na região do visível. Para este fim, foram obtidos espectros de absorção de 400 a 700 nm ao final de cada corrida utilizando espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application, da marca VARIAN. Em seguida, as áreas, no intervalo de comprimentos de onda considerado, foram integradas com o auxílio do software OriginPro<sup>®</sup> 7.5.

### **4.5.2 Determinação de Peróxido Residual**

A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante no processo, pois deve ser avaliado quanto foi consumido desse reagente durante o processo para evitar a dosagem excessiva, ou se está sendo totalmente consumido antes do término. Outro ponto importante seria a aplicação dessa metodologia como pré-tratamento ao processo biológico, neste caso Yokoyama (2007) afirma que o limite máximo de peróxido residual não deve ultrapassar 10 mg L<sup>-1</sup>, devido sua toxicidade (informação verbal)<sup>1</sup>.

Um método colorimétrico proposto por Nogueira et al. (2005), conhecido como método do vanadato, baseia-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio (VO<sub>2</sub><sup>+3</sup>):



---

<sup>1</sup> Informação fornecida por Lídia Yokoyama na Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

Uma curva de calibração foi construída a partir de diferentes concentrações do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o íon vanadato, e a equação obtida pela curva possibilita o cálculo da concentração de peróxido residual em cada análise.

#### **4.5.3 Carbono orgânico total (COT)**

O COT é uma medida da quantidade de carbono ligado a compostos orgânicos, é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos orgânicos, tais como o nitrogênio e o hidrogênio, ou inorgânicos que podem contribuir na demanda de oxigênio medida pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou pela Demanda Química de oxigênio (DQO). Portanto, nos fornece uma boa avaliação da mineralização da solução tratada. As medidas foram realizadas em analisador de carbono TOC-Vcph Total organic Carbon Analyzer da marca SHIMADZU (APHA, 2005).

#### **4.5.4 Número Médio de Oxidação do Carbono (MOC)**

Com o MOC é possível avaliar o nível de oxidação da matéria orgânica presente em solução. Utilizando-se as análises de DQO e COT é possível calcular o MOC pela equação 11, conforme Vogel et al. (2000), no qual o MOC varia de +4 (equivalente a CO<sub>2</sub>) a -4 (equivalente a CH<sub>4</sub>).

$$\text{MOC} = 4 - 1,5 \frac{\text{DQO}}{\text{COT}} \quad (11)$$

#### **4.5.5 Biodegradabilidade**

Após o tratamento, mesmo que não ocorra total mineralização da tartrazina, os produtos de degradação podem ser mais biodegradáveis do que a molécula original.

A biodegradabilidade expressa a capacidade de uma substância ser decomposta por microorganismos, sendo a relação DBO/DQO uma forma de avaliação.

Um composto biodegradável deve apresentar  $DBO/DQO > 0,4$ . Se essa razão for menor, indica a presença de compostos orgânicos resistentes à biodegradação. Para efluentes industriais essa relação pode ser bem variada, mas para efluentes domésticos a relação varia de 0,4 a 0,8 (METCALF, 1991).

As análises de DQO e DBO foram realizadas através do método colorimétrico por refluxo fechado e incubação por 5 dias ( $DBO_5$ ), respectivamente, ambas segundo metodologia padrão (APHA, 2005).

#### **4.5.6 Análise da Fitotoxicidade**

A fim de se verificar a toxicidade da solução inicial e tratada, realizaram-se testes fitotóxicológicos baseando-se no método de Spearman-Kärber ajustado (HAMILTON et al., 1977) utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

As sementes foram esterilizadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1%, durante 20 minutos, seguida de três lavagens consecutivas com água mineral, por 10 minutos cada. As soluções iniciais e tratadas foram utilizadas como soluções-teste e água mineral como solução-controle.

O teste consiste em 4 diferentes diluições das soluções inicial e tratada. Para cada diluição, colocou-se papel de filtro embebido com 2 mL da solução numa placa de Petri e foram distribuídas uniformemente 10 sementes (Figura 16). O mesmo procedimento foi utilizado no controle. As placas de Petri foram incubadas, na ausência de luz, com temperatura controlada na faixa de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ , por 5 dias.



**Figura 16.** Teste de Fitotoxicidade utilizando sementes de *Lactuca Sativa*.

Ao término da incubação, mediu-se o comprimento da raiz de cada semente com o auxílio de uma régua graduada em cm. O princípio de Chauvenet foi usado para se rejeitar os valores medidos que extrapolam a tendência dominante (*outliers*), conforme metodologia apresentada em Bueno e Degrève (1980). A partir desse princípio, foram determinados os limites inferior e superior de aceitação para cada teste realizado e mantidos os valores que estavam dentro desta faixa.

O Índice de Germinação (%) é calculado pela Equação 12, na qual:  $G_A$  é o número de sementes que germinaram,  $L_A$  é o comprimento em cm das raízes nas amostras,  $G_C$  é o número de sementes que germinaram no controle e  $L_C$  é o comprimento em cm das raízes no controle (ORTEGA et al., 1996; ROSSI; BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A) \times 100}{G_C \times L_C} \quad (12)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Calibração do Forno de Microondas e Peróxido Residual

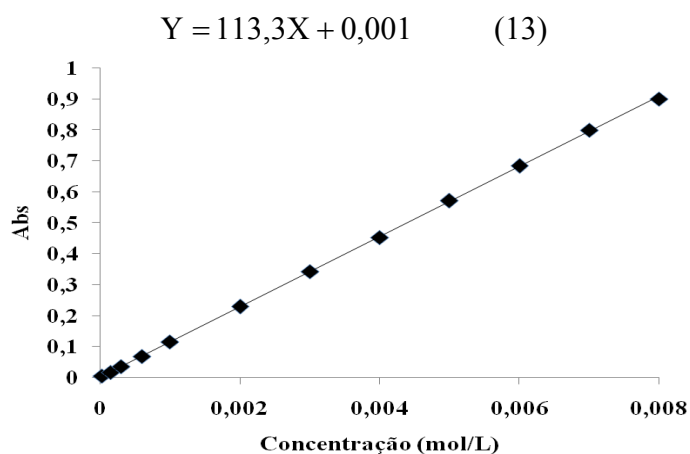
Os resultados sobre a determinação da potência do forno de MO estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que a relação entre a potência programada e a medida é razoável. O valor obtido da medida da potência máxima (628 W), apesar de estar dentro da faixa de potência típica de fornos de MO domésticos, é consideravelmente inferior àquele fornecida pelo fabricante do forno (1100 W). Isso ocorre porque o magnetron utiliza 1100 W de energia elétrica, porém apenas cerca de 600 W é convertido em energia eletromagnética e o restante em calor que é dissipado pelo próprio forno.

**Tabela 8.** Dados referentes à determinação da potência do forno de MO, usando 1 L de água por 120 s.

Potência Programada/ % da potência máxima	Variação de temperatura (°C)	Potência determinada (W)
100 (alta)	18	628
80 (média alta)	15	523,3 (83)
60 (média)	12	418,7 (66)
40 (média baixa)	7	244,2 (39)
20 (baixa)	4	139,6 (22)

Obs.: Os valores entre parênteses correspondem às porcentagens da potência máxima determinada.

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual ( $[H_2O_2]_R$ ), elaborou-se uma curva de calibração, representada pela Figura 17, obtendo-se um  $R^2$  de 0,999. A partir desta curva, encontrou-se a equação da reta para futuras quantificações da concentração de peróxido de hidrogênio remanescentes em solução (Equação 13).



**Figura 17.** Curva de calibração para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual pelo método do vanadato de amônio.

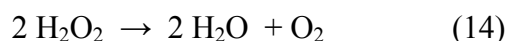
## 5.2 Estudo e Otimização do Processo

A partir de estudos feitos na literatura, tanto do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/MO quanto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, escolheu-se os valores de pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que seriam utilizados no estudo exploratório feito através de um planejamento fatorial. Esses valores se encontram na Tabela 9, assim como os resultados de remoção de cor e peróxido residual.

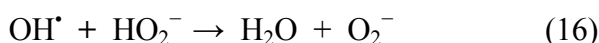
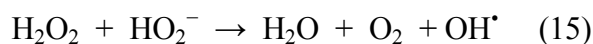
**Tabela 9.** Planejamento Fatorial utilizado no estudo exploratório para avaliar os efeitos do pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no descolorimento da Tartrazina.

Fatores		Níveis codificados		
		Nível Inferior (-)	Ponto Central (0)	Nível Superior (+)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )		8,0	14,0	20,0
pH		2,5	6,25	10,0
Corrida Experimental	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	pH	Remoção de cor (%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>R</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	29,5	4,9
2	-1	+1	5,2	16,2
3	+1	-1	34,8	16,3
4	+1	+1	3,7	3,0
5	0	0	6,3	9,5
6	0	0	10,7	9,2
7	0	0	10,6	10,0
8	0	0	8,4	9,7

A partir dos resultados da Tabela 9, é possível observar que ao mudar o pH do nível inferior para o superior, a redução de cor diminui, aproximadamente, 28%. Este resultado está de acordo com aquele obtido por Muruganandham et al. (2004) e Galindo et al. (1998). Eles consideram que o baixo descolorimento nesse pH é causado devido à redução da concentração de radicais hidroxila. Nesta condição, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sofre decomposição, conforme Equação 14, formando água e oxigênio ao invés de radical hidroxila.



Em meio alcalino ainda são formados ânions hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, base conjugada do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que também são espécies oxidantes. Esses ânions reagem com radicais OH<sup>•</sup> e excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equações 15 e 16), consequentemente reduzindo a remoção de cor.

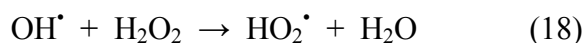




Além disso, nos experimentos com pH alcalino, o pH final das soluções tornava-se neutro. Esta diminuição de pH está de acordo com aquele obtido por Georgiou et al. (2002) e a razão para isso pode ser explicada por 2 fatores principais: um é a formação de intermediário orgânicos que são mais ácidos; e o outro é a produção de  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$  de acordo com a Equação 17:



Quando a concentração usada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  muda entre os níveis inferior e superior, a redução de cor aumenta, aproximadamente, 4%. O gráfico de Pareto, mostrado na Figura 18, indica que esse aumento não mostra nenhum efeito significativo no descolorimento da tartrazina. Também é conhecido que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como sequestrante de radicais  $\text{OH}^\bullet$  de acordo com a reação abaixo (Equação 18) (BUXTON et al., 1988):



Sendo assim, após certa concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não há aumento significativo no descolorimento (algumas vezes ocorre até redução) devido à disponibilidade de radicais  $\text{OH}^\bullet$  ser menor (INCE, 1999).

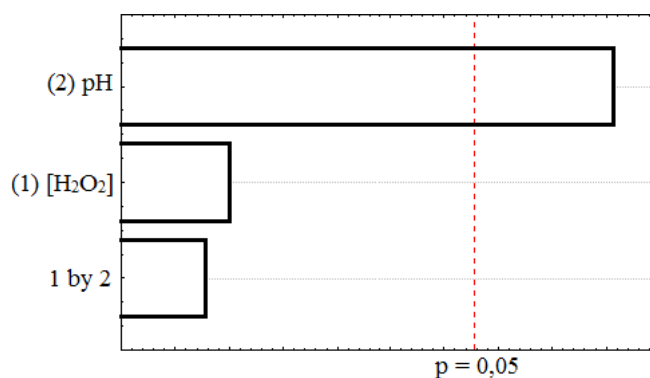
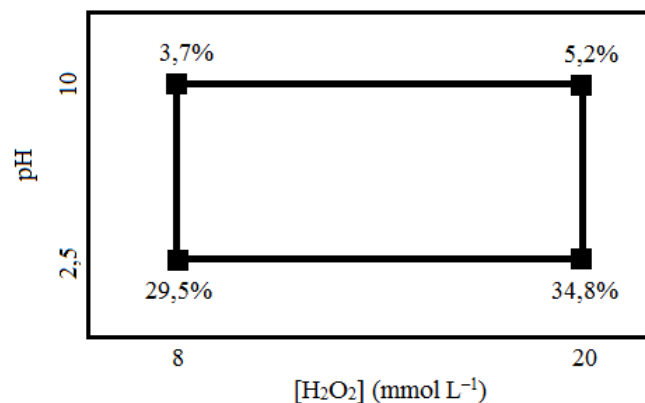


Figura 18. Gráfico de Pareto.

Pela interpretação geométrica, mostrada na Figura 19, é possível ver claramente duas tendências que levam ao máximo de descolorimento. Ainda que as tendência sejam suaves com relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é muito fácil observar que ambos os pontos direcionam-se para o pH de nível inferior.



**Figura 19.** Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial.

A partir desses resultados escolheu-se uma nova faixa para concentração de peróxido, levando em conta que a média de consumo foi de  $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , e realizou-se um planejamento composto central em faixa de pH ácida, onde foram obtidos os melhores resultados.

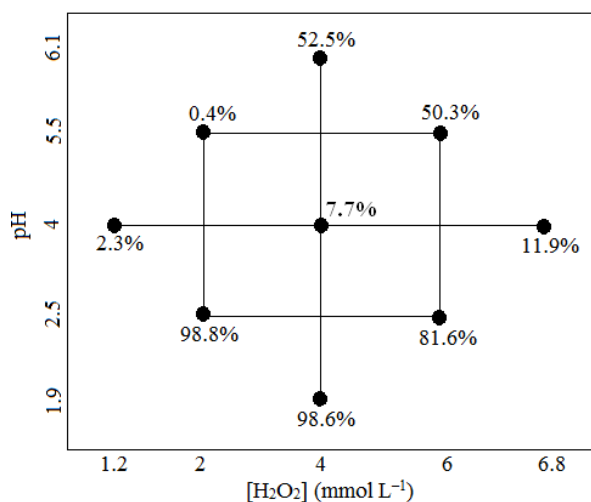
A elaboração do planejamento composto central permitiu estudar as 2 variáveis em 5 níveis diferentes. Os valores codificados e os reais para cada variável podem ser observados na Tabela 10, na qual os valores +1 e -1 são referentes aos níveis superior e inferior, respectivamente. Os valores +1,41 e -1,41 referem-se aos pontos axiais superior e inferior, respectivamente. O ponto 0 (zero) corresponde ao ponto central do planejamento.

**Tabela 10.** Planejamento Composto Central.

Fatores	Níveis codificados				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	1,2	2,0	4,0	6,0	6,8
pH	1,9	2,5	4,0	5,5	6,1
Corrida Experimental	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	pH	Remoção de cor (%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>R</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	
1	-1	-1	98,8	Nd	
2	-1	+1	0,4	Nd	
3	+1	-1	81,6	4,8	
4	+1	+1	50,3	1,1	
5	-1,41	0	2,3	Nd	
6	+1,41	0	11,9	2,8	
7	0	-1,41	98,6	Nd	
8	0	+1,41	52,5	Nd	
9	0	0	7,8	Nd	
10	0	0	9,6	Nd	
11	0	0	5,9	Nd	
12	0	0	8,8	Nd	
13	0	0	6,4	Nd	

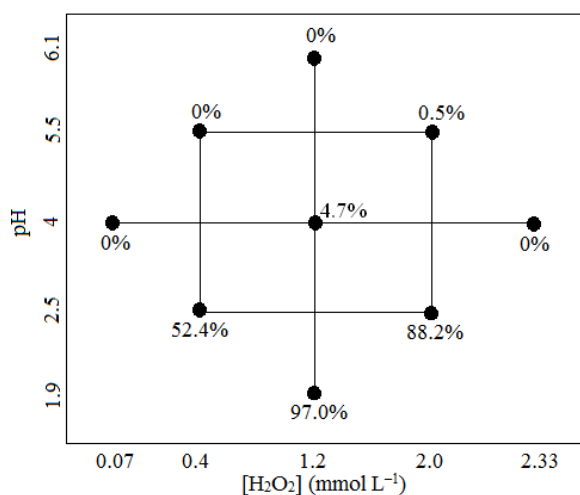
Obs.: Nd significa não-detectado.

Pelos resultados de remoção de cor e peróxido residual, mostrados na Tabela 10 e também na Figura 20, percebe-se claramente que os melhores resultados são obtidos em  $\text{pH} \approx 2,5$  e que o efeito sequestrante do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi eliminado com a nova faixa de concentração escolhida. Ainda pode-se observar, pelos valores de  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{R}}$ , que quanto menor o  $\text{pH}$  menor o consumo de peróxido e com isso foi feito um segundo planejamento composto central a fim de investigar se seria possível alcançar boa remoção de cor com menor quantidade de reagente.



**Figura 20.** Representação geométrica dos resultados do planejamento composto central.

A Tabela 11 mostra o segundo planejamento composto central e a Figura 21 a representação geométrica dos resultados. Vê-se que não houve melhora na remoção de cor com menor concentração de peróxido e que o ponto ótimo está em torno da concentração igual a 2  $\text{mmol L}^{-1}$ . Sendo assim, a partir do primeiro planejamento composto central (onde se obtiveram os melhores resultados) foi possível elaborar um modelo matemático que descrevesse o comportamento do processo estudado para a variável-resposta: remoção de cor.



**Figura 21.** Representação geométrica dos resultados do segundo planejamento composto central com menor quantidade de reagente.

**Tabela 11.** Segundo Planejamento Composto Central.

Fatores		Níveis codificados				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )		0,07	0,4	1,2	2,0	2,33
pH		1,9	2,5	4,0	5,5	6,1
Corrida Experimental	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	pH	Remoção de cor (%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>R</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )		
1	-1	-1	52,4	Nd		
2	-1	+1	0	Nd		
3	+1	-1	88,2	0,2		
4	+1	+1	0,5	Nd		
5	-1,41	0	0	Nd		
6	+1,41	0	0	Nd		
7	0	-1,41	97,0	0,6		
8	0	+1,41	0	Nd		
9	0	0	8,1	Nd		
10	0	0	4,1	Nd		
11	0	0	3,3	Nd		
12	0	0	3,2	Nd		
13*	0	0	10,0	Nd		

Obs.: Nd significa não-detectado. \* Outlier.

A equação polinomial quadrática, apresentada na Equação 19, obtida através do software Statistica<sup>®</sup>, refere-se à variável-resposta. Pode-se observar que esta é composta por 6 parâmetros com os valores dos erros individuais de cada parâmetro relativamente pequenos, o que os tornam todos significativos.

$$Y = 7,70 + 5,78x_1 + 3,81x_1^2 - 2436x_2 + 3804x_2^2 + 1678x_1x_2 \quad (19)$$

$\pm 0,699$     $\pm 0,552$     $\pm 0,592$     $\pm 0,552$     $\pm 0,592$     $\pm 0,781$

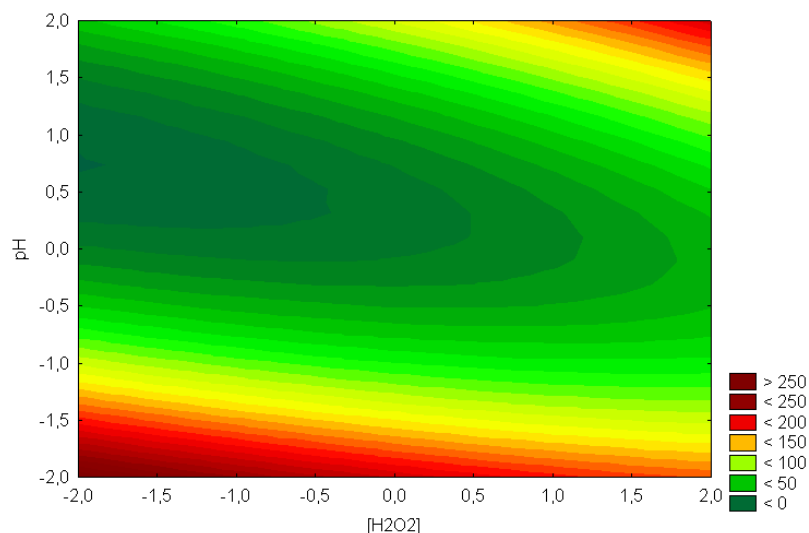
Pode-se verificar numericamente a qualidade deste ajuste através da Análise da Variância (ANOVA) mostrada na Tabela 12. Primeiramente, percebe-se que a % de variação explicada (R<sup>2</sup>) obtida ficou razoavelmente abaixo da % máxima de variação explicável, porém não tentou-se um modelo de ordem superior para evitar o risco de superajuste.

**Tabela 12.** Tabela ANOVA para a variável-resposta de remoção de cor.

Fonte de variação	SQ (soma dos quadrados)	GL (grau de liberdade)	MQ (média quadrada)
Regressão (R)	16.216	5	3.243
Resíduos (r)	1.117	7	160
Falta de ajuste (faj)	1.107	3	369
Erro puro (ep)	9,8	4	2,44
Total	17.332	12	
% de variação explicada		93,6	
% máxima de variação explicável		99,9	

Outra análise importante para se verificar o grau de ajuste do modelo é comparar a razão entre as médias quadradas da regressão e do resíduo ( $MQ_R/MQ_r$ ), e da falta de ajuste e do erro puro ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ), aos correspondentes Fs críticos. É importante que a razão  $MQ_R/MQ_r$  seja maior que o F crítico, pois se  $MQ_r$  for bem pequeno indica que os valores experimentais estão muito próximos do estimado e, sendo assim, que o modelo se ajusta muito bem aos dados. Do mesmo modo, é importante que  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  seja menor que o F crítico, pois, para que o modelo se ajuste bem aos dados, tanto  $MQ_{faj}$  quanto  $MQ_{ep}$  devem ser pequenos. Como o valor de  $MQ_R/MQ_r$  é 20,33 e o  $F_{5,7}$  é 3,97, a razão é aproximadamente 5 vezes maior que o valor de  $F_{5,7}$ . E ainda, o valor de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é 151,23 e o  $F_{3,4}$  é 6,59, porém a razão é aproximadamente 23 vezes maior que o valor de  $F_{3,4}$ , o que mostra que o modelo proposto não serve para predições mas sim para indicar a tendência dos fatores estudados.

Após a validação do modelo proposto foi determinado o ponto ótimo de tratamento. Utilizando a Equação 19 foi construído um gráfico bidimensional (Figura 22) com a utilização do software Statistica® e baseado nele utilizou-se o pacote Solver do software Excel® para a determinação do ponto ótimo de tratamento. Os valores estimados estão apresentados na Tabela 13 e a remoção de cor teórica é de aproximadamente 77%.



**Figura 22.** Gráfico bidimensional de superfície de resposta.

**Tabela 13.** Valores estimados para o ponto ótimo de tratamento.

Fatores	Valores codificados	Valores reais
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	- 1	2.0
pH	- 0.933	2.6

### 5.3 Cinética de Descoramento

A partir do ponto ótimo acompanhou-se a cinética de descoramento (realizada em triplicata) em intervalos de 4 minutos. Como pode ser visto na Figura 23, trata-se de um modelo cinético de ordem zero, com  $k = (3,9 \pm 0,52) \times 10^{-2} \text{ u.a.}^{-1} \text{ min}^{-1}$  com  $R^2 = 0,989$ . Após 24 minutos de tratamento observou-se uma remoção de cor de aproximadamente 92%, valor maior do que o previsto pela Equação 19.

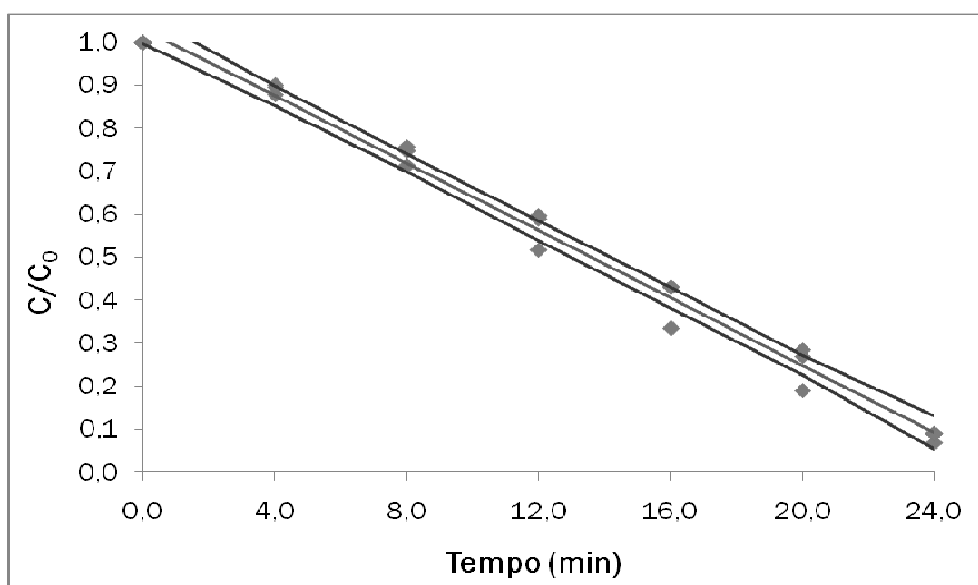
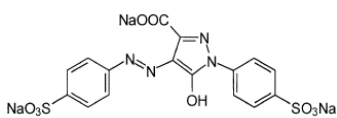
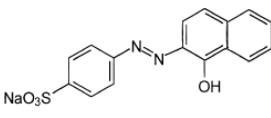
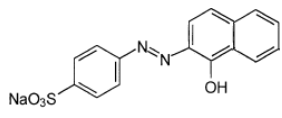


Figura 23. Cinética de descoramento. [Tartrazina] = 25 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 2,6.

A Tabela 14 mostra uma comparação entre os resultados obtidos neste estudo com os de outros autores que utilizaram o mesmo processo no tratamento do corante Acid Orange 7 (AO7), que possui estrutura semelhante à da Tartrazina. Para melhor comparação estimou-se a quantidade, em massa, de corante degradado por minuto. Os resultados obtidos por Ferrari et al. (2009), Zhang et al. (2006) e por esse estudo foram de 0,75 mg min<sup>-1</sup>, 3,75 mg min<sup>-1</sup> e 0,63 mg min<sup>-1</sup>, respectivamente. Percebe-se que a degradação nesse estudo foi a mais lenta, mas também deve-se levar em consideração que a Tartrazina possui uma estrutura diferente e, ainda assim, a diminuição na quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada é notável.

**Tabela 14.** Comparação dos resultados obtidos com os de outros autores utilizando o mesmo processo em corantes diferentes.

	Presente Estudo	Ferrari et al. (2009)	Zhang et al. (2006)
Corante			
Volume (mL)	1.000	120	750
Concentração do corante (mg L <sup>-1</sup> )	25	30	100
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	2	9,1	5
pH	2,6	5-7	7
Tempo de reação (min)	24	8	30
Descoramento (%)	92	100	95

#### 5.4 Verificação da Eficiência do Processo

Os resultados das análises feitas com a solução de tartrazina antes e após o tratamento se encontram na Tabela 15. Percebe-se que, com relação ao carbono orgânico total e à biodegradabilidade, não houve mudanças significativas. Porém a DBO após o tratamento estava dentro dos parâmetros de qualidade para o lançamento em corpos d'água classe 2 (< 5 mg L<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2005). Estes resultados, quando comparados com a alta taxa de descoramento, podem ser explicados pelo fato de que para o descoramento é necessária somente a quebra das ligações dos grupos cromóforos, podendo o restante da molécula permanecer intacto, resultando assim, em pequenas variações nos valores de COT e biodegradabilidade. Zhang et al. (2006) perceberam pouca redução de COT durante o descoramento da solução de AO7 e que esta redução aumentou após o término do descoramento. Os autores concluíram então que o descoramento era a primeira etapa da degradação e que a velocidade da quebra das ligações azo era muito superior que à das ligações do benzeno e naftaleno.

**Tabela 15.** Resultados obtidos nas análises para a verificação da eficiência do processo.

	COT (mg L <sup>-1</sup> )	DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5</sub> /DQO	CE <sub>50</sub> (%)	MOC
Antes	10	14,06	37	0,38	60,5 <sup>+6,2</sup> <sub>-5,7</sub>	- 1,55
Depois	10	5,36	13	0,41	75,3 <sup>+18</sup> <sub>-15</sub>	+ 2,05

A fitotoxicidade, expressada pela  $CE_{50}$ , indica qual é a concentração do efluente adicionado no qual a taxa de germinação das sementes é reduzida em 50%, sendo que quanto menor o valor da  $CE_{50}$  maior é a toxicidade. Sendo assim, o aumento da  $CE_{50}$  nos indica que o processo  $H_2O_2$ /UV/MO diminuiu levemente a toxicidade da solução estudada. Isso mostra que o processo pode ter gerado intermediários de degradação menos tóxicos que o composto original, já que não houve alteração no COT. Além disso, pelo resultado do MOC pode-se dizer que os intermediários são de reações de oxidação.

### 5.5 Avaliação do efeito das Microondas no Processo

A fim de comparar o efeito das microondas no processo  $H_2O_2$ /UV/MO, a tartrazina também foi tratada empregando os seguintes processos: (1)  $H_2O_2$ ; (2) MO; (3)  $H_2O_2$ /MO; (4) UV/MO. A remoção de cor foi de 11,6%, 11,1%, 14,7% e 10,5%, respectivamente, e a mudança nos espectros na região do visível pode ser observada na Figura 24.

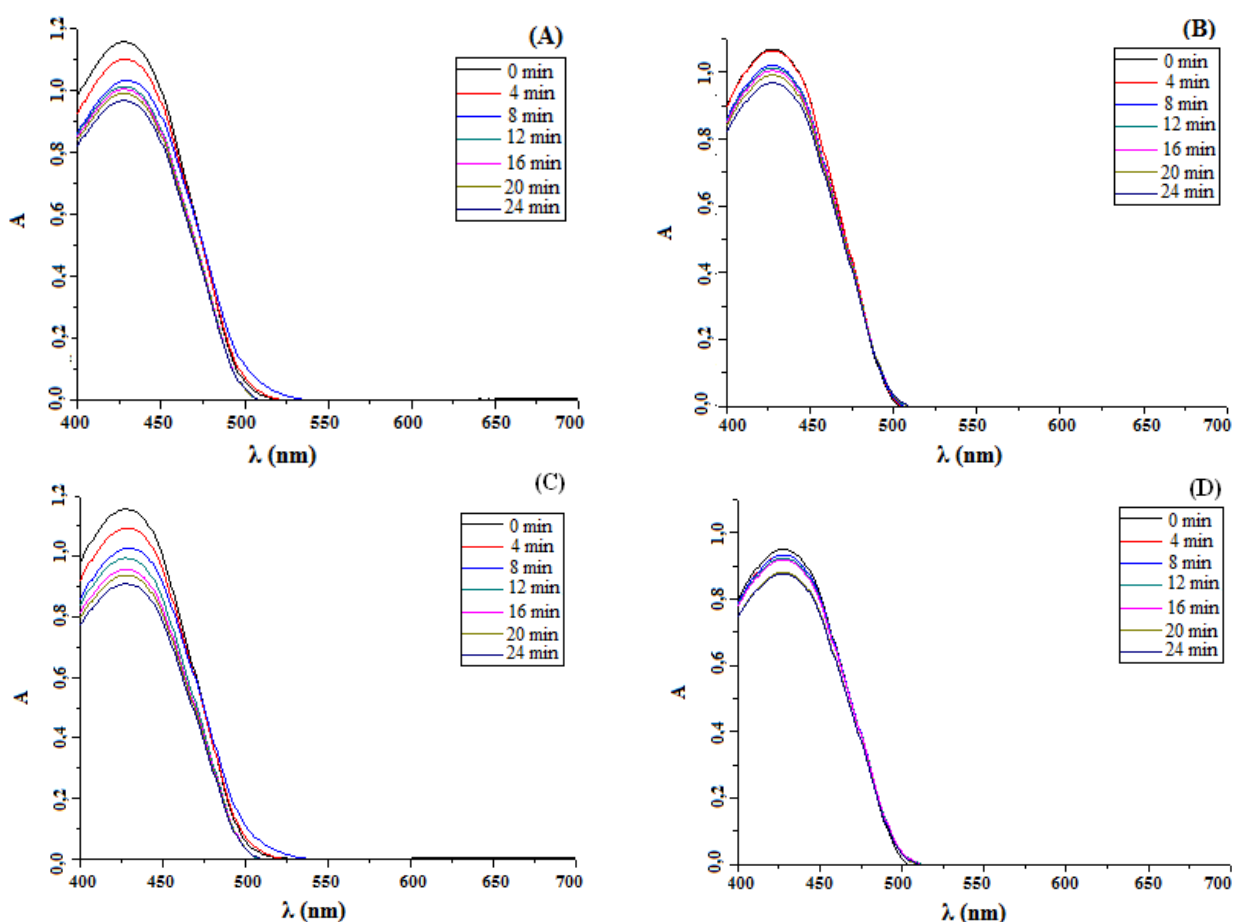


Figura 24. Mudança no espectro visível da solução de tartrazina em função do tempo de irradiação. (A)  $H_2O_2$ ; (B) MO; (C)  $H_2O_2$ /MO; (D) UV/MO.



Numa revisão recente, Remya e Lin (2011) dizem que a aplicação apenas da radiação microondas tem sido estudada em vários processos de remediação, principalmente no tratamento de efluentes, devido às microondas produzirem reações térmicas rápidas e homogêneas através do aquecimento em nível molecular. Pela Figura 24B percebe-se que a radiação microondas sozinha é capaz de remover uma pequena quantidade de cor próxima à do peróxido de hidrogênio (Figura 24A), que é um agente oxidante.

Remya e Lin (2011) ainda discutem a combinação de MO com agentes oxidantes, sendo que o mecanismo de polarização dipolar é o responsável por aumentar a degradação de vários poluentes. Este mecanismo eleva a temperatura rapidamente provocando o aumento da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{OH}^\bullet$ . Isto explica o pequeno aumento da remoção de cor encontrada nesse estudo para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MO}$  (Figura 24C) e talvez pudesse ter sido maior se a temperatura não tivesse sido controlada por um condensador na saída do reator.

Urzedo (2008) estudou a degradação de 20 mL de uma solução de Tartrazina (30 mg  $\text{L}^{-1}$ ) pelo processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Com 30 min de reação foi obtido pelo menos 95% de descolorimento, utilizando de 100 a 300  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Portanto, como visto anteriormente, o acoplamento das MO no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  aumenta muito a eficiência levando ao descolorimento completo da solução, o que também foi constatado por Zhang et al. (2006).

Outros estudos do acoplamento das MO com o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , e também com outros POAs, envolvendo a degradação de compostos orgânicos alcançaram maiores eficiências com a presença das MO do que na ausência delas. A irradiação simultânea de UV e MO, que não causa necessariamente qualquer mudança química, podem afetar o curso das reações por vários mecanismos em cada etapa da transformação, podendo haver o aumento da produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$  e também de estados eletronicamente excitados da molécula (HAN; CHAN; YANG, 2004; ZHIHUI et al., 2005a; KLÁN; VAVRIK, 2006; LIAO; WANG, 2009).

O processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MO}$  envolve uma química complexa e, num capítulo de livro sobre a fotoquímica das microondas, Klán e Církva (2002) mostram em detalhes as possíveis etapas e mecanismos de reação do acoplamento das duas radiações eletromagnéticas, que

podem envolver tanto efeitos sinérgicos e não-sinérgicos. E ainda falam sobre os efeitos térmicos e não-térmicos que podem ser exercidos pelas MO e que também são responsáveis pelo aumento na eficiência do processo.

## 6 CONCLUSÃO

Na primeira etapa do trabalho, buscou-se observar o comportamento do processo  $H_2O_2/UV/MO$ , já que é um estudo atual e não se tem muitas referências bibliográficas. A partir de alguns estudos do processo  $H_2O_2/UV$  e também  $H_2O_2/UV/MO$ , foram escolhidos as variáveis e os níveis para a elaboração de um planejamento experimental. Os resultados mostraram que em pH ácido eram obtidos os melhores resultados, porém o  $H_2O_2$  estava agindo como sequestrante dos radicais  $OH^\bullet$ . Com a realização dos planejamentos composto central foi possível chegar ao ponto ótimo do tratamento e encontrar um modelo estatístico que descrevesse as respostas dos planejamentos.

A partir dos dados obtidos, pôde-se concluir que a combinação da radiação Microondas ao processo  $H_2O_2/UV$  é eficaz em termo de remoção de cor, utilizando baixa concentração de  $H_2O_2$ , alcançando resultados próximos a 92%.

No entanto, não houve redução nos valores de COT,  $DBO_5/DQO$ , não ocasionando, portanto, o aumento da biodegradabilidade do efluente. Porém o tempo de reação foi o suficiente apenas para a remoção de cor, provavelmente se aumentar o tempo pode ser observado redução de COT, levando em conta que outro estudo determinou que a etapa de degradação ocorre após a quebra das ligações azo. A fitotoxicidade foi reduzida ligeiramente indicando a formação de intermediários de oxidação menos tóxicos que a molécula original.

Portanto, mesmo ainda no começo das pesquisas, o processo  $H_2O_2/UV/MO$  se tornou uma questão química muito importante e que oferece uma solução muito atrativa para o tratamento de efluentes corados quando comparado aos processos de oxidação convencionais.

Na continuidade desse estudo, algumas recomendações são sugeridas:

- Montagem de um reator de microondas fotoquímico, que permitirá avaliar se toda energia microondas está sendo utilizada para produzir radiação UV, sem perda de energia para o ambiente.
- Estudar a combinação  $H_2O_2$  e MO sem o controle da temperatura.

- Fazer os estudos de  $\text{DBO}_5$ , DQO e COT com maior tempo de reação.
- Identificação de produtos intermediários durante o processo e avaliar possíveis interferências e/ou inibição por outros compostos normalmente presentes nos efluentes industriais.
- Fazer estudos com efluentes industriais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S.; KOIRTYOHANN, S.R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 8, p. 1475-1477, 1975.

ADÁMEK, F.; HÁJEK, M. Microwave-assisted catalytic addition of halocompounds to alkenes. **Tetrahedron Letters**, v. 33, n. 15, p. 2039-2042, 1992.

ALCÂNTARA, M.R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

ALEBOYEH, A.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 518-524, 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21ed. Washington, 2005. 1 v.

ANDREWS, J.; ATKINSON, G.F. Modification of a microwave oven for laboratory use. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 2, p. 177-178, 1984.

ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 638-643, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 04 mar. 2010.

BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C.V.M.S.; GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C.F. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480 p.

BOND, G.; MOYES, R.B.; WHAN, D.A. Recent applications of microwave heating in catalysis. **Catalysis Today**, v. 17, n. 3, p. 427-437, 1993.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n.º 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 17 de março de 2005. Seção 1, p. 58-63.

BUENO, W.A.; DEGRÈVE, L. **Manual de laboratório de físico-química**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 287p.

BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L.; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. **Tetrahedron**, v. 51, n. 38, p. 10403-10432, 1995.

CARMOSINI, N; GHORESHY, S.; KOETHER, M.C.J. The gravimetric analysis of nickel using a microwave oven. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 8, p. 986-987, 1997.

CHEMAT, S.; LAGHA, A.; AMAR, H.A.; CHEMAT, F. Ultrasound assisted microwave digestion. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n.1, p. 5-8, 2004.

CHEN, C.C.; LU, C.S.; FAN, H.J.; CHUNG, W.H.; JAN, J.L.; LIN, H.D.; LIN, W.Y.; Photocatalyzed *N*-de-ethylation and degradation of Brilliant Green in  $\text{TiO}_2$  dispersions under UV irradiation. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 89-100, 2008.

CHO, I.-H.; ZOH, K.-D. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 533-543, 2007.

ČÍRKVA, V.; VLKOVÁ, L.; RELICH, S.; HÁJEK, M. Microwave photochemistry IV: Preparation of the electrodeless discharge lamps for photochemical applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1-2, p. 229-233, 2006.

CLARKE, E.A.; STEINLE, D. Health and environmental safety aspects of organic colorants. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 25, n. 1, p. 1-5, 1995.

CLARKE, A.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments. In: HUTZINGER, O. (Ed.). **The handbook of environmental chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1980. v. 3A, p. 181-215.

CONCHA-GRANA, E.; BARRIADA-PEREIRA, M.; TURNES-CAROU, M.I.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LOPEZ-MAHIA, P.; RODRIGUEZ, D.P. Microwave extraction of organochlorine pesticides from soils. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 8, p. 1225, 2003.

CUREUV. Disponível em: <<http://www.cureuv.com>>. Acesso em: 12 abr. 2010.

ERVIN, R.M.; PERRET, J. **Eletrodeless lamp energized by microwave energy**. PN 4,894,592, 16 jan.1990.

FERRARI, C.; LONGO, I.; TOMBARI, E.; BRAMANTI, E. A novel microwave photochemical reactor for the oxidative decomposition of acid Orange 7 azo dye by MW/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, n. 2-3, p. 115–121, 2009.

FUSION UV SYSTEMS. Disponível em: <<http://www.fusionuv.com>>. Acesso em: 16 mar. 2010.

GALINDO, C.; KALT, A. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of mono azo dyes in aqueous media: a kinetic study. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. 1, p. 27–35, 1998.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, n. 2, p. 69–78, 2002.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004a.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553–597, 2004b.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärner method for estimating lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 714–719, 1977.

HAN, D.; CHAN, S.; YANG, H. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and kinetic study. **Water Research**, v. 38, n. 11, p. 2782–2790, 2004.

HAO, O. J. ; KIM, H.; PEN-CHI, C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 440–505, 1999.

HESEK, J. A.; WILSON, R.C. Use of a microwave oven in in-process control. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 1160, 1974.

HONG, J.; SUN, C.; YANG, S.; LIU, Y. Photocatalytic degradation of methylene blue in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 162–166, 2006.

HORIKOSHI, S.; KAJITANI, M.; SATO, S.; SERPONE, N. A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in advanced oxidation processes degradation of the 2,4-D herbicide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 355–363, 2007.

HORIKOSHI, S.; ABEB, M.; SERPONE, N. Novel designs of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) in photochemical applications. Use in advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 8, p. 1087–1104, 2009.

HUNGER, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimia**, v. 48, n. 11, p. 520–522, 1994.

HYPERPHYSICS. Georgia State University. Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>>. Acesso em: 02 mar. 2010.

INCE, N.H. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1080–1084, 1999.

JU, Y.; YANG, S.; DING, Y.; SUN, C.; GU, C.; HE, Z.; QIN, C.; HE, H.; XU, B. Microwave-enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based process for treatment aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 123–132, 2009.

KLÁN, P.; CÍRKVA, V. Microwave Photochemistry. In: LOUPY, A. (Ed). **Microwaves in Organic Synthesis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. v. 1, p. 463-486.



KLÁN, P.; HÁJEK, M.; CÍRKVA, V. The electrodeless discharge lamp a prospective tool for photochemistry part 3. The microwave photochemistry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, n. 3, p. 185–189, 2001.

KLÁN, P.; LITERÁK, J.; HÁJEK, M. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, n. 1-3, p. 145–149, 1999.

KLÁN, P.; VAVRIK, M. Non-catalytic remediation of aqueous solutions by microwave-assisted photolysis in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 1, p. 24–33, 2006.

KINGSTON, H.M. **Introduction to microwave sample preparation: Theory and Practice**. Washington: ACS, 1988. 263 p.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURAN, N. Hydrogen peroxide assisted photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetic acid. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 197–202, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LI, N.; WANG, P.; ZUO, C.; CAO, H.; LIU, Q. Microwave-enhanced fenton process for DMSO-containing wastewater. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 3, p. 271–280, 2010

LIAO, P. H. Microwave enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment: The effects of ozone addition. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 2, p. 115–122, 2008.

LIAO, W.; WANG, P. Microwave-assisted photocatalytic degradation of dimethyl phthalate using a microwave discharged electrodeless lamp. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 866–872, 2009.

LIDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9225–9283, 2001.

LIU, Y.; YANG, S.; HONG, J.; SUN, C. Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 208–215, 2007.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334 p.

MINGOS, D.M.P.; BAGHURST, D.R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1–47, 1991.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 269–275, 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

ORTEGA, M.C.; MORENO, M.T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M.T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1–2, p. 125–132, 1996.

PAGGA, U.; BROWN, O. The degradation of dyestuffs: Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation test. **Chemosphere**, v. 15, n. 4, p. 479–491, 1986.

PARSON, S.A.; WILLIAMS, M. Introduction. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 1–6.

PECORARO, E.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JUNIOR, M.R. Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 89–92, 1997.

PINHEIRO, H.M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

POUGNET, M.A.B. Modification of a commercial microwave Owen for applications in the chemical laboratory. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, n. 2, p. 529–531, 1993.

REMYA, N.; LIN, J.-G. Current status of microwave application in wastewater treatment-a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p.797-813, 2011.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Journal of Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 25-31, 2005.

SILVA, F.C.; FERREIRA, V.F.; SOUZA, M.C.B.V. Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 376-380, 2006.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. **Colour Index**. Bradford: Society of Dyers and Colourists. 1971. v. 1-3.

STASINAKIS, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. **Global Nest Journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

STEFAN, M.I. UV light-based applications. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 7-43.

THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

THOMPSON, R.Q.; GHADIALI, M.J. Microwave drying of precipitates for gravimetric analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 2, p. 170–171, 1993.

TUHKANEM, T.A. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – processes. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 86-100.

URZEDO, Ana Paula Fonseca Maia de. **Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray**. 2008. 179 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERTRAETE, W.J. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.

VENKATADRI, R.; PETERS, R.W. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 10, n. 2, p. 107-149, 1993.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P.R.V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n.10, p. 2689-2708, 2000.

WATKINS, K.W. Heating in microwave ovens. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 12, p. 1043-1044, 1983.

WU, Z.; ONDRUSCHKA, B.; CRAVOTTO, G. Degradation of phenol under combined irradiation of microwaves and ultrasound. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 21, p. 8083-8087, 2008.

YIN, G.Q.; LO, K.V.; LIAO, P.H. Microwave enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment: the effects of ozone addition. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 2, p. 115-122, 2008.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G. Effect of operating parameters on microwave assisted photocatalytic degradation of azo dye X-3B with grain TiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1-2, p. 199-205, 2005.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G.; QU, J. Oxidative decomposition of azo dye C.I. acid orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 134, n. 1-3, p. 183-189, 2006.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 60, n. 6, p. 824-927, 2005a.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 124, n. 1-3, p. 147-152, 2005b.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. New York: VCH, 1991. 492p.