**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

Fabiano Luiz Naves

**Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento
de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de
indústria de tintas e derivados.**

Lorena
2009

Fabiano Luiz Naves

**Utilização de Processos Oxidativos Avançados na
degradação de efluentes provenientes das
indústrias de tintas**

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Catalíticos e
Biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva

Lorena
2009

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

Catálogo na Publicação

Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Naves, Fabiano Luiz

Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas / Fabiano Luiz Naves ; orientador Messias Borges Silva.—Lorena: 2009.

117 p: fig.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Processos Oxidativos Avançados (POA) 2. Resina fenólica 3. Tratamento de efluentes 4. Fotocatálise 5. Matriz de Taguchi. I. Título.

66.094.3 – CDU

Dedico primeiramente todos meus trabalhos e sua conclusão a meu grande amigo fiel meu Deus.

Ao professor Dr. Messias Borges Silva pela oportunidade de aumentar meus conhecimentos na confecção da dissertação, pela amizade e disponibilidade.

Ao Professor Dr. Hércio Izário Filho pela amizade e pela sua ajuda com seus conhecimentos.

Ao Professor Dr. Oswaldo Cobra pela cooperação e disponibilidade.

Ao Professor Dr. Gilberto Marques da Cruz, pelos conhecimentos passados durante esta dissertação.

A Professora Dra. Maria Lúcia pela compreensão e disponibilidade.

A minha família de forma geral, pela ajuda financeira, psicológica, pedagógica, amiga, e acima de tudo suas orações.

A Luzia Lima Rezende pela amizade ajuda e incentivo durante estes anos.

Aos meus queridos amigos de Lorena, (inesquecíveis) Ivy, Andre e Carla, bem como todos que contribuíram de forma positiva a conclusão deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório, Mariana, Brandão, Renatinha, pelo aprendizado adquirido durante estes anos e pela ajuda concedida, mas acima de tudo pela amizade.

Aos técnicos administrativos, Mariana (DTA), Joel (Biblioteca) e Fátima (CPG), pela ajuda, pela confiança e pelos serviços prestados.

Aos Professores, Dr. Luis Claudio, Dr. Felipe Aquino, Dr. Luis Fernando Figueiredo Faria, que contribuíram de forma significativa em meu crescimento.

A minha “família” de Lorena, Renato Garcia dos Santos (Gandi), Mateus (negão), Leandro (Lele), Odair (Deja), pela ajuda compreensão, conselhos e companheirismo.

A minha outra “família” de Lorena, Instituto Santa Teresa, principalmente a Ir Olga, Ir Raquel, Ir Gisele, Ir Tavares, Pe. Pedro Cunha, bem como amigos pertencentes a esse clã.

A meu primo Richardissom Maciel da Costa, pela ajuda concedida.

Aos meus grandes amigos, Érica, João e agora Joãozinho, pela grande amizade (inesquecível).

Aos meus avós (in memoriam) Thomaz Godinho, Antonia Bicalho, Ana Alvarenga, Messias, pelas orações e por me conceder os pais lindos que me acompanharam.

A todos os que contribuíram de forma amigável para meu crescimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da água no mundo	15
Figura 2. Foto ativação do catalisador TiO ₂	28
Figura 3. Adsorção do fenol por TiO ₂	33
Figura 4. Coletores parabólicos fotocatalíticos para aplicação industrial	39
Figura 5. Mecanismo simplificado de degradação de fenol por POA sugerido por Roig et al. (2003)	41
Figura 6. Gráfico para curva padrão de análise de DQO	49
Figura 7. Curva de calibração para determinação de fenol	57
Figura 8. Reator CPC em	63
Figura 9. Detalhes do reator	63
Figura 10. Amostra de efluente para caracterização	71
Figura 11. Diagrama simplificado de uma planta de tratamento fotocatalítico	74
Figura 12. Diagrama de reciclo do (TiO ₂ ou Fe)	75
Figura 13. Gráficos da concentração de peróxido residual x radiação UV	79
Figura 14. Gráficos da concentração de peróxido residual x radiação	80
Figura 15. Correlação entre percentual de redução de COT e DQO	83
Figura 16. Efeito do pH na remoção da DQO	84
Figura 17. Redução da DQO x pH x [H ₂ O ₂]	87
Figura 18. Ajuste do processo para fator pH	89
Figura 19. Ajuste do processo para fator [H ₂ O ₂]	92
Figura 20. Decomposição do MTBE para sistema UV / H ₂ O ₂ para concentrações de H ₂ O ₂ (30 %) diferentes	93
Figura 21. Decomposição de uma solução 0,51 mM de fenol para concentrações diferentes de TiO ₂ P25 Degussa	95
Figura 22. Redução percentual da DQO x Concentração de TiO ₂ x tipo de TiO ₂	96
Figura 23. Redução percentual da DQO x Concentração de H ₂ O ₂ x tipo de TiO ₂	97
Figura 24. Ajuste do processo para concentração de TiO ₂	98

Figura 25. Efeito da decomposição do fenol para quatro condições distintas ($C_0 = 0,51 \text{ mM}$; pH inicial 6,8)	99
Figura 26. Melhor ajuste para a radiação UV na redução percentual da DQO	100
Figura 27. Redução percentual da DQO x Concentração de H_2O_2 x Radiação	101
Figura 28. Relação de sinal / ruído para os fatores	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exigências para lançamento de efluentes líquidos têxteis – direto e indireto	16
Tabela 2. Valores do Potencial de Oxidação	25
Tabela 3. Comprimento de onda para cada tipo de POA	39
Tabela 4. Reagentes utilizados	43
Tabela 5. Concentração de Oxigênio proveniente da oxidação do padrão biftalato de potássio para curva padrão	48
Tabela 6. Volumes de vanilina (padrão) e absorbâncias	56
Tabela 7. Arranjo ortogonal de Taguchi L16	68
Tabela 8. Respectivos níveis de cada fator	69
Tabela 9. Valores dos parâmetros utilizados na caracterização do efluente	72
Tabela 10. Concentração de peróxido de hidrogênio residual para cada experimento	77
Tabela 11. Valores de redução de DQO, COT e relação de DQO / COT do efluente tratado.	81
Tabela 12. Efeito pH e suas interações na redução da DQO	86
Tabela 13. Análise de variância para [H ₂ O ₂] e suas interações	90
Tabela 14. Análise de variância para [H ₂ O ₂] e suas interações	94
Tabela 15. Análise de variância para radiação e suas interações	98

RESUMO

Naves, F, L. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Com o crescente número de indústrias pertinentes à área química, atrelada a grande quantidade de novos produtos, grande variedade de resíduos tem sido gerado diariamente. A maior parte do descarte dessas indústrias constitui-se de cargas muito poluentes e de difícil degradação, sendo em muitos casos incinerada. Resíduos desta classe, devido ao poder tóxico, devem como primeira etapa passar por um tratamento químico, visto que o tratamento biológico utiliza bactérias decompositoras as quais não suportariam o meio agressivo. Os processos muito utilizados hoje como tratamento químico são os processos oxidativos avançados (POAs), os quais podem ser utilizados de várias formas diferentes, sendo como característica final a formação de radicais hidroxila. Desta forma, os processos heterogêneos têm recebido muito destaque na descontaminação de águas, principalmente industriais. Desta maneira, o presente trabalho teve como delineamento a construção e aplicação de um reator Compound Parabolic Concentrator (CPC), para posterior tratamento de água de reação da produção de resina fenólica. Como fonte de radiação utilizada pelo reator, foi utilizada a própria radiação solar com o prematuro intuito de redução de custo do processo. Como fonte de radicais hidroxila, optou-se pelo uso de peróxido de hidrogênio, utilizando como catalisador o dióxido de titânio P25 Degussa. O reator teve como tempo de operação uma hora para cada batelada de 20 litros, onde amostras foram coletadas a cada dez minutos. As condições a serem avaliadas neste projeto, foram definidas de acordo com trabalhos previamente consultados pela literatura. A árvore de dados obtida pós-tratamento foi analisada segundo método de Taguchi utilizando assim uma matriz ortogonal com 16 experimentos, todos eles realizados em duplicata. Como variável resposta do processo foram analisadas a redução de Demanda Química de Oxigênio bem como o Carbono Orgânico Total. Entretanto para as condições dos fatores utilizadas neste trabalho, foi observada uma não redução satisfatória dos parâmetros analisados, o que pode ser atribuído ao tempo para cada batelada atrelado a elevada carga orgânica inicial.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Resina Fenólica. Fotocatálise. Matriz de Taguchi. Tratamento de Efluentes.

ABSTRACT

Naves, F, L. **Use of processes advanced oxidations in the wastewater treatment the base of resin fenólic, originating from industry of inks and flowed.** 2009 Dissertação
(Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

With the growing number of industries relevant to the chemical area, linked to large amount of new products, great variety of waste has been generated daily. Most of the disposal of these industries is made up of loads very difficult to clean and degradation, and in many cases burned. Waste from this class, due to the toxic power, as a first step must go through a chemical treatment, since the biological treatment uses decomposing bacteria which can not handle the aggressive media. The processes commonly used today as chemical treatment are advanced oxidation processes (AOPs), which can be used in several different ways, as being characteristic final formation of hydroxyl radicals. Thus, the heterogeneous processes have received much emphasis on clean water, mainly industrial. Thus, this study was to design and implement the construction of a reactor Compound Parabolic Concentrator (CPC) for further treatment of water from the reaction of phenolic resin production. As a source of radiation used by the reactor itself was used solar radiation with the early effort to reduce the cost of the process. As a source of hydroxyl radicals, we chose to use hydrogen peroxide, using as catalyst titanium dioxide Degussa P25. The reactor had the time of operation an hour for each batch of 20 liters, where samples were collected every ten minutes. The conditions to be evaluated in this project were defined in accordance with those previously found in the literature. The tree of data obtained after treatment was assessed by using Taguchi method as an orthogonal matrix with 16 experiments, all performed in duplicate. As response variable of the process were analyzed to reduce Chemical Oxygen Demand and Total Organic Carbon. However for the conditions of the factors used in this study, we observed no satisfactory reduction of paramentros analyzed, which can be attributed to the time for each batch tied to high organic load stage.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Phenolic Resin. Photocatalysis. Array of Taguchi. Wastewater treatment.

Sumário

1.INTRODUÇÃO	13
2.REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1.PANORAMA MUNDIAL DAS ÁGUAS.....	14
2.2. INDÚSTRIAS QUÍMICAS.....	17
2.3. INDÚSTRIA DE TINTAS E DERIVADOS.....	18
2.4. FORMAS DE TRATAMENTOD CONVENCIONAIS.....	20
2.4.1. MÉTODOS FÍSICOS DE TRATAMENTO	20
2.4.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO.....	22
2.4.3. ADSORÇÃO.....	22
2.4.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	22
2.5. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS.....	23
2.6. PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS.....	24
2.7. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
2.7.1. HISTÓRICO.....	26
2.7.2.PROCESSOS HETEROGENEOS.....	27
2.7.3. PROCESSOS HOMOGÊNEOS.....	30
2.8. MECANISMOS DE GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILAS.....	31
2.8.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	31
2.8.2. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM RADIAÇÃO UV.....	33
2.8.3. REAGENTE FENTON.....	34
2.8.4. REAGENTE FOTO – FENTON.....	35
2.9. FUNDAMENTOS DA FOTOQUÍMICA.....	35
2.10. REATORES FOTOQUÍMICOS.....	37
2.10.1. REATORES SOLAR.....	38
2.11. PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL.....	40
3. OBJETIVOS.....	42

3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	42
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
4. MATERIAL E MÉTODO.....	43
4.1. REAGENTES.....	43
4.2 INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS.....	44
4.3. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	44
4.3.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	45
4.3.2. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE DQO.....	46
4.3.3. CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE DQO.....	47
4.4. DETERMINAÇÃO DO pH.....	51
4.5. DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.....	52
4.6. DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS E FIXOS.....	52
4.7. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO TURBIDEZ.....	54
4.8. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE.....	54
4.9. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL.....	55
4.9.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE SÓDIO.....	55
4.9.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE VANILINA.....	55
4.9.3. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FENOL.....	56
4.10. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS.....	57
4.11. ANÁLISE DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	57
4.12. ANÁLISE DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	59
4.13. DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS.....	60
4.14. CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO DO REATOR.....	62
4.15. ANÁLISE DE CUSTO DO PROCESSO.....	64
4.16. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70

5.1. CARACTERIZAÇÃO E ACONDICIONAMENTO DO EFLUENTE.....	70
5.2. ESCOLHA DO TIPO DE TRATAMENTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	73
5.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	75
5.4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS ANALISADOS.....	81
5.5. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO pH NA REDUÇÃO DA DQO E DO COT.....	83
5.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH E SUAS INTERAÇÕES.....	85
5.7. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E SUAS INTERAÇÕES..	89
5.8. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS INTERAÇÕES.....	92
5.9. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO E SUAS INTERAÇÕES.....	97
5.10. AVALIAÇÃO GERAL DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO.....	100
6. CONCLUSÃO.....	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

1- INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos disponíveis mais abundantes e mais importantes para a existência e permanência da vida. No entanto, o crescimento exacerbado do grande número de indústrias tem implicado em grandes preocupações. Boa parte da água presente no mundo se encontra imprópria para o consumo humano, visto que uma grande quantidade da mesma é empregada na indústria, e boa parte não retorna para a população com uma qualidade e potabilidade adequada para o consumo. Este fato ilustra a importância de métodos eficazes de tratamentos dos resíduos gerados, aliado a um sistema de gestão ambiental visando à diminuição da quantidade de resíduos ao final de todo processo produtivo.

A busca de processos alternativos para o tratamento de resíduos tóxicos, os quais não podem ser degradados apenas por processos biológicos, está a cada dia mais intenso pela comunidade científica mundial. Atualmente um dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes contaminados, principalmente com compostos orgânicos tóxicos, tem-se destacado os Processos Oxidativos Avançados, POAs. Estes processos têm uma capacidade de degradar compostos orgânicos, podendo até decompô-los em compostos minerais como CO_2 e H_2O . Esta capacidade deve-se ao alto poder oxidante dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais são produzidos durante todo o processo de tratamento. Este processo tem grande vantagem em destruir cargas orgânicas tóxicas, ou convertê-las em formas mais biodegradáveis. Entretanto, em muitos casos, a utilização de fontes luminosas (lâmpadas), como emissoras de radiação UV, as quais influenciam diretamente na formação de radicais, tornam o processo com um custo um pouco elevado para aplicação industrial.

O presente trabalho tem como objetivo o projeto e construção de um reator fotoquímico, bem como a definição de alguns parâmetros importantes do mesmo, para melhor acepção de radiação UV proveniente da própria luz solar, visando sua utilização para aplicação em Processos Oxidativos Avançados, com menor quantidade de geração de passivos. Em relação ao custo de implementação, comparado com outros processos muito utilizados como a incineração, se torna mais viável. O efluente alvo do estudo foi caracterizado como resíduo da reação de produção de resina fenólica, a qual é utilizada no processo de fabricação de tintas automotivas. Esta classe de efluentes pode ser caracterizada pelo seu alto poder recalcitrante possuindo grandes conglomerados de compostos orgânicos, os quais não podem ser degradados por um simples processo biológico de tratamento.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PANORAMA MUNDIAL DAS ÁGUAS

O panorama mundial se encontra em um processo de grandes mudanças, as quais possuem efetivas relações com meio ambiente, energia e economia global. A interpenetração das três áreas citadas compromete estudos de forma a obter melhores produtos manufaturados, porém com característica mais sensatas sócio político e ambiental (MARON et al., 2009). Dentro do cenário mundial político ambiental, a preocupação com a quantidade de água disponível no planeta bem como sua qualidade, tem se intensificado muito. A distribuição de água mundial pode ser apresentada de forma preocupante pela figura 1.

Figura 1. Distribuição de água no mundo

O perfil mostrado acima se torna mais preocupante, visto parte da quantidade de água doce ainda existente no planeta é utilizada em processos industriais, gerando como resíduo final, grandes volumes e compostos persistentes, recalcitrantes em suspensão. A poluição atmosférica ligada à destruição da camada de ozônio e, além de grandes quantidades de gases tóxicos liberados na atmosfera, tem nos últimos anos ficado em segundo plano, ocupando, assim, seu lugar de destaque a poluição generalizada de águas (FELLENBERG, 2003).

As propriedades físico – químicas da água devem estar dentro de padrões de qualidade tanto, para consumo quanto para descarte (efluentes). Para o padrão de descarte existem leis federais bem como órgãos locais de regulamentação.

No Brasil a resolução federal CONAMA 357 / 05 estabelece os padrões de qualidade de efluentes para lançamento em corpos d' água. Na tabela 1 são

mostrados alguns parâmetros bem como suas concentrações máximas estabelecidas para descarte.

Tabela 1 – Exigências para lançamento de efluentes

Colunas1	Unidade	Federal (CONAMA)	Rio de Janeiro	São Paulo
Parâmetro		Art 21 CONAMA Nº 20	Diretriz DZ 205	Art 18 Dec N° 8468
Temperatura	°C	< 40		5 a 9
pH	-----	5 a 9		< 40
material sedimentável	mg/L	0,5		1
material flutuante	mg/L	1		-----
DBO 5, 20	mg/L	ausente		60
Red DBO 5, 20	%	2		80
carga ≤ 100 kg / dia	%	0,1	70% (1)	-----
carga ≥ 100 kg / dia	%	0,05	90% (1)	-----
DQO	mg/L	-----	200	-----
P total	mg/L	-----		-----
N - NH4	mg/L	5		-----
Fe	mg/L	15		15
As	mg/L	0,50		0,20
Ba	mg/L	5,00		5,00
B	mg/L	5,00		5,00
Cd	mg/L	0,20		0,20
Pb	mg/L	0,50		0,50
Cu	mg/L	1,00		1,00

Continuação

Unidade		Federal (conama)	Rio de Janeiro	São Paulo
Parâmetro		Art 21 CONAMA N° 20	Diretriz DZ 205	Art 18 Dec N° 8468
Cr (VI)	mg/L	0,50		0,10
Cr(III)	mg/L	2,00		-----
Cr (Total)	mg/L	-----		5,00
Ni	mg/L	2,00		2,00
Ag	mg/L	0,10		0,02
Se	mg/L	0,05		0,05
Zn	mg/L	5,00		5,00
Fluoreto	mg/L	10,00		10,00
Cianeto	mg/L	0,20		0,20
OG mineral	mg/L	50,00		100,00
Fenóis	mg/L	0,50		0,50
tricloro eteno	mg/L	1,00		-----
dicloro eteno	mg/L	1,00		-----

(1) A redução da DBO₅₋₂₀ depende da carga orgânica gerada

A carga representa a quantidade de matéria orgânica gerada

Conclusão Fonte: CPRH, 2001.

2.2 INDÚSTRIAS QUÍMICAS

Com o avanço tecnológico grande quantidades de industriais Químicas de pequeno e médio porte tem se instalado em parques indústrias brasileiros. Devido a esse vasto desenvolvimento, novos produtos vêm sendo produzidos com o intuito de atender a demanda da população, a qual cresce de forma geométrica. Contudo, novas classes de resíduos vêm surgindo, criando-se uma necessidade de desenvolvimento de formas eficazes de tratamentos, as quais possuam características potenciais oxidantes, ou seja, sem características de seletividade da matéria orgânica e inorgânica a ser degradada. A grande maioria das indústrias de

grande porte possui formas de tratamento de seus resíduos de forma “eficientes”, porém em muitos casos, não se enquadram dentro de formas eficazes, parafraseando que em determinados casos existe apenas a transferência de fases do material contaminado. Entretanto, indústrias químicas fazem parte de um conjunto da sociedade que tem como objetivo principal promover o bem estar, criando soluções para os problemas que ainda não foram resolvidos e devem estar inseridas em um contexto de desenvolvimento socioeconômico sustentável (TORRESI et al., 2009).

O bem estar gerado a partir da aquisição de novos produtos não deixa claro como e quais as formas foram utilizadas para a efetivação do produto final. Toda indústria química trabalha com as hipóteses pertinentes a escalas de riscos. Exemplos importantes são a produção de clorofluorcarbonetos e a destruição da camada de ozônio, além do acidente de Bhopal na Índia.

Altos investimentos estão sendo feitos hoje nas indústrias, como aquisição de equipamentos, como filtros, sendo muitos com tecnologia de membranas, tratamentos e co-processamento de resíduos gerados, visando assim, menores fatores de riscos ambientais (GALEMBECK et al., 2007).

2.3 INDÚSTRIAS DE TINTAS E DERIVADOS

As indústrias de tintas e derivados constituem um setor da economia de grande valor para o Brasil, sendo utilizada para fins automotivos, residenciais e outros. Sua produção envolve a fabricação de resinas de características diferentes, de acordo com a forma do recobrimento posterior. No Brasil as principais classes de resinas utilizadas são:

- Acrílica: são utilizadas em vernizes para pintura original ou repintura de automóveis;
- Poliéster: utilizadas em acabamento de automóveis;
- Alquílica: são resinas de baixo custo e baixa resistência química;
- Melamina-Formaldeído: utilizadas em sistemas de cura em estufa, utilizada em temperaturas entre 120 a 180 °C, em conjunto com outras resinas hidroxiladas, como alquílicas e acrílicas
- Epóxi: utilizadas em aplicações industriais, com excelentes propriedades físicas e químicas

Como características dos resíduos gerados de modo geral, podemos ressaltar o alto poder recalcitrante, a grande carga de compostos orgânicos alifáticos e aromáticos, conseqüentemente o alto poder de contaminação do ambiente, em cursos d'água ou solos.

Vale destacar que o Brasil é o quinto produtor mundial de tintas e, em 2005, foram consumidos 319757 de galões de tintas, sendo que a construção civil é responsável pela absorção de cerca de 65 % do volume total produzido pelo setor de tintas no Brasil. O faturamento do setor no ano passado foi de US\$ 2,04 bilhões, ou seja, grande produção gerando, assim, grandes quantidades de resíduos (ABRAFATI, 1995).

Desta forma, visando uma diminuição da quantidade de água ao processo e uma possível reutilização da mesma, a utilização de tratamentos físicos químicos tornam-se indispensáveis a esta classe de resíduos.

Devido à grande aplicação de resinas nos meio automobilísticos, onde dentro desta classe se encaixa as fenólicas que possuem ótimo acabamento superficial,

uma boa quantidade de resíduos é gerada durante seu processamento. Com relação à carga de resíduos gerados mensalmente, em uma indústria de grande porte que produz este tipo de resina, temos que a cada 25 toneladas por mês de resina fabricada é removido, em média, cinco toneladas de água proveniente da desidratação do formol, além de outros compostos solúveis ou pouco solúveis em água. A composição qualitativa deste tipo de resina, fenol, 70 % formol 20 % e (MIBK, Ácido Cresílico e Toluol) 10 %.

A incineração, tratamento ainda utilizado para este tipo de resíduo gerado, possui um custo elevado girando em torno de R\$ 1700,00 por tonelada de resíduo incinerado, gerando assim um custo mensal para uma indústria de R\$ 8500,00.

A globalização dos negócios, a internacionalização dos padrões de qualidade ambiental descritos na ISO 14000, a conscientização crescente dos atuais consumidores e a disseminação da educação ambiental nas escolas tem resultado num aumento da exigência dos consumidores em relação à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida, fazendo com que a questão ambiental, cada vez mais se torne um fator importante na indústria. A idéia de fabricação de tintas e vernizes biodegradáveis já é uma realidade no mercado mundial, com baixo teor de enxofre e isento de aromáticos e clorados. Atualmente, determinados bancos liberam financiamentos para construção, aquisição ou aperfeiçoamento tecnológico de indústrias somente se comprovada a existência de preocupações ambientais.

2.4 FORMAS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS

2.4.1 MÉTODOS FÍSICOS DE TRATAMENTO

Alguns métodos físicos de tratamentos são bastante utilizados para uma pequena melhoria da qualidade das águas de forma geral. Porém, de forma específica para determinados tipos compostos presentes em concentração em meios aquosos, torna-se necessário formas direcionadas de tratamentos. As classes da maioria dos compostos aromáticos, mesmo com características semelhantes de hidrocarbonetos, possuem diferentes formas de tratamento específicas. O fenol possui grande capacidade de contaminação de corpos d'água com características carcinogênicas. Segundo PERA TITUS (2004), para a classe dos compostos fenólicos, as principais formas de tratamento convencionais de efluentes industriais podem ser destacadas como:

- Processos de extração;
- Tratamento com carvão ativado
- Processos térmicos,
- Arraste com ar
- Osmose reversa.

Também com grande utilização, porém caracterizados por formas físicas, podemos citar os processos de floculação, sedimentação, separação por membranas, filtração e ultra-filtração. Geralmente a aplicação de um único processo torna-se inviável quanto ao rendimento final; contudo, a aplicação de mais de um processo acoplados, também têm sido muito utilizados (MATSUMOTO *et al.*, 1994).

Nesta classe de processos existe a contribuição da diminuição de grande parte do volume de matéria a ser tratada, porém não ocorrendo sua efetiva destruição.

2.4.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

A extração líquido-líquido de cargas orgânicas contendo fenol se comporta de forma eficaz para soluções aquosas acima de 1 %. Neste processo, um ou mais solutos são removidos de uma corrente líquida por transferência de soluto para outra fase líquida imiscível ou parcialmente imiscível na primeira. Uma vez que não requer evaporação o processo pode ser realizado a baixas temperaturas, evitando assim, perdas de moléculas termo instáveis (LÁSZLÓ et al., 1999). Entretanto, para unidades industriais onde a quantidade de soluto é muito pequena, o custo de operação se torna inviável em função das utilidades requeridas (WANKAT et al., 1988).

2.4.3 ADSORÇÃO

A adsorção na superfície do carvão ativado tem como forma de tratamento, para baixas concentrações de fenol, sendo eficiente e de baixo custo. Porém sua utilização torna-se questionável, pois o resíduo final após a adsorção torna-se de difícil tratamento e deve ser descartado no ambiente. Esta forma de tratamento é muito utilizada em estações de tratamento nos Estados Unidos (SERPONE, 1995).

2.4.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos são as formas de tratamento mais comuns aplicadas ao meio industrial, podendo envolver as operações de arraste com ar ou de extração (PERA-TITTUS et al., 2004). Atualmente existe grande demanda de efluentes líquidos e sólidos, os quais devido seu teor tóxico, são incinerados em indústrias especializadas, que recolhem o material no local em contêineres e transportando até o local de incineração. Outra classe de resíduos também os quais geralmente são

incinerados, são os resíduos gerados a partir de hospitais e farmácias, em geral infectos contagiosos. Cargas orgânicas já têm contaminado aquíferos. A injeção de ar em um aquífero contaminado com compostos fenólicos faz com que ocorra a transferência dos compostos voláteis para a forma gasosa, sendo removido por um sistema de extração de vapor. Contudo, este processo apresenta baixa eficiência quando se trata de derivados fenólicos de maior volatilidade e baixa solubilidade em água (PERA-TITUS et al., 2004).

2.5 TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Os processos biológicos se baseiam na decomposição da matéria orgânica via metabolismo bacteriano. As bactérias fazem o papel de interceptarem a matéria orgânica (fonte de alimento), decompondo em dióxido de carbono e água. Para que o tratamento biológico seja realizado, a utilização de um tanque (reator) se torna indispensável ao processo. Estes reatores podem ser classificados como aeróbios e anaeróbios. O primeiro envolve a introdução de oxigênio em seu interior para a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias presentes no meio. O sistema de aeração pode ser feito por meio de compressores, onde a introdução de ar é controlada de acordo com a vazão de carga orgânica (GONÇALVES et al., 2008). O constante monitoramento destes reatores se torna indispensável para o bom funcionamento de um tratamento biológico, de forma a manter sem variações muito abruptas a temperatura, o pH e a demanda química de oxigênio (DQO), além da vazão da carga a ser tratada. Entretanto, esta forma de tratamento não deve ser utilizada para cargas muito altas de matéria orgânica recalcitrantes, visto ocorrer o

envenenamento das bactérias e microorganismos presentes no tanque de tratamento.

Contudo, é comum sua utilização em meios industriais aplicando, assim, altas diluições às cargas orgânicas a serem tratadas. Para a degradação de fenol ou compostos derivados, o tratamento biológico só se mostra eficaz para cargas com concentrações inferiores a 70 mg/L, visto que acima desta concentração a cultura microbiana não suportaria o meio de intensa agressividade. (MALATO *et al.*, 2003).

Apesar da grande seletividade do tratamento biológico, além da constante adição de nutrientes no meio aquoso, muitas indústrias ainda utilizam deste artifício devido ao seu baixo custo de implementação e manutenção (HIDAKA *et al.*, 1989; LU *et al.*, 1995; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

2.6. PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

Os processos oxidativos se baseiam na mineralização da matéria orgânica em altas temperaturas, geralmente acima de 850 °C. Entretanto é um método também questionado devido à liberação de grandes cargas persistentes e acumulativas no meio (PELIZZETTI *et al.*, 1985). Outras formas vêm sendo muito utilizadas, porém com certas restrições em relação ao custo, reatividade ou formação de intermediários reativos. Algumas formas de processos oxidativos, utilizam oxidantes em meios aquosos para a degradação dos compostos orgânicos. Entretanto, estes oxidantes possuem também certo teor contaminante. A tabela 2 mostra os elementos com mais alto poder oxidante, com os seus respectivos valores em volts.

Tabela 2 - Valores do Potencial de Oxidação

Agente Oxidante	Poder de oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($HO\cdot$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
($KMnO_4$)	1,67
Ácido hipobromoso ($HBrO$)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso ($HClO$)	1,49

Fonte: (Pera-Titus et al., 2004)

A cloração era um processo muito utilizado para a oxidação da matéria orgânica, porém existe grande possibilidade de ocorrência de formação de organoclorados, geralmente mais tóxicos que os compostos anteriores. Atualmente o peróxido de hidrogênio e Ozônio têm sido muito utilizados como fontes de pesquisas em otimização de processos de tratamento. Estas espécies, na presença de radiação UV, formam radicais hidroxilas, os quais possuem o segundo maior potencial de oxidação (tabela 1). A utilização de ozônio tem sido muito empregada em processos oxidativos avançados, porém ainda possui controvérsias quanto a sua utilização devido ao custo de geração. A utilização do peróxido de hidrogênio deve ser cuidadosa sendo sua decomposição espontânea a temperatura ambiente.

2.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

2.7.1 HISTÓRICO

A utilização de processos oxidativos avançados na desinfecção de águas é antigo. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por (DE MERITENS) em 1886. Entretanto, somente depois de 1974, no simpósio internacional em ozônio para tratamento de águas foi utilizado o termo “Tecnologia de Oxidação Avançada”. Nestes trabalhos eram utilizados ozônio e radiação ultravioleta para oxidação de complexos de cianeto. Além disso, (FUJISHIMA; HONDA 1972) descrevem a oxidação da água com suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio, e, em 1976, foi publicado o primeiro trabalho utilizando a foto-catálise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

Estes trabalhos talvez fossem considerados como o marco para novas tecnologias de tratamento, visto que daí por diante pode-se notar quatro etapas no seu desenvolvimento:

A primeira, entre 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde se nota uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com êxito das primeiras experiências, onde um grande número de estudiosos vê este tipo de tratamento como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre suas

aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ et al., 2001).

Na América Latina parte destas tecnologias, em especial a foto catálise heterogênea, tem sido amplamente discutida dentro do Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), criado em 1984 e que conta com representantes da Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, Chile, Espanha, México, Panamá, Peru e Uruguai.

Os objetivos desses estudos e as matrizes ambientais avaliadas foram as mais diversas, podendo-se citar: trabalhos aplicando POA em fase gasosa (CANELA, 1999; ALBERICI, 1996) e em solos (GHISELLI, 2001). Foram feitos também vários estudos em efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar (ZIOLLI, 1998; NOGUEIRA, 1996) quanto utilizando fonte luminosa artificial, com objetivo de mineralizar compostos orgânicos (ALBERICI, 1995; TEIXEIRA, 1997). Os POAs se baseiam na decomposição da matéria orgânica através de radicais hidroxila, geradas a partir de sistemas fotoquímicos. A formação destes radicais pode ser dada via sistemas homogêneos ou heterogêneos.

2.7.2 PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Os processos Heterogêneos são caracterizados pela introdução de uma forma catalítica em suspensão no meio reacional, ou seja, quando o catalisador se apresenta numa fase distinta dos reagentes ou produtos. Estas espécies catalíticas

podem ser óxidos de metais semicondutores, os quais podemos citar o ZnO e o TiO_2 . Estas espécies possuem propriedades fotocatalíticas, onde, quando expostos na presença de radiação UV geram duas regiões distintas: banda de condução (BC) e banda de valência (BV). Na região da banda de Valência os elétrons não possuem um movimento livre devido à baixa taxa de energia, já na banda de condução, mais energética os elétrons podem percorrer as redes do cristal, gerando assim, uma diferença de potencial, formando pares de elétrons - lacunas. A figura 2 mostra o funcionamento da formação da banda de Valência e a banda de condução em semicondutores, bem como, a formação dos pares de elétrons-lacuna.

Figura 2. Foto ativação do catalisador TiO_2

Este tipo de processo fotocatalítico tem sido muito estudado devido sua capacidade de oxidação da matéria orgânica, principalmente com reatores em nível de bancada. O catalisador com maior aplicabilidade em experimentos deste tipo, tem sido o dióxido de titânio (TiO_2). Dentre sua utilização podemos citar (RODRIGUES et al., 1996; CRITTENDEN et al., 1997; Le CAMPION et al., 1999; MALATO et al., 1999; BESSA et al., 2001; HEREDIA et al., 2001; BHATKHANDI et al., 2004; CHWEI-HUANN CHIOU et al., 2008; CHATZITAKIS et al., 2008). Sua grande utilização se deve

a sua estabilidade química, eficiência, não toxicidade e insolubilidade em água. O mecanismo reacional, o qual representa sua utilização, se baseia na colocação de elétrons na banda de condução através do fornecimento de energia, a qual podendo ser por lâmpadas artificiais ou a própria radiação solar, como mostrado a seguir:

Os métodos de oxidação catalítica apresentam uma grande vantagem sobre os métodos de oxidação convencionais, os quais têm a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente, ou um grupo de poluentes. Portanto, através da escolha adequada do catalisador, é possível não somente controlar o grau da conversão dos poluentes, mas também selecionar diferentes rotas de reação, de forma a evitar a formação de poluentes secundários (MATATOV-MEYTAL, Y. et al., 1998). Os catalisadores utilizados no tratamento de resíduos em meio aquoso dividem-se em três categorias:

- Óxidos de metais de transição;
- Metais nobres suportados;
- Sais de metais e seus complexos.

As diversas formas de utilização de catálise heterogênea, se resume apenas na otimização da melhor forma de destruição de compostos orgânicos de alto poder de contaminação em corpos d'água e solos. Contudo, as muitas variações de utilização de catalisadores nestes processos têm sido bastantes estudadas por diversos autores no meio científico (MISHRA, V.S et al., 1993).

Com o aperfeiçoamento da técnica de POAs, novos catalisadores têm sido testados e aprimorados. Deste modo, catalisadores suportados em zeólitas ou óxidos constituídos de metais nobres ou metais de transição destacam-se como mais promissores, principalmente na decomposição de soluções aquosas de fenol (MISHRA, V.S et al., 1993).

2.7.3 PROCESSOS HOMOGÊNEOS

Os processos homogêneos são aqueles os quais a reação de geração de radicais se processa em uma única fase (CHAMARRO et al., 2001). As principais formas de processos homogêneos são as seguintes:

➤ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: Processo no qual é conhecido como processo Fenton, o qual consiste na reação entre sais de Fe^{2+} com H_2O_2 . Esta reação promove grande quantidade de radicais hidroxilas, sendo considerado um forte agente oxidante para o tratamento de efluentes de vários tipos e graus de contaminação (equação 2.4) (CHAMARRO et al., 2001).

Um fator que interfere satisfatoriamente no processo Fenton é a alteração do pH, visto que para valores de pH acima de seis começa ocorrer à precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos (KWON et al., 1999). Em valores de pH abaixo de dois o peróxido de hidrogênio é protonado (H_3O_2^+) e que é mais estável, reduzindo assim a reatividade com os íons de Fe^{2+} (OLIVEROS et al., 1997).

➤ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: Conhecido como processo Foto - Fenton possui grande aplicação na degradação de compostos orgânicos, sendo considerado muito efetivo. Esta efetividade deste processo se deve a produção de radicais

hidroxilas adicionais, promovendo ainda o reciclo do catalisador Fe^{2+} (equação 2.5) (BAUER; FALLMANN, 1997).

- UV / H_2O_2 : Este processo é realizado a partir da quebra da molécula de H_2O_2 pela radiação em dois radicais hidroxilas. Alguns autores utilizaram esta técnica em vários trabalhos, contudo sendo menos eficiente que o processo anterior (DANESHVAR et al., 2007).
- UV: Este método se baseia na formação de radicais a partir de reações nas quais os reagentes absorvem a radiação UV, passando para estados mais excitados (ESPLUGAS et al., 2002).

Principalmente, o processo Foto-Fenton tem sido muito utilizado com sucesso no tratamento de vários tipos de efluentes, como herbicidas pesticidas (PÉREZ et al., 2002), chorume (KIM et al., 1997), inclusive no tratamento de efluentes industriais em escala piloto (OLIVEROS et al., 1997).

2.8 MECANISMOS DE GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA

Como parâmetro principal para que ocorra a oxidação da matéria orgânica e inorgânica por processos oxidativos avançados, a formação de radicais hidroxilas se torna intimamente responsável. Para tanto, estes radicais podem ser gerados a partir de formas diferentes de processos, o que diversifica o número de processos diferentes nesta área, já citados posteriormente. Segundo (CHOI, 1995) Estes mecanismos estão mostrados abaixo para cada tipo de processo.

2.8.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Reação de Oxidação:

Reação Redução:

Formação do Peróxido:

Geração de radicais hidroxila:

Efeitos favoráveis e desfavoráveis podem ocorrer durante a ocorrência das reações visto que processos oxidativos e redutivos acontecem simultaneamente durante o processo. Os efeitos favoráveis são decorrentes da redução do peróxido de hidrogênio diretamente pelos elétrons da banda de condução, ou indiretamente

via íons de radicais superóxidos, gerando radicais $\text{HO}\cdot$ mostrados nas equações 2.11 e 2.12.

Como efeitos desfavoráveis é possível relatar quando o peróxido de hidrogênio atua como seqüestrador de h^+ , sendo que o mesmo compete com a oxidação da água para a formação de radicais hidroxila. Ainda como efeitos prejudiciais ao processo de oxidação da matéria orgânica, podemos citar a recombinação do radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio para a formação da espécie $\text{HO}_2\cdot$, menos reativo que os radicais hidroxilas. A degradação do fenol via fotocatalise heterogênea, utilizando como catalisador o dióxido de titânio, pode ser mostrada na figura 3

Figura 3. Adsorção do fenol por TiO_2 (SERPONE, 1995)

2.8.2 PERÓXIDO DE HIDRÔGÊNIO COM RADIAÇÃO UV

A formação de radicais hidroxilas via peróxido de hidrogênio e radiação UV, (equação 2.16), possui um mecanismo bem mais simples em relação fotocatalise heterogênea, mostrada com o dióxido de titânio como catalisador.

Uma das desvantagens da utilização somente do peróxido de hidrogênio e radiação UV na formação de radicais hidroxila, está na utilização de alta quantidade de energia (luminosa) para a formação dos pares elétrons – lacunas. O comprimento de onda para este mecanismo está em torno de 220 nm, onde este valor será atingido com luz artificial, deixando, assim, o processo com alto valor de custeio. Este comprimento de onda pode ser atingido por lâmpadas de Xe / Hg, que possuem comprimento de onda que giram em torno de 210 a 240 nm.

2.8.3 REAGENTE FENTON

O mecanismo de Fenton ou reação de Haber – Weiss (1934) utiliza os sais de ferro como precursores para a formação de radicais hidroxilas. O mecanismo da reação pode ser mostrado abaixo pelas equações:

Entretanto, a velocidade de degradação de compostos orgânicos é menor para o sistema $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ em comparação ao sistema $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$, porém a remoção global é indiferente (TEIXEIRA, 1997).

2.8.4 REAGENTE FOTO - FENTON

O mecanismo Foto Fenton se comporta como um dos processos mais eficazes na decomposição de compostos orgânicos. Portanto a concentração de ferro em solução posteriormente, deve ser controlada de forma a obter um descarte de material dentro das normas de regulamentação.. Seu mecanismo tem uma semelhança como o mecanismo de Fenton, porém, neste caso, existe a formação de radicais hidroxila a partir da quebra da água perante íons de Fe^{3+} e radiação UV. O mecanismo reacional da reação de Foto Fenton pode ser mostrado pelas equações 2.20 e 2.21 (CHOI, 1995).

2.9 FUNDAMENTOS DA FOTOQUÍMICA

A fotoquímica estuda as reações que ocorrem em meio de estados eletrônicos excitados de moléculas como resultado da radiação UV/VIS (TEIXEIRA, 1997). A radiação UV/VIS com várias aplicações como na síntese da vitamina D e oxidação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera, tem também grande aplicação como principal precursora em processos fotoquímicos. Para tanto, esta tecnologia pode ser tratada de duas formas, as quais se diferenciam entre si, devido ao custo.

A utilização de lâmpadas para a geração de energia luminosa vem sendo muito empregada em vários trabalhos acadêmicos (CHWEI-HUANN CHIOU; CHENG-YING WU; RUEY SHIN JUANG, 2008). Sabe-se que a nível acadêmico a utilização de

lâmpadas em processos fotoquímicos, tem se mostrado com grande eficiência na degradação de compostos orgânicos. Entretanto, sua transposição a nível industrial torna-se ainda o processo pouco viável devido ao gasto energético. Contudo, visando uma aplicação industrial como já se tem feito na plataforma de Almería na Espanha, torna-se de extrema importância a utilização da radiação UV proveniente da luz solar. Um grande obstáculo na utilização da luz solar ainda vem sendo sua mediana eficiência devido à grande dispersão da radiação UV na atmosfera. Essa dispersão faz com que a radiação incidente na superfície da terra seja de pequena intensidade e difusa, dificultando, assim, sua utilização direta em um reator de tratamento.

A radiação UV pode ser classificada como três tipos básicos:

- UVA - Este tipo de radiação, também chamada de luz negra, se encontra na faixa de 400 a 320 nm;
- UVB - Também chamada de onda média, se encontra com comprimento de onda entre 320 a 280 nm;
- UVC - Chamada também de UV curta ou germicida, devido suas propriedades anti-bactericidas, se encontra na região de 280 a 100 nm.

O termo fotoquímico deve ser utilizado quando a faixa espectral se encontrar entre 170 a 800 nm (OPPENLANDER 2003 apud TEIXEIRA, 1997). Abaixo de 170 nm não ocorre mais foto excitação ($M \rightarrow M^*$), visto que o comprimento de onda é inversamente proporcional a energia, promovendo assim uma fotoionização

($M \rightarrow M^+ + e^-$). Para comprimentos de onda acima de 800 nm, o processo de excitação é somente o vibracional (TEIXEIRA, 1997).

2.10 REATORES FOTOQUÍMICOS

Os reatores fotoquímicos podem ser divididos em dois grandes grupos, relacionando-os quanto à fonte de radiação utilizada.

Alguns utilizam catalisadores em suspensão ou suportados, sendo os dois processos de grande aplicação. Contudo, a utilização de reatores os quais possuem catalisadores em suspensão, apesar de serem de considerável eficiência, tem como desvantagem a separação posterior da fase em suspensão com a utilização de operações unitárias como filtração, centrifugação ou estabilizando as cargas do catalisador através de um meio reacional ácido. O abaixamento do pH do meio reacional faz com que as cargas do catalisador (semicondutor) em solução sejam estabilizadas, fazendo com que haja a precipitação do mesmo (MALATO et al., 2003). As utilizações de catalisadores suportados nestes reatores não demandam a remoção da fase catalítica ao fim do processo, porém para reatores de filme com TiO_2 em chapa de aço galvanizado é elencado a desvantagem da perda de material durante o processo, visto que o fluxo de efluente percorre sob a placa através de um filme de líquido muito fino (MALATO et al., 2003).

Kwon et al (1999), utilizaram um foto reator sendo composto de um célula cilíndrica de pirex com um litro de capacidade. A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 400 W de alta pressão, a qual foi envolta por um tubo de quartzo para sua separação com o meio.

2.10.1 REATORES SOLAR

A utilização de reatores fotoquímicos em POAs na descontaminação de águas tem sido muito estudado (ZHANG et al., 1998; ANDREOZZI et al., 1999; RODRIGUES et al., 2002; AZBAR et al., 2004; CHWEI et al., 2008), onde as pesquisas estão com cada vez mais enfoque na utilização de radiação solar. A construção de um reator fotoquímico depende de fatores os quais estão ligados a desempenho, bem como, a distribuição perfeita da quantidade de radiação UV a ser absorvida pelo mesmo.

Para que as reações fotocatalíticas aconteçam de forma expressiva, é importante a coleta de raios solares de baixo comprimento de onda, sendo caracterizados pela sua alta energia. Grandes partes dos processos fotoquímicos solares utilizam radiação UV entre 300 e 400 nm, salvos exceções como o processo Foto-Fenton, que faz uso da radiação de 600 nm (CAMEL et al., 1998). A tabela 3 mostra a variação de comprimentos de ondas para cada processo oxidativo avançado.

Tabela 3 – Especificação de comprimento de onda para cada tipo de POAs

Método	Principal Reação	Comprimento de onda necessário
UV / H₂O₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{HO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV / O₃	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O(D1)}$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
	$\text{O(D1)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HO}^\bullet$	
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}^\bullet$	
TiO₂ / UV	$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$	$\lambda < 380 \text{ nm}$

Mesmo com a verificação de grande eficiência destes reatores nos tratamentos de resíduos líquidos, sua utilização no meio industrial se encontra ainda em baixa. Segundo Chen et al., (2001), o início da utilização destes reatores se encontra no início desta década.

Figura 4. Coletores parabólicos fotocatalíticos para aplicação industrial (Malato et al., 2003).

Os reatores fotocatalíticos também podem ser classificados quanto a sua forma, recebendo os nomes de Parabolic Concentrator (PTC) ou Concentrator Parabolic Concentrator (CPC). Ambos possuem um receptor de raios solares, porém de formas diferentes. Na construção de um reator CPC ou PTC deve-se considerar o ambiente onde o reator vai operar para melhor colocação do mesmo, respeitando a latitude do local para melhor acepção da radiação solar.

Além dos dois tipos citados, ainda se encontra em testes para aplicação os reatores de filmes descendentes, os quais operam sobre um catalisador suportado em chapas de aço galvanizado. O fluxo de efluente desce de forma lenta e continua sobre a chapa impregnada de catalisador sob ação da radiação solar. Este método arrasta consigo a alta taxa de evaporação do material, sendo corrigido ao término da operação.

Uma das vantagens da utilização destes tipos de reatores frente à radiação solar é o baixo custo, contudo o processo é prejudicado no período noturno onde se depara com a não existência de radiação.

2.11 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

O fenol é uma substância com alto poder de toxidade, o qual foi classificado em 2005 pela ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) entre os 275 compostos mais tóxicos como o 183 (DORIAN et al., 2009). Pela resolução do artigo 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a concentração máxima de fenol presente em um curso de água deve ser de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. O fenol é uma substancia com caráter carcinogênico Para uma concentração desta grandeza no

descarte de efluentes, a única solução na qual se precede viável seria a aplicação de uma forma de tratamento na qual reduzisse a elevada concentração.

A degradação do fenol e compostos derivados passa por uma longa etapa com a formação de vários compostos intermediários até se mineralizar completamente. O mecanismo sugerido por Hu et al., (2008) é mostrado na figura 5.

Figura 5. Mecanismo simplificado de degradação de fenol por POA sugerido por Roig et al. (2003).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo a aplicação de processos oxidativos avançados, restringindo a um processo fotocatalítico com radiação solar, utilizando como catalisador o dióxido de titânio P 25 Degussa, no tratamento de resíduos gerados a partir da produção de resinas fenólicas, visando eficiência e baixo custo comparado aos processos de incineração utilizados atualmente no mercado.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- 2- Redução do Carbono Orgânico Total (COT);
- 3- Reutilização de TiO_2 ;

Como meta deste trabalho, espera-se propor ao final do processo um método de tratamento de resíduos de água de reação de resinas fenólicas para a indústria de tintas, visando, assim, uma diminuição no custo do tratamento da mesma, a qual possui toda sua carga incinerada devido à dificuldade de tratamento.

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1 REAGENTES

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes dos quais, grande parte são classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA, visando assim uma melhor confiabilidade nos resultados finais. Os reagentes utilizados durante o processo de tratamento são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados

Regente	Fórmula química	Marca	Concentração
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Vetec	30% m/m
Dióxido de titânio P25	TiO ₂	Degussa	-----
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merk	PA 98,2%
Metavanadato de amônio	NH ₄ VO ₃	Merk	PA
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	Merk	PA 98,4%
Oxalato de Sódio	Na ₂ C ₂ O ₄	Merk	PA 98,5%
Biftalato de Potássio	C ₈ H ₅ K O ₄	Merk	PA 99,5 %
Sulfato de mercúrio	HgSO ₄	Merk	PA 99,5 %

4.2 INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS

Dentre os equipamentos e instrumentos utilizados, cabe citar o reator CPC, o qual foi confeccionado e montado dentro da Escola de Engenharia de Lorena EEL – USP. O restante dos equipamentos utilizados durante as avaliações das amostras estão listados abaixo:

- Espectrofotômetro de UV-visível FEMTON 700;
- TOC Shimadzu 5000A ASI 5000A;
- phmetro de bancada Quimis 400A;
- Turbidímetro de bancada TecnoPON TB 1000;
- Digestor de DQO.

4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Diante de uma prévia consideração geral da característica do material foco do estudo feita através da própria indústria a qual cedeu o material, foram considerados alguns parâmetros para a caracterização do material, sendo que dois deles a Demanda Química de Oxigênio DQO e o Carbono Orgânico Total COT, serão as variáveis controladas durante o processo de tratamento. Entretanto, a caracterização do material via os parâmetros abaixo listados, também estão enquadrados dentro de valores os quais são fiscalizados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), além de órgãos interligados como o Serviço de Abastecimento do Estado de São Paulo SABESP. Os parâmetros a serem avaliados para este trabalho foram:

- Fenol;

- pH;
- Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- Cloretos;
- Sólidos totais;
- Sólidos Voláteis;
- Sólidos Fixos;
- Condutividade;
- Óleos e graxas;
- DBO_5 ;
- DBO_5/DQO ;
- COT.

4.3.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar fração da matéria orgânica de uma amostra, empregando-se dicromato de potássio em solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico (catalisador). Neste método, a digestão é feita em sistema fechado, com posterior quantificação do consumo de dicromato ou sua forma reduzida através de espectrofotometria.

Este método possui grande aplicação como parâmetro de descarte, porém tem como desvantagem o tempo de duas horas de digestão da amostra, empregado na oxidação da matéria orgânica e outros íons que reagem com o dicromato, além da grande quantidade de resíduo gerado ao fim do método. Entretanto, em relação à

DBO, este processo se torna rápido visto que a análise de DBO demora cinco dias em uma incubadora a temperatura controlada de 20 ° C.

4.3.1.1 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE DQO

A determinação da Demanda Química de Oxigênio foi realizada segundo método espectrofotométrico em refluxo fechado. As análises foram realizadas em frascos de digestão Hach em digestor a 150 °C por duas horas. Cada frasco foi devidamente preparado com as quantidades de reagentes posteriormente mostradas:

- 40 mg de sulfato de mercúrio, o qual é utilizado para eliminar possíveis interferências como, por exemplo, cloretos na amostra (STANDARD METHODS, 1998);
- 2,5 mL de sulfato ácido de prata 0,67 % m / v medido em pipeta graduada;
- 0,5 mL de dicromato de potássio 1,0 eqL⁻¹ medido em micropipeta de 1000 µL;
- 0,3 mL de água destilada medido em micropipeta 1000 µL;
- E ao final 2,0 mL do efluente a ser analisado medido em micropipeta de 1000 µL.

A solução de dicromato de potássio foi preparada pesando 49,0 g do sal previamente seco em estufa a 105 °C por duas horas e acondicionado em dessecador. A massa foi dissolvida e avolumada em água deionizada em um balão volumétrico de 1000,0 mL.

O sulfato ácido de prata foi preparado pesando 6,7 g e dissolvido em H_2SO_4 concentrado em balão volumétrico de 1 litro. O mesmo foi acondicionado em frasco âmbar em repouso por 24 h antes de ser utilizado. Este procedimento é realizado, pois, a prata se decompõe na presença de luz e possui dificuldade de solubilização. Entretanto, se a solução for colocada em um aparelho de ultra som o processo de solubilização é acelerado, não possuindo assim necessidade de permanecer 24 horas de repouso no mínimo.

A mistura reativa de cada frasco Hach foi aquecida em um digestor a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, posteriormente resfriado e medida a absorbância de cada tubo no comprimento de onda de 620 nm. O espectrofotômetro utilizado foi o Femto plus 600. A DQO deverá ser calculada a partir da interpolação dos dados através de uma curva de calibração feita com solução padrão de bftalato de potássio, e será expressa em $\text{mg O}_2\text{ L}^{-1}$. O volume de peróxido de hidrogênio, ainda presente na amostra, gera uma quantidade de O_2^{2-} pela sua decomposição, ainda pelo fato de que durante sua decomposição a velocidade da reação de decomposição da matéria orgânica tende a diminuir até cessar com sua total decomposição. Contudo a quantidade de oxigênio presente na amostra a qual foi coletada para análise após seu tratamento, proveniente da decomposição do peróxido de hidrogênio residual, deve ser descontada de forma a obter o valor real da DQO a ser calculada.

4.3.1.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE DQO

Para a construção da curva de determinação da DQO foi utilizado como padrão primário o biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), espécie química na qual tem

como objetivo substituir a matéria orgânica na qual será oxidada, através do dicromato de potássio. A curva será construída a partir de nove pontos distintos onde cada tubo Hach, será preparado conforme item 4.3.1.1, exceto um volume de 2 mL de efluente que será substituído por alíquotas diferentes de solução padrão de biftalato de potássio (1440 mg L^{-1}). Esta concentração é necessária para gerar uma concentração de oxigênio de $1805 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, visando assim um melhor uma melhor quantidade de pontos, colocando a DQO do efluente dentro da curva de calibração gerada. Para concentrações de 144 mg L^{-1} esta curva pode ser utilizada para efluentes que possuem baixo teor orgânico recalcitrante, encaixando assim a DQO encontrada dentro da curva padrão gerada a partir desta concentração de biftalato. A tabela 5 mostra as alíquotas de biftalato, bem como a quantidade de água deionizada para completar o volume de 2,0 mL.

Tabela 5 – Concentração de Oxigênio em mg / L proveniente da oxidação do padrão biftalato de potássio para curva padrão

Frascos	Volume de biftalato [mL]	Volume de água [mL]	Concentração de oxigênio proveniente do biftalato [mg O₂ L⁻¹]
0	0,00	2,00	0,0
1	0,25	1,75	225,6
2	0,50	1,50	451,2
Continua			

Continuação

Frascos	Volume de biftalato [mL]	Volume de água	Concentração de oxigênio proveniente do biftalato
		[mL]	[mg O ₂ L ⁻¹]
3	0,75	1,25	676,8
4	1,00	1,00	902,5
5	1,25	0,75	1128,1
6	1,50	0,50	1353,7
7	1,75	0,25	1579,3
8	2,00	0,00	1805,0

Conclusão

A figura 6 mostra os dados medidos de absorbância bem como seus valores de DQO interpolados após a construção da curva padrão depois de cada tubo ser digerido por duas horas e feito a leitura de absorbância no espectrofotômetro. Os valores de concentrações de oxigênio determinados, foram calculados partir da estequiometria de reação entre a quantidade de oxigênio gerado pelo padrão primário biftalato.

$$[ABS] = 3,68535 \times 10^{-4} + 3,25523 \times 10^{-4} \times DQO [mg O_2 L^{-1}]$$

Absorbância	DQO
0	0
0,072	225,62
0,148	451,25
0,221	675,87
0,296	902,51
0,367	1128,12
0,517	1579,37
0,585	1805,00

Figura 6. Gráfico, dados e equação da reta gerada para curva padrão de análise de DQO

O primeiro tubo é considerado como o “branco”, visto que não há biftalato de potássio para ser oxidado, mantendo, assim, teoricamente a solução com íons sob a forma de Cr^{+6} .

Após a preparação dos tubos os mesmos foram levados a digestão por duas horas a uma temperatura controlada por um termostato de 150 °C. Posteriormente cada tubo foi resfriado e levado para leitura de absorbância, utilizando como comprimento de onda 620 nm para determinação da DQO.

O comprimento de onda de 620 nm foi determinado experimentalmente a partir de análise espectrofotométrica, através de uma varredura da amostra de dicromato de potássio com concentração de 1 mol L⁻¹ obtendo o melhor sinal de sensibilidade para a espécie de interesse em solução, ou seja o comprimento de onda que mais absorve a espécie Cr^{6+} .

A quantidade de oxigênio consumida para cada tubo após a digestão pode ser determinada via estequiometria, visto que a decomposição total do biftalato de potássio gera oito moléculas de dióxido de carbono e oito moléculas de oxigênio. A relação estequiométrica na decomposição da matéria orgânica na análise de DQO gera moléculas de dióxido de carbono que por sua vez são proporcionais a quantidade de oxigênio gerada pela oxidação das moléculas de biftalato de potássio na curva padrão. Portanto a análise de DQO gera uma resposta em função da concentração de oxigênio, mesmo não sendo gerado durante a oxidação. Para tanto a quantidade máxima de oxigênio na amostra analisada, deve estar em torno de 1805 mg L⁻¹, sendo que para valores maiores as amostras devem ser diluídas

anteriormente a digestão. Contudo o resultado final da DQO deve ser multiplicado pelo fator de diluição empregado para cada amostra.

Para cada amostra coletada nos experimento durante o tratamento, um valor de DQO foi determinado, verificando assim o percentual de redução de DQO e proporcionalmente a eficiência no tratamento. Valores muito elevados de DQO podem ser indicativos de grande quantidade de cargas orgânicas presente na amostra, sendo assim caracterizados fora do padrão regulamentadores dos órgãos responsáveis ao meio ambiente. Segundo a resolução do CONAMA 357 / 2005, a DQO de efluentes tratados para lançamento em corpos d'água se encontra por volta de 80 mg L^{-1} , sendo desfavorável o descarte para valores acima deste limitado.

4.4 DETERMINAÇÃO DO pH

As variações muito abruptas do pH em corpos d'água, por menores que sejam causam uma perturbação muito grande no ecossistema aquático. Uma variação de pH de 5,5 para 6,5 pode gerar uma alteração na escala de dez vezes, visto que a escala de pH é logarítmica. Para tanto este foi um fator escolhido para avaliar a característica do efluente a ser tratado. Sua medida foi feita potenciometricamente utilizando-se um eletrodo combinado de vidro com prata/cloreto de prata. O potenciômetro foi calibrado por soluções tampão conforme Standard Methods (1998).

4.5 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

Esta análise possibilita determinar a quantidade do material presente no efluente, incluindo todos os sólidos dissolvidos e em suspensão.

A amostra deve ser agitada para quantificar homogeneamente os sólidos presentes na mesma. Para isso deve-se determinar um volume a ser utilizado na determinação da concentração de sólidos. Esta técnica tem a desvantagem de ser relativamente demorada.

Uma porção homogênea de amostra de volume adequado é transferida quantitativamente para uma cápsula de evaporação tarada, evaporada em banho-maria e seca em estufa à temperatura de 103 ± 5 °C. A diferença de peso em relação ao peso da cápsula vazia corresponde a sólidos totais.

O teor total de sólidos totais foi calculado a partir da equação 4.1:

$$\text{Sólidos Totais (mg/l)} = \frac{(P1 - P) \times 1000000}{V \text{ amostra (mL)}} \quad (\text{equação 4.1})$$

Onde:

P = Peso (g) da cápsula vazia

P1 = Peso (g) da cápsula com resíduo

4.6 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS E FIXOS

Sólidos totais voláteis são aqueles sólidos presentes em uma água residuária e que se volatilizam por calcinação (550 ± 5 °C).

A diferença de sólidos totais fixos, em relação a sólidos totais, fornece o valor dos sólidos totais voláteis. A grande maioria dos sólidos totais voláteis encontrados em um efluente pode ser classificada dentro da classe de materiais orgânicos (biodegradável e recalcitrante) e a grande maioria dos sólidos totais fixos é de material mineral

É possível fazer-se o acompanhamento do tratamento biológico de uma água residuária em suas varias fases e eficiências através do controle de sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis. Devido à boa correspondência entre matéria orgânica e sólidos totais voláteis de um despejo, a eficiência do processo pode ser estimada pela remoção dos sólidos totais voláteis.

Algumas interferências podem ocorrer durante o processo de determinação de sólidos estando relacionadas a fatores os quais são descritos como:

- Perda de CO₂ e compostos minerais voláteis durante a ignição.
- Decomposição de compostos.
- Os resultados de amostras que contêm quantidade elevada de óleos e graxas são duvidosos, dada a dificuldade de secagem até peso constante num intervalo de tempo razoável.

O procedimento adotado na determinação do teor dos sólidos na caracterização do efluente em estudo foi adotado a partir da publicação do Standard Methods, (1998). Contudo o procedimento se baseia na coleta do material obtido na determinação de sólidos totais, e submetido à temperatura de 550 ± 5 °C. O material restante representa os sólidos totais fixos. Os sólidos voláteis podem ser obtidos pela diferença entre as concentrações dos sólidos totais e os sólidos totais fixos em mg L⁻¹.

4.7 DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO TURBIDEZ

A turbidez é um parâmetro no qual se relaciona com a quantidade de luz que passa por uma quantidade de líquido. A refração da luz pode ser alterada com concentrações de partículas em suspensão ou coloidais. A unidade da medida de turbidez é NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*. Para a obtenção de medidas a partir de um turbidímetro, o mesmo deverá anteriormente ser calibrado com soluções padrões, de 0 NTU à 3000 NTU.

Variações de pH podem fazer com que as soluções mudem sua coloração, se tornando mais ou menos turvas, alterando assim os valores da turbidez.

A determinação da turbidez do efluente foi realizada através de um turbidímetro previamente calibrado, conforme publicado no Standard Methods, 1998.

4.8 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE

A condutividade tem total relação com a quantidade de sais dissolvidos no meio, sendo um importante padrão na qualidade da água. A condutividade tem relação com o aumento da temperatura, visto que maior quantidade de sal poderá ser dissolvida na forma íons. A condutividade em $\mu\text{S cm}^{-1}$ foi medida por um condutivímetro devidamente calibrado com soluções padrão a 25°C, conforme STANDARD METHODS, 1998.

4.9 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL

A determinação da concentração de fenol foi realizada seguindo o método espectrofotométrico, segundo o manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análises de águas e esgotos sanitário e industrial da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Anteriormente ao processo de determinação da concentração de fenol na amostra de efluente, alguns reagentes foram preparados. O método de preparação, bem como, o valor das massas a serem pesadas de cada reagente foi determinado e encontram-se descritos posteriormente

4.9.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE SÓDIO

Para a preparação da solução de carbonato de sódio 15 % m / v foi seguido o procedimento posteriormente descrito.

Com a utilização de uma balança semi analítica com precisão de 0,001 g foi pesado uma massa correspondente a 15,075 g com pureza de 99,5 % m m, e após solubilização, foi transferido para um balão volumétrico com capacidade de 1000,0 mL e completou-se o volume com água deionizada.

4.9.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE VANILINA

Uma massa de 1,000 g de vanilina previamente seca foi pesada em uma balança analítica e colocado em um balão volumétrico de 1000,0 mL, o qual foi completado seu volume até o menisco de forma a constituir uma solução de 1 g L⁻¹.

4.9.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FENOL

A confecção da curva de calibração para determinação de fenol foi feita a partir de volumes diferentes de solução padrão de vanilina, visto que a utilização do fenol se torna dispensável devido a periculosidade em seu manuseio. Para isso foi utilizado balões volumétricos de 25,0 mL, onde em cada balão foi adicionado 1 mL de Na_2CO_3 15 % m/v com o auxílio de uma micropipeta com capacidade de 1000 μL , com exceção do primeiro balão que foi caracterizado como branco. Foi adicionado também volumes diferentes de vanilina (padrão), variando conforme a tabela 6.

Tabela 6 - volumes de vanilina (padrão) e absorbâncias

Balões Volumétricos de vidro com capacidade de 25,0 mL	Volume da vanilina (mL)	Absorbância (760 nm)
0	0,000	0,000
1	0,010	0,043
2	0,020	0,073
3	0,030	0,104
4	0,040	0,136
5	0,050	0,157
6	0,060	0,198

A curva de calibração, gerada a partir da tabela 6, bem como a equação e o coeficiente de correlação estão mostrados na figura 7.

Figura 7. Curva de calibração para determinação de fenol

Depois de construída a curva de calibração, uma amostra in natura do efluente foi coletada para que pudesse agora ser analisada, em termos de concentração de fenol seguindo o procedimento descrito abaixo.

Pipetou-se 50 mL da amostra de efluente a qual foi transferida para um balão de destilação;

- O pH foi corrigido para 4 adicionando gotas de ácido fosfórico 10 % v/v;
- Acrescentou-se 2 mL solução de sulfato cúprico 1 mol L⁻¹;
- Colocou-se o balão sob uma chapa de aquecimento para o início da destilação;
- O destilado foi coletado até que o volume final atinja 50,0 mL em um balão volumétrico.
- Pipetou-se 20,0 mL da amostra do destilado e transferiu-se para um balão de 25,0 mL;

- Colocou-se 1 mL de solução de carbonato de sódio 15 % m/v dentro do balão;
- Colocou-se 300 µL de solução de folin;
- O branco foi feito com 20 mL de água destilada e solução de folin;

Contudo depois de preparados os balões os mesmos foram levados a leitura no espectrofotômetro, posteriormente a preparação do branco e o mesmo levado ao sol de forma que a coloração amarela do folin não esteja presente. Este procedimento é realizado de forma padrão para identificar o momento em que a reação ocorre nos outros balões, os quais também estão na presença de radiação solar. .

4.10 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

Uma grande concentração de cloretos em águas pode sinalizar uma quantidade de sais, os quais podem ser provenientes de adubos ou pesticidas aplicados em lavouras próximas de cursos d'águas. Uma quantidade acima de 500 mg L⁻¹ conferirá interferências na determinação da DQO posteriormente. A análise de cloretos foi realizada seguindo a metodologia da Standard Methods (1998), tomando uma alíquota de 50,0 mL da amostra e titulando com Nitrato de Prata 0,1eq L⁻¹ utilizando cromato de potássio como indicador.

4.11. ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A determinação da quantidade do teor de carbono orgânico total presente em cada amostra coletada foi caracterizado através de um aparelho TOC Shimadzu

5000 A. O procedimento correto para a utilização do aparelho foi seguido de acordo com o manual e técnicas da Shimadzu . Portanto, as amostras foram acidificadas em um pH entre 2 e 3. Posteriormente foram filtradas por um filtro Millipore 0,45 μm , evitando assim o comprometimento do equipamento por obstrução do capilar de sucção da amostra. Cada amostra após condicionada corretamente, foi levada até o aparelho, e introduzida através do capilar, o qual inicialmente irá succionar um determinando volume, para que o aparelho seja corretamente lavado em seu interior, evitando assim o efeito da amostra anterior. O segundo volume a ser succionado, será levado até uma câmara onde será calcinada a 650 ° C, sendo a quantidade de dióxido de carbono liberada pelo aparelho, a qual relaciona com o teor de carbono orgânico e ou inorgânico proporcionalmente.

4.12.ANÁLISE DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

A demanda bioquímica de oxigênio consiste na degradação biológica da matéria orgânica por meio de incubação de cinco dias, com diluição adequada, a 20°C. Contudo uma carga de nutrientes é adicionada a uma de microorganismos juntamente com água com uma quantidade inicial de oxigênio dissolvido, o qual tem relação com a altitude, pressão e temperatura. Uma DBO alta pode demonstrar uma boa degradabilidade da amostra, ou seja, pode ser degradado via processos biológicos, visto que o material possui características biodegradáveis.

A análise de DBO_5 foi realizada conforme metodologia da Standard Methods (1998), pela determinação de oxigênio dissolvido através do método iodométrico. O

oxigênio dissolvido foi medido no início e após 5 dias de incubação das amostras a 20 °C.

4.13 DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

Segundo o manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análise de águas e esgotos sanitários e industriais da Escola Politécnica da USP, a determinação quantitativa das substâncias designadas por Óleos e Graxas não é possível de ser realizada; entretanto, grupos dessas substâncias com características físicas semelhantes podem ser determinadas quantitativamente com base numa solubilidade comum num determinado solvente orgânico. Dessa forma, o parâmetro Óleos e Graxas é definido como sendo a determinação de substâncias recuperadas através de extração e solubilização num determinado solvente orgânico. Incluem-se nesse grupo outros compostos que não especificamente óleos e graxas, mas que após acidificação da amostra e eventual extração, sejam solubilizadas no solvente orgânico. O solvente orgânico indicado para a extração é o N-Hexano (podendo também utilizar-se de uma mistura de 80% de N-Hexano e 20% de Éter metil-terc-butil), por isso tal parâmetro também pode ser denominado de Material Solúvel em N-Hexano. A metodologia aplicada nesta determinação utilizada para este trabalho foi à extração por Soxhlet a amostra contendo OG (ou MSH) é acidificada, ocasionando a hidrólise desses compostos, que gera a quebra da emulsão; dessa forma, tais compostos torna-se insolúveis e se separam da fase líquida; em seguida, a amostra é filtrada e o material retido no filtro é submetido a uma extração no aparelho de Soxhlet, empregando-se o N-Hexano para extração do OG; após a

extração, o solvente é evaporado, permanecendo no recipiente apenas o OG, que, por gravimetria, é, então, quantificado. O procedimento pode ser descrito da seguinte forma:

1. Homogeneizar a amostra;
2. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL;
3. Antes de completar o menisco, adicionar aproximadamente 1 mL de HC 6 eq L⁻¹;
4. Homogeneizar;
5. Montar o sistema de filtração acoplando o funil de büchner em um kitassato e ligando-o a uma bomba de vácuo;
6. Por no funil de büchner o musseline, fixá-lo com água, e em seguida o papel de filtro, fixá-lo igualmente com água;
7. Adicionar 100 mL de suspensão de terra de diatomácea de forma uniforme sobre o papel de filtro, fazendo-se passar vácuo;
8. Passar a amostra, já acidificada, no funil de Büchner lentamente;
9. Retirar o musseline com o papel de filtro + torta com auxílio de uma pinça e transferir para o cartucho de extração;
10. Levar o cartucho a estufa a 103 ° C por 30 minutos;
11. Acoplar o extrator no balão de fundo chato de 250 mL (previamente tarado p0);
12. Acondicionar o cartucho dentro do extrator;
13. Adicionar volume de N-Hexano no extrator até o nível do sifão;
14. Levar para o aparelho de Soxhlet e deixar em reciclo por 4 horas;
15. Em seguida, destilar o conteúdo do balão (N-Hexano + MSH) a 70 ° C;

16. Levar o balão para a estufa por aproximadamente 20 minutos em temperatura média de 80 ° C até secar completamente o balão;
17. Deixar esfriar em dessecador;
18. Pesquisar para encontrar o P1.

A determinação da concentração de OG na amostra foi feita utilizando a equação 4.2.

$$\text{mgOG} = (P1 - P0 \times 1000) / (\text{volume amostra mL}) \quad (\text{equação 4.2})$$

4.14 CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO DO REATOR

O reator utilizado foi um Coumpound Parabolic Concentrator o qual foi construído sobre uma estrutura de aço composto de cantoneiras de 2 cm de largura e de espessura. Para a confecção dos receptores parabólicos foram utilizadas chapas de aço galvanizado de 2 mm, com 20 cm de largura e 1,5 metros de comprimento.cada chapa foi dobrada de para formar coletores parabólicos de abertura de 12 cm, ainda foram recobertos com um filme aluminizado para melhorar as propriedades refletoras. O reator é composto de 6 tubos de boro silicato, os quais são caracterizados pelo fabricante admitindo uma transmitância de 92 %. O comprimento de cada tubo é de 1,5 m contendo um diâmetro interno de 28,4 mm, gerando uma área superficial irradiada de aproximadamente 0,81 m². A espessura da parede dos tubos é de 3,6 mm, permitindo assim uma expressiva passagem de luz através do vidro. O fluxo do reator foi efetuado por uma bomba centrífuga de 0,75 HP e a vazão controlada para 166 cm³/s após medida, utilizando-se um cronômetro e um recipiente com volume conhecido, o qual recebeu uma quantidade de líquido durante um certo tempo, e mantida constante após a quantificação da mesma. A

inclinação do reator foi confeccionada de modo a obter as coordenadas da latitude da cidade de Lorena, a qual corresponde a um valor de aproximadamente 22° , implicando assim uma melhor acepção dos raios solares. As figuras 8 e 9 mostram de forma geral o reator utilizado no tratamento.

Figura 8. Reator CPC em operação

Figura 9. Perfil lateral do reator

O volume útil do reator tem aproximadamente 6 litros, bem como o tempo espacial gira em torno de 34 segundos, medido através de uma esfera de poliestireno colocada no início da linha, sendo este tempo necessário para processar uma taxa de alimentação no volume do reator para atingir uma determinada conversão.

O reator foi operado durante um período de uma hora, onde a intervalos de tempo de 10 minutos foram coletadas amostras para posterior análise. Um tempo morto de 10 minutos foi estimado entre cada batelada, o qual se denota pela lavagem e novo carregamento do mesmo. A adição de peróxido de hidrogênio foi realizada de forma única no início do processo, com o intuito de medir a quantidade de peróxido existente ao fim do processo, aliado o mesmo, a degradação da matéria orgânica quantificada posteriormente.

4.15 ANÁLISE DE CUSTO DO PROCESSO

A eficiência de um processo industrial esta intimamente ligada a uma planilha de custo, a qual será utilizada como plano final para a implementação de um processo. Porém, um processo eficiente, de modo geral, deve se ter um custo favorável para sua aplicação, isto deve ser levado em consideração traçando um paralelo ao processo que já estava por exemplo operando anteriormente, bem como sua eficiência, e o processo novo a ser implementado, além de suas novas expectativas quanto a sua eficiência, como também o custo de implementação.

Às vezes fazer modificações em uma linha de produção, acaba gerando um custo muito mais elevado do que a própria troca de um processo. Para isto um estudo deve ser feito levantando algumas variáveis de engenharia, dentre as quais fazem parte do processo a ser implementado. Atualmente grande parte dos resíduos líquidos gerados em uma indústria, são destruídos por processos de incineração, visto que se torna cômodo, pois, todo material é colocado a altas temperaturas em um incinerador e queimado, “eliminando” assim o problema de estocagem de passivo industrial na própria indústria ou em aterros controlados. Entretanto um processo de incineração tem como característica básica a oxidação da matéria a partir de uma temperatura de 830 °C. Contudo para atingir uma temperatura desta grandeza o gasto de energia se torna perceptível na planilha de custo. O custo de incineração de um material acaba se encaixando como custos fixos, visto que todo o mês a quantidade de passivo se mantêm.

Contudo para uma forma eficaz de tratamento, a qual gera pouca ou nenhuma quantidade de resíduo final e com custo acessível, a utilização de reatores solar de tratamento se mostra com uma possível forma futura. O custo do tratamento para a aplicação de um reator da dimensão industrial se torna um pouco mais acessível e mais eficaz que os processos convencionais utilizados atualmente.

Para a construção do reator o qual foi utilizado neste trabalho, à variável custo pode ser apresentada a um valor de aproximadamente R\$ 380,00. O reator tem a capacidade de tratar até 60 litros, utilizando a vazão de $166 \text{ cm}^3/\text{s}$. Se a área irradiada do reator for quadruplicada, o volume tratado para uma redução de 36,4% um volume de 240 litros pode ser tratado durante uma hora de tratamento. Porém as melhores condições de tratamento podem ser alcançada testando-as em uma planta piloto para que o tratamento seja mais eficiente, em um menor tempo e com menor gasto de reagentes.

O custo com reagentes durante o tratamento também não gerou um valor expressivo comparado com outros tratamentos. O custo total de reagentes para esse processo durante uma hora de tratamento pode ser estimado em R\$ 3,00 / h. Além do gasto de energia elétrica com a bomba centrífuga, na faixa de 0,37 kWh. De forma geral, pela sua eficiência e seu custo, um reator solar tem grande possibilidade de ser implementado no meio industrial.

4.16 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após a realização dos experimentos, as análises dos dados, bem como suas interações se tornam primordial para a identificação da melhor condição

experimental, ou seja, para mais acentuada redução de DQO e COT. Para isso métodos de análise devem ser utilizados, e dentre eles os mais utilizados são os planejamentos experimentais, dentro do campo da estatística e / ou redes neurais artificiais. Para este experimento optou-se por utilizar um planejamento experimental estatístico, o qual tem como característica principal o intercruzamento de todas as possíveis interações com seus respectivos níveis escolhidos, entre os fatores analisados dentro de cada experimento. Para isso foi utilizado uma matriz ortogonal, onde cada linha da matriz se resume a uma combinação de fatores. Esse método foi descoberto pelo Engenheiro e Estatístico Genichi Taguchi, o qual seu método assumiu seu nome posteriormente. O método de Taguchi se resume na expectativa de diminuição de variabilidade do processo, conferindo assim ao mesmo robustez. Baseado no desenho estatístico, bem como na função perda e no quociente S / N , ou seja, sinal ruído, Taguchi desenhou vários conjuntos de experiências em formas matriciais. Cada matriz possui um número de linhas e de colunas confeccionados de acordo com a quantidade de fatores, atribuindo assim um número de experimentos a serem realizados. Portanto uma matriz experimental com oito experimentos, tem por característica a condição de análise de analisar 7 fatores, bem como suas possíveis interações dentro do processo. Para este experimento foi utilizado como planejamento experimental uma matriz de Taguchi L16. Esta matriz tem a características de possuir 16 experimentos e podendo analisar até 15 fatores diferentes e suas interações. Contudo a decisão de escolher uma matriz com 16 experimentos se encontra na melhor reprodutividade dos dados, visto que existem apenas dois níveis para o processo. Foram utilizados dois níveis para cada fator,

onde estes foram atribuídos a partir de trabalhos na literatura. Os fatores escolhidos foram:

- Concentração de TiO_2 P.25-Degussa **[B]**
- Concentração de H_2O_2 **[A]**
- Faixa de pH **[E]**
- Presença e ausência de radiação solar **[D]**
- Tipo de TiO_2 **[C]**

As letras à frente de cada fator representam as mesmas na matriz representada na tabela 7 e suas respectivas interações.

Tabela 7 - Arranjo ortogonal de Taguchi L16

Experimento	A	B	AB	C	AC	BC	DE	D	AD	BD	CE	CD	BE	AE	E
1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1
2	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
3	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
4	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
5	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
7	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
8	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
9	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
10	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
11	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
12	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
13	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
14	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
15	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Para a realização dos experimentos foi feito uma aleatorização, onde tal atribuição aumenta a probabilidade de que as variáveis incontroláveis sejam eliminadas. Também aprimora a validade das estimativas da variância dos erros experimentais e torna possível a aplicação de testes estatísticos de significância, além de construção de intervalos de confiança. Sempre que possível, a aleatorização deve fazer parte do experimento, evitando assim possíveis erros. Os

experimentos foram realizados em duplicata de forma obter maior confiabilidade nos resultados.

A tabela 8 mostra a os fatores escolhidos de acordo com a literatura e seus respectivos níveis. Vale ressaltar ainda que o tratamento deste efluente bruto em estudo foge operações de tratamento convencionais, como processos físicos ou biológicos, sendo necessário um pré tratamento químico para que boa parte da carga orgânica seja eliminada.

Tabela 8- Respective níveis de cada fator

Fatores	Níveis	
	(1)	(2)
[A] Concentração de H_2O_2 (mmol L^{-1})	8,0	80,0
[B] Concentração de TiO_2 (g/l)	0,25	0,75
[C] Tipo de TiO_2	Comum laboratório	P25 Degussa
[D] Presença ou ausência de radiação	Sem radiação	Com radiação
[E] pH	4,0	7,5

As variáveis dependentes no processo a serem monitoradas durante o experimento foram à demanda química de oxigênio e o carbono orgânico total.

Cada experimento foi realizado durante 1 hora, e amostras foram coletadas a cada 10 minutos sendo elas quantificadas em termos de DQO, COT e concentração de peróxido residual. As concentrações acima mostradas como níveis de experimentação, foram utilizadas da literatura, porém em reator com lâmpada artificial conforme (CHWEI et al., 2008).

Os experimentos realizados na ausência de luz foram realizados no período vespertino, entretanto alguns foram realizados durante o dia, porém o reator foi devidamente recoberto com um plástico preto (lona) evitando assim a passagem de qualquer raio solar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO E ACONDICIONAMENTO DO EFLUENTE

O efluente foco do estudo foi cedido pela indústria Valspar, situada na cidade de São Bernardo do Campo no estado de São Paulo. Um volume de 200 L foi coletado para que o trabalho fosse executado durante o período de tratamento, e acondicionado em bombonas de 50 L em local fresco coberto sem a presença de sol. Esses cuidados foram tomados devido à volatilidade do material no interior da bombona. A escolha do efluente a ser tratado, bem como, o estímulo para o desenvolvimento da pesquisa, se encontra no poder recalcitrante do efluente, e no intuito de conseguir uma forma de tratamento que seja mais viável diante do processo utilizado atualmente pela indústria. Além do alto custo como característica principal na incineração, grande quantidade de cinza é gerada ao fim do processo, possuindo grande quantidade de metais pesados.

A caracterização do material foi feita por métodos gravimétricos, bem como a utilização de equipamentos devidamente calibrados anteriormente a realização das medidas. Os métodos gravimétricos utilizaram como metodologia o Standart

Methods. Os parâmetros de caracterização do mesmo foram escolhidos de acordo com alguns dados já fornecidos pela indústria a qual cedeu o material, onde foram coletadas as primeiras informações referentes ao mesmo. Durante a caracterização foi coletado uma amostra na bombona, posteriormente a uma boa homogeneização do meio. Durante a coleta observou-se uma fina camada da resina que foi depositada ao fundo do recipiente de coleta segundo a figura 10. Grande parte do efluente a ser tratado tem como característica principal a alta concentração de fenol e compostos derivados. A proporção de fenol na amostra em relação aos outros compostos se encontra na casa de aproximadamente 70%, seguido de toluol e outros coadjuvantes.

Figura 10. Amostra de efluente para caracterização

Uma parcela inorgânica acentuada foi determinada no material devido à quantidade de sólidos (cinzas) gerada. Entretanto ainda uma parcela orgânica foi observada como concentração sobressalente no material. A tabela 9 mostra os parâmetros analisados bem como seus valores de concentração.

Tabela 9- Valores dos parâmetros utilizados na caracterização do efluente Caracterização do

Parâmetro	Valores
Fenol (mg/L)	203,7
PH	4,46
DQO (mgO ₂ /L)	128799
Cloretos (mg/L)	-
Sólidos totais (mg/L)	3960
Carbono orgânico Total (mg/L)	12870
Sólidos voláteis (mg/L)	2180
Sólidos fixos (mg/L)	1780
Condutividade (µS/cm)	127,4
Turbidez (NTU)	1,04
Óleos e graxas (mg/L)	12,0
DBO ₅ (mg/L)	632
DBO ₅ /DQO	0,0049

Foi observada ainda na caracterização a ausência de cloretos no meio, fator de grande importância na determinação posterior da DQO, visto que íons de cloreto interferem negativamente no processo. Outro fator importante avaliado após a caracterização é a relação de biodegradabilidade do processo, avaliado pela razão entre a DBO e a DQO. Segundo Teixeira et al., (2008), esta relação demonstra que para valores abaixo de 0,1, esta classe pode ser considerada como poluentes não biodegradáveis persistentes. Portanto a utilização de tratamentos biológicos para

essa classe se torna inviável, sendo que para tratamentos biológicos este valor deveria estar entre 0,33 (TEIXEIRA, 2008)

A demanda específica de oxigênio, relação entre DQO e COT também revela a concentração de compostos inorgânicos oxidáveis pelo dicromato em meio ácido. Para esgoto doméstico esta relação pode estar em torno de 2,3, porém para efluentes industriais esta relação pode chegar até 20 (Teixeira, 1995).

A turbidez do material possui um valor pequeno, ou seja, a maior parte da luz consegue atravessar o material. Contudo existe no material uma pequena parte oleosa, a qual se caracteriza por resíduos da própria resina fenólica fabricada.

A concentração de fenol na amostra mostrou-se significativa sendo 400 vezes maior que a quantidade permitida por órgão regulamentador para lançamento em corpos d' água (CONAMA).

5.2 ESCOLHA DO TIPO DE TRATAMENTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A formação de radicais hidroxila para este processo utilizado no tratamento, consta da utilização de peróxido de hidrogênio em meio de catalisador de dióxido de titânio juntamente com a radiação solar. Como já citado, o custo deste tipo de processo não se torna uma variável muito significativa para o processo, somente o catalisador possui um custo médio, o qual pode ser adquirido atualmente no mercado com um custo de €100 /Kg. Entretanto, o mesmo pode ser recuperado após o processo de tratamento fazendo com que seus grãos atinjam o ponto isoelétrico, o qual se encontra por volta de pH entre 6,25 e 6,6 (CHWEI et al., 2008).

Após o catalisador ser neutralizado, o mesmo pode ser depositado ao fundo de um tanque por processos de decantação

Malato et al. (2003), propuseram uma planta fotocatalítica (Figura 11) que pode tanto ser usada para TiO_2 como para foto – Fenton.,.

Figura 11. Diagrama simplificado de uma planta de tratamento fotocatalítico

(Fonte: MALATO et al., 2003)

Segundo Malato et al., 2003 o catalisador (TiO_2 ou Fe) pode ser recuperado seguindo um processo de sedimentação a partir de um tanque cônico como mostra a figura 12.

Figura 12. Diagrama de reciclo do (TiO_2 ou Fe) (Fonte: MALATO et al., 2003)

Durante o processo de tratamento parte do peróxido de hidrogênio é decomposto e parte fica presente ainda em solução, fator o qual interfere na hora da determinação da DQO. Contudo para a determinação da DQO, a quantidade de peróxido de hidrogênio presente em cada amostra deve ser descontada do processo na forma de concentração de oxigênio gerado.

5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

Durante o processo de tratamento foram coletadas amostras durante sessenta minutos, em intervalos iguais de dez minutos. Portanto principalmente as amostras coletadas no início do processo, ainda possuem uma concentração considerável de peróxido de hidrogênio, gerando assim posteriormente na

determinação da DQO de cada amostra um erro proveniente da quantidade de oxigênio do peróxido em sua decomposição natural. Para tanto essa quantidade de peróxido deve ser desconsiderada do processo, de forma a obter a DQO real, quantificando somente a concentração de carga orgânica presente na amostra.

Utilizou-se para a determinação de peróxido de hidrogênio presente em cada amostra durante a realização do experimento a titulação iodométrica, contudo uma titulação em branco foi feita para cada amostra coletada de forma a assegurar que os compostos fenólicos presentes na amostra não oxidem o íon iodeto para a formação de iodo. Essa titulação foi efetuada tomando um volume de 25 mL de amostra do efluente para cada amostra coletada, e efetuada uma titulação com tiosulfato de sódio na presença de dois gramas de iodeto de potássio, fonte de iodeto na solução.

Durante a realização das titulações não foi observado nenhuma formação de iodo, sendo assim, não ocorrendo interferência durante a determinação do peróxido de hidrogênio em cada amostra.

Um dos grandes problemas da utilização de peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes é a sua fácil decomposição, e ou sua quantidade não respeitar a estequiométrica. Contudo a evidência da decomposição se torna mais acentuada na presença de radiação, intensa a qual pode ser mostrada pela equação 5.1.

Entretanto, parte do oxigênio liberado na decomposição do peróxido funciona como um aceptor de elétrons, provenientes da formação da banda de valência do

catalisador, processando a formação do radical superóxido. A formação deste radical é favorecida a temperaturas baixas da solução, já que o oxigênio se dissolve melhor em meios com temperaturas mais baixas, (Lei de Henry), fato que na presença de radiação solar se torna de difícil controle. As tabelas da classe dez abaixo mostram a quantidade de peróxido de hidrogênio em cada alíquota da amostra para cada batelada.

Tabela 10 – Concentração de Peróxido para cada amostra em cada experimento

Experimento 1 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 2 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 3 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	tempo (min)	Experimento 4 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 5 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 6 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂
11,54	32,98	12,53	10	37,92	6,26	7,91
7,91	22,75	11,54	20	29,02	4,61	6,26
5,93	19,78	9,89	30	22,09	3,29	5,6
4,28	11,21	8,57	40	19,12	1,97	4,94
2,96	7,58	7,25	50	15,5	0,65	4,26
1,64	4,28	5,93	60	13,85	0,21	3,62

Tabela 10 A – Concentração de Peróxido para cada amostra em cada experimento

Experimento 7 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 8 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 9 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	tempo (min)	Experimento 10 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 11 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	Experimento 12 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂
31,66	4,28	65,96	10	24,07	37,56	19,45
30,34	3,62	45,51	20	24,73	36,86	12,86
28,36	2,96	34,29	30	22,75	34,76	9,89
25,72	0,98	16,49	40	19,78	34,53	6,59
23,41	0,32	12,86	50	18,13	34,29	3,29
21,43	0	9,23	60	14,51	34,19	0

Tabela 10 B – Concentração de Peróxido para cada amostra em cada experimento

Experimento 13	Experimento 14	tempo	Experimento 15	Colunas1
mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	(min)	mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	mg L ⁻¹ H ₂ O ₂
40,13	14,84	10	38,96	38,73
34,76	12,86	20	34,06	38,49
34,29	2,63	30	28,93	36,63
27,06	0,98	40	28,69	33,25
25,66	0,32	50	23,33	31,49

Os valores acima da concentração do peróxido durante a reação de decomposição da matéria orgânica via radicais hidroxilas, demonstram algumas variações para mesma massa de peróxido presente no início do tratamento. Essas variações podem ser discernidas, diante do horário o qual foi realizado os experimentos, ou seja, a radiação se encontra em um processo de ascendência ou descendência. Os experimentos 15 e 16 elucidam este fato, possuindo praticamente a mesma concentração de peróxido durante a realização dos experimentos, sendo um experimento com e sem radiação solar. O fato da realização do experimento sem a presença de radiação solar (experimento 15), além da baixa radiação solar no dia da realização do experimento 16, aliado as condições experimentais utilizadas no processo, concluem a semelhança das concentrações de peróxido nestes experimentos.

Algumas bateladas do tratamento foram realizadas no período do inverno, onde os dias são menores e a incidência de radiação solar na terra diminui consideravelmente em relação ao verão, que possui dias muito maiores. Além do que, no inverno existe o aumento da quantidade de material suspenso no ar devido à baixa umidade, impedindo assim a passagem da radiação solar. Também ainda deve-se ressaltar que grande parcela de radiação é absorvida principalmente pela

camada de ozônio ($\lambda < 290 \text{ nm}$) e partículas de vapor d'água, CO_2 e O_2 ($1000\text{nm} < \lambda < 2500\text{nm}$) (TEIXEIRA, 2008).

Contudo uma relação de afinidade existe entre a decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação de radicais hidroxilas e a incidência de radiação solar, a qual deve ser considerada, para melhor interpretação da eficiência do processo. Contudo para as medições de potência de radiação incidente, foi utilizado um radiômetro modelo IL 14000K, onde os valores de radiação, bem como seu comportamento durante o tratamento e a decomposição do peróxido de hidrogênio estão mostrados nas figuras 13 e 14.

Figura 13. Gráficos da concentração de peróxido residual x radiação

Figura 14. Gráficos da concentração de peróxido residual x radiação

Os experimentos os quais foram realizados durante a ausência de radiação solar, não foram mostrados acima devido à pequena degradação do peróxido de hidrogênio na amostra. Entretanto, a ausência de radiação solar afeta de modo significativo a decomposição da matéria orgânica visto que, a taxa de formação de radicais hidroxilas é afetada de forma significativa durante o processo.

5.4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS ANALISADOS

Como já citado anteriormente os parâmetros avaliados durante o processo de tratamento (variáveis resposta), foram o COT e a DQO. Os valores da redução da cada uma dessas variáveis bem como a relação entre elas estão mostrados na tabela 11.

Tabela 11- Valores de redução de DQO, COT e relação de DQO / COT do efluente tratado.

Experimento	REDUÇÃO DO COT (%)	REDUÇÃO DA DQO %	DQO após tratamento	COT após tratamento	DQO/COT
1	5,91	18,4	105099,98	17754,78	5,91
2	5,04	9,50	116563,09	17918,95	6,50
3	8,08	19,80	103296,79	17345,3	5, 95
4	2,10	5,40	121843,85	18473,73	6,59
5	11,80	36,40	81916,16	16643,34	4,92
6	5,76	7,20	119525,47	17783,09	6,72
7	6,56	18,90	104455,98	17632,13	5,92
8	3,96	6,50	120427,06	18122,75	6,64
9	9,11	29,30	91060,89	17150,94	5,30
10	6,01	7,30	119396,67	17735,91	6,73
11	4,11	8,70	117593,48	18094,44	6,49
12	2,23	6,40	120555,86	18449,2	6,53

Continuação

Continua

Experimento	REDUÇÃO DO COT (%)	REDUÇÃO DA DQO %	DQO após tratamento	COT após tratamento	DQO/COT
14	2,18	6,50	120427,06	18458,63	6,52
15	1,95	5,90	121199,85	18502,04	6,55
16	1,64	5,10	122230,25	18560,53	6,58

Conclusão

Observa-se que após o tratamento a maior redução de COT e DQO corresponde ao experimento 5 (Tabela 11), o qual se comporta em concentrações de H_2O_2 e TiO_2 (80 mM e $0,25 \text{ g L}^{-1}$), nível alto e baixo apontando assim uma influência positiva desses reagentes para uma melhor redução da DQO. Além das condições relatadas, temos também para este experimento o catalisador utilizado foi o P25 Degussa na presença de radiação em pH 7,5 As reduções de DQO foram todas acima de 15% para os experimentos realizados na presença de radiação solar, com exceção dos experimentos 11, 13 e 15, a qual ficou com uma redução média de 6,3 %..

Nestes experimentos os parâmetros relevantes como o peróxido de hidrogênio foram ajustados ao nível baixo, além dos experimentos 11 e 15. No experimento 13 a redução da DQO ficou em 16,5 %,mesmo na presença de radiação UV, portanto o pH mostrou-se mais eficiente no nível alto, o que não acontece no experimento em questão

A média da redução da DQO para os experimentos realizados na ausência de radiação UV esteve por volta de 6,6 %, quase três vezes menor que para experimentos realizados na presença de radiação UV, mostrando que o parâmetro radiação se torna indispensável para o aumento da eficiência no processo de tratamento do material.

A correlação entre a DQO e o COT deve estar próxima, visto que seu comportamento transparece uma linearidade (TEIXEIRA, 1997). A figura 15 mostra a relação entre as duas grandezas analisadas durante o processo de tratamento.

Figura 15. Correlação entre percentual de redução de COT e DQO

5.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH NA REDUÇÃO DA DQO E COT

A figura 16 mostra a influencia do pH diante da redução da DQO para o sistema TiO_2 / H_2O_2 / UV, visto que a fotodegradação heterogênea depende intimamente do tipo de catalisador, bem como sua área específica e o pH. O estado energético da superfície do catalisador recebe a tarefa de gerar pares de elétrons lacuna, formas as quais participam diretamente do processo de oxidação e redução na geração de radicais hidroxilas.

Para o P25 Degussa o ponto de carga zero na superfície se encontra em pH 6,25 e 6,6 (CHEN et al., 2001). Contudo a superfície do catalisador será carregada positivamente para qualquer solução que estiver em pH abaixo do ponto isoelétrico,

negativamente para qualquer pH acima do ponto isoelétrico e neutro para pH igual ao ponto isoelétrico.

Figura 16. Efeito do pH na remoção da DQO

A partir da figura 16 podemos observar para os oito experimentos realizados na presença de radiação UV, os realizados em pH 4 a redução em % da DQO é pequena, mesmo para condições diferentes de outros parâmetros, tendo assim um menor remoção percentual de remoção de carbono orgânico. Porém, para pH ajustados em nível alto (7,5) a redução de DQO mostrou-se mais efetiva, estando em ascendência na remoção de DQO,. Esta ascendência tem relação com eficiência de outros fatores, os quais variam durante cada experimento.

As equações 5.1 e 5.2 mostram as reações as quais podem carregar o superfície do semicondutor com cargas de diferentes sinais.

A mudança de carga acima para o catalisador relaciona a capacidade que o titânio tem de ser um elemento anfótero, mesmo apresentando características mais ácidas que básicas (ABRAFATI, 1995). Esta característica afeta as propriedades adsorção – desorção intimamente ligadas às propriedades de catálise do material.

Os resultados obtidos neste experimento, mostraram uma menor eficiência para pH ácido (4). Segundo (CHWEI et al., 2008) o aumento do pH favorece a decomposição da matéria orgânica passando por um máximo em termos de decomposição da matéria orgânica em pH 7,4. Durante o processo de degradação do efluente, a carga de fenol presente no material se torna não iônica em pHs próximos da neutralidade,, diminuindo assim sua solubilidade em água, aumentando a adsorção na superfície do catalisador. Para pHs acima de 7,5 começa ocorrer à formação do anion fenolato, tornando-se solúvel em meio aquoso diminuindo assim a adsorção na superfície negativa do catalisador, evitando assim a formação de radicais hidroxilas (CHWEI et al., 2008).

5.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH E SUAS INTERAÇÕES

Dentro dos ensaios fotocatalíticos, a interação entre os fatores podem ocorrer de forma positiva ou negativa no processo. Entretanto no caso da variável pH podemos relacioná-la com outros fatores dentro do volume de controle como tipo e concentração de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio. A tabela 12

mostra a análise de variância para o fator pH, bem como suas interações de segunda ordem.

Tabela 12 - Efeito pH e suas interações na redução da DQO

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
Radiação pH	20,01	1	20,01	120,07	0,000000
Tipo TiO ₂ pH	5,12	1	5,12	30,75	0,000044
TiO ₂ com pH	2,83	1	2,83	17,02	0,000792
H ₂ O ₂ com pH	7,95	1	7,95	47,68	0,000004
pH	9,95	1	9,95	59,72	0,000001

SQ – Soma quadrática GL – Graus de liberdade F – Teste F P – Teste P MQ – Média quadrática

Os valores das interações se mostraram significativas dentro do processo de decomposição da matéria orgânica do efluente, visto que para o teste estatístico F valores acima de 0,95, demonstram fatores significantes no processo. A radiação em interação com o pH possui um valor alto para o teste de significância F, visto que a aceitação de raios solares dependem intimamente do pH. Observou-se durante o processo de operação do reator, que para pHs ácidos o efluente tinha sua coloração mudada de transparente acinzentada para cinza escuro. Esta mudança de cor afeta significativamente a decomposição da matéria orgânica, diminuindo-a em proporção com os radicais hidroxilas.

A interação estabelecida entre o pH e o tipo de catalisadores a concentração de TiO₂, apesar de se mostrarem eficientes, possuem um valor pequeno em relação

às outras interações. Contudo sabe-se que a parte reativa do catalisador se encontra na forma alotrópica anatase, a qual não se encontra presente no TiO_2 comum.

A concentração de peróxido relacionada ao fator pH, tem relação direta na formação de radicais hidroxilas, visto que pares elétron – lacunas na superfície do catalisador, garantem a redução do oxigênio proveniente do peróxido de hidrogênio para a formação do radical superóxido. Entretanto, para concentrações elevadas de peróxido, ocorre o favorecimento da recombinação de pares de radicais hidroxilas para formação de peróxido, diminuindo assim a degradação da matéria orgânica e inorgânica.

A figura 17 mostra esta relação de cada fator associado ao pH na decomposição da matéria orgânica, mostrada através da redução da DQO.

Figura 17. Redução da DQO x pH x $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Segundo (CHWEI et al., 2008) a degradação de uma solução de fenol 0,51 mmol L⁻¹ no experimento realizado em um reator fotocatalítico com volume de 0,8 L, com luz artificial, foi mais bem acentuada proporcionalmente com o aumento da concentração de H₂O₂. Em seu experimento para uma concentração de 88,2 mmol L⁻¹, a concentração de fenol em solução se reduz a 0,0 % em apenas uma hora de tratamento. Experimentos para concentrações acima deste valor não foram realizados em seu trabalho. Contudo para esta concentração de peróxido não se obtêm um ponto de saturação, responsável pela diminuição da degradação da matéria orgânica do processo, favorecendo assim a recombinação dos radicais hidroxilas.

Entretanto em contrapartida este presente trabalho foi realizado em um reator fotocatalítico porem em presença de radiação UV proveniente da luz solar, a qual possui um comprimento de onda maior que a lâmpada utilizada por Chuwei. Este fator pode representar uma menor taxa de formação de radicais hidroxilas, gerando assim uma saturação do meio em concentração de peróxido para menores concentrações. A figura 18 mostra o melhor ajuste do processo para a melhor eficiência na redução de DQO para o fator pH.

Figura 18. Ajuste do processo para fator pH

Para o pH o melhor ajuste se encontra estabelecido no nível (2) do processo, ou seja $\text{pH} \geq 7,5$, isto pode ser observado também para o trabalho de (CHWEI et al., 2008).

5.7 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E SUAS INTERAÇÕES

Agustina, Ang e Vareek (2006), observaram que se consegue obter um aumento da taxa de mineralização, quando o peróxido não é totalmente adicionado no início da reação, ou seja quantidades muito grandes de peróxido alteram a degradação da carga orgânica de forma negativa. A tabela 13 abaixo mostra a significância da concentração de peróxido de hidrogênio, bem como suas interações de segunda ordem.

Tabela 13- Análise de variância para [H₂O₂] e suas interações

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
Conc H ₂ O ₂	40,52	1	40,52	243,06	0,000000
H ₂ O ₂ Conc TiO ₂	42,57	1	42,57	255,36	0,000000
H ₂ O ₂ tipo TiO ₂	0,50	1	0,50	3,04	0,100196
H ₂ O ₂ com radiação	11,08	1	11,08	66,46	0,000000
H ₂ O ₂ com pH	7,95	1	7,95	47,68	0,000004

Dentro do teste estatístico F de significância foi observado grande importância de todos parâmetros analisados bem como suas interações. Porém observou-se uma melhor significância para a interação entre a concentração de TiO₂ e a concentração de peróxido de hidrogênio, fato este o qual denota a quantidade de radicais hidroxilas gerados durante o processo. A interação a qual se mostrou menos significativa no processo, destaca-se a o peróxido de hidrogênio e o tipo de catalisador, o qual para nível baixo não possui eficiência dentro do tratamento.

Dentro do ajuste do processo para maximizar a redução da DQO podemos ajustar a concentração de peróxido no nível alto, porém levando em consideração que a concentração máxima utilizada neste processo não atingiu o nível de saturação máxima. Através dos cálculos de estequiometria gerados pela carga de matéria orgânica presente no efluente podemos obter qual deveria ser o valor ideal (teoricamente) para a melhor eficiência do processo.

Pelo balanceamento da quantidade de peróxido pela concentração da carga orgânica podemos escrever a relação abaixo:

$$2nC = nH_2O_2 = \frac{m}{34}$$

$$nC = \frac{COT \text{ mg L}^{-1} \times \text{volume usado no reator}}{12} = \frac{12870 \times 6}{12000} = 6,34 \text{ mols de carbono}$$

Pela relação estequiométrica acima:

$$2nC = \frac{m}{34} \Rightarrow m = 431,12 \text{ g de peróxido ou } 400 \text{ mL}$$

Com o volume estequiométrico de peróxido acima calculado, podemos observar que o volume utilizado para este experimento se torna pequeno, contudo esse valor teórico não leva em consideração os efeitos positivos gerados pelo catalisador juntamente com a quantidade de peróxido utilizada. Isso também nos remete ao pensamento da eficiência considerável do processo, e o estudo de novas formas de catalisadores com baixo custo de aplicação e eficiência aplicável.

Portanto se ocorre a saturação para este nível máximo de peróxido dentro da reação, a redução da DQO terá um valor máximo e diminuindo sua degradação após este ponto, devido à recombinação de radicais no processo. O figura19 mostra o melhor ajuste para a concentração de peróxido.

Figura 19. Ajuste do processo para fator [H₂O₂]

5.8 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E SUAS INTERAÇÕES

O dióxido de titânio é um sólido branco estável com grande área superficial e solúvel em ácido sulfúrico a quente. A grande área superficial deste semiconductor tem se mostrado eficiente na sua aplicação catalítica. Porém sua alvura quando colocado em água pode interferir significativamente no processo fotocatalítico. Portanto sua concentração deve ser bem calculada de forma a obter a quantidade ideal para o volume a ser tratado bem intensidade luminosa. Os dois fatores estão diretamente relacionados com a escolha da concentração, visto que para valores de concentrações muito elevados a turbidez aumenta impedindo, assim, a passagem de radiação UV para o interior do reator. Durante o experimento a concentração de TiO₂ não se mostrou muito significativa, visto que a diferença entre os níveis foram

pequenas, não interferindo assim de forma importante. CHUWEI et al.,(2008) estudaram para diferentes concentrações de TiO_2 P25 Degussa (Figura 21) a degradação de uma carga de fenol de 0,51 mM em um volume de 0,8 L de efluente.

Figura 20. Decomposição de uma solução 0,51 mM de fenol para concentrações diferentes de TiO_2 P25 Degussa (Fonte: Chwei et al., 2008)

Pelo gráfico observou-se que para concentrações de TiO_2 P25 Degussa acima de 2 g L^{-1} a redução da DQO teve uma ligeira depreciação. Isto se deve ao excesso de turbidez da solução dificultando assim a formação de pares elétron – lacuna.

Além da concentração de TiO_2 não ficar como um dos fatores mais influente durante o processo, a tabela 14 mostra a análise de variância para este fator bem como suas possíveis interações.

Tabela 14 - Análise de variância para [H₂O₂] e suas interações

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
Conc TiO ₂	5,08	1	5,08	30,47	0,000047
H ₂ O ₂ Conc TiO ₂	42,57	1	42,57	255,36	0,000000
Conc TiO ₂ com tipo TiO ₂	0,02	1	0,02	0,14	0,711371
Conc TiO ₂ radiação	0,48	1	0,48	2,89	0,108199

Pela tabela 14 observou-se que a interação entre o tipo de TiO₂ não mostrou-se significativo, fato este que pode ser elucidado pela característica do TiO₂ comum não se mostrar como catalisador. Como descrito anteriormente que como a variação de concentrações de TiO₂ foram muito pequenas, dentro desta variação a luz consegue ultrapassar com facilidade para a formação de pares eletrônicos na superfície do catalisador. Entretanto para o TiO₂ comum mesmo que sua concentração fosse ideal para processo, sua capacidade de diminuir a energia de ativação de uma reação não se compara com o P25 Degussa, o qual possui anatase como forma alotrópica reativa em sua constituição, além da área superficial elevada, ideal para formas catalíticas. Portanto a redução da DQO (Figura 22) não se tornou significativa.

Figura 21. Redução percentual da DQO x Concentração de TiO_2 x tipo de TiO_2

Já para a concentração de TiO_2 aliado a concentração de peróxido a influência na redução da DQO mostrou-se com grande significância sendo primordial para processo. A figura 23 mostra o comportamento descrito acima.

Figura 22. Redução percentual da DQO x Concentração de H₂O₂ x tipo de TiO₂

Um ajuste ao nível alto de catalisador (Figura 24) foi determinado como parâmetro para melhor decomposição da matéria orgânica.

Figura 23. Ajuste do processo para concentração de TiO_2

5.9 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO E SUAS INTERAÇÕES

Dentro dos processos fotocatalíticos heterogêneos, a introdução de uma forma de energia para a geração do (band gap) se torna indispensável ao processo. Esta fonte de energia pode ser gerada de várias formas diferentes, sendo que a radiação UV tem sido muito estudada principalmente a solar devido seu custo não apresentável. CHUWEI et al., (2008) estudaram algumas formas de gerar radicais hidroxilas, dentre elas a fotólise da água. A figura 25 mostra o comportamento na degradação de uma solução de fenol em quatro condições distintas.

Figura 24. Efeito da decomposição do fenol para quatro condições distintas ($C_0 = 0,51 \text{ mM}$; pH inicial 6,8) (Fonte: Chwei et al., 2008)

Para a degradação do fenol via fotólise, foi observada uma pequena redução, entretanto, essa redução deveu-se somente a fotólise da água, sem adição de reagentes no interior do reator para a formação de radicais hidroxilas. A radiação solar mostrou-se neste trabalho ser considerada a variável mais expressiva dentro do tratamento. A tabela 15 mostra este relato através da análise de variância.

Tabela 15 - Análise de variância para radiação e suas interações

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
Radiação pH	20,01	1	20,01	120,07	0,000000
Radiação	60,52	1	60,52	363,05	0,000000
H ₂ O ₂ com radiação	11,08	1	11,08	66,46	0,000000
TiO ₂ radiação	0,48	1	0,48	2,89	0,108199
Tipo de TiO ₂ com radiação	0,02	1	0,02	0,14	0,705071

A significância do fator radiação mostrou-se de grande efetividade, onde dentre as variáveis analisadas a única na qual o nível alto não altera o processo de forma negativa, devendo assim ser ajustada ao nível alto (Figura 26).

Dentro de uma análise crítica na tabela 15, foi observado a não significância na interação da radiação com o tipo de TiO_2 , onde mais uma vez concluiu-se a não aplicabilidade deste “catalisador” na fotocatalise heterogênea

Figura 25. Melhor ajuste para a radiação UV na redução percentual da DQO

Dentro do contexto da redução da DQO a partir dos fatores analisados neste trabalho, a radiação UV se for aumentada de forma significativa a concentração dos reagentes podem também ser aumentada, visto que para energia maior a formação de radicais hidroxilas será beneficiada. Porém não se tem esta afirmação como algo pratico visto que o aumento de reagente aumentaria o custo de uma possível

implementação industrial. A figura 27 mostra a interação entre o efeito da radiação e os outros fatores analisados.

Figura 26. Redução percentual da DQO x Concentração de H₂O₂ x Radiação

5.10 AVALIAÇÃO GERAL DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Como avaliação geral do processo fotocatalítico heterogêneo, com utilização de TiO₂ P25 Degussa, na degradação da matéria orgânica e inorgânica proveniente da água de produção de resina fenólica, mostrou-se eficiente para as condições utilizadas para este experimento. A análise de forma geral dos fatores utilizados no tratamento pode ser observada na figura 28.

Figura 27. Relação de sinal / ruído para os fatores

Dentro das características da função perda proposta por Taguchi, ou seja, a função custo desviada da idealidade, a função sinal ruído proposta por Taguchi se empenha na diminuição da função perda e na maximização destes quocientes. Dentro dessa característica já modelada, os fatores que demonstraram maior razão sinal ruído possuem uma aprovação de 95 % de significância, dentro do processo fotocatalítico, sendo assim considerados primordiais para o bom funcionamento. .

6. CONCLUSÃO

Dentro dos dados obtidos diante do processo fotocatalítico, foi possível concluir que a eficiência tem expressividade diante dos fatores apresentados. Contudo alguns fatores foram preponderantes para esta eficiência, os quais podem ser enumerados abaixo:

- Concentração do Peróxido de hidrogênio: O peróxido de hidrogênio mostrou-se eficiente apesar de não se ter chegado a seu ponto de saturação segundo a literatura consultada, sendo assim poderia haver maior redução da DQO se a concentração deste reagente fosse aumentada até um ponto máximo. Entretanto mesmo para a radiação solar (variável e instável) este fator se torna importante no processo, visto que a radiação UV poderia auxiliar na formação de mais radicais hidroxilas se a concentração fosse elevada, visto que a visão deste trabalho é a aplicação industrial do processo.
- Tipo de TiO_2 e concentração: Este fator elucidou que a utilização do TiO_2 P25 se torna indispensável ao processo fotocatalítico, ao contrario o TiO_2 comum possui propriedades fotocatalíticas, porém com baixa eficácia. Porém sua estrutura pode ser modificada através de calcinação ou ate mesmo dopagem a partir de outros metais com o intuito de melhorar suas propriedades. O P25 também não estava em concentração de saturar o experimento, visto que sua eficiência foi partindo de um nível inferior (menor concentração) para um nível superior (maior concentração), mesmo que em intervalos pequenos de concentração. Porém a quantidade de catalisador utilizada para o volume de efluente tratado a cada batelada, relacionado à redução máxima de DQO se

mostra em concentrações pequenas podendo posteriormente ser recuperado de forma mais rápida e reutilizado no processo.

- Radiação UV: Mostrou-se inteiramente o fator que manda no processo de formação de radicais hidroxilas bem como a redução de DQO. Os experimentos realizados no período da noite (sem radiação) demonstraram pequena eficiência em relação aos iluminados. Contudo o processo pode ser alimentado no período noturno com a utilização de lâmpadas, ou então se faz necessário a utilização de um tanque de retenção para conter o material, o qual deveria ser tratado no período da tarde para a noite, onde a radiação já se encontra bem precária.
- Recuperação do catalisador: A recuperação do catalisador foi feita em algumas amostras com o intuito de demonstrar a eficiência na recuperação do mesmo. Portanto este processo de recuperação não envolve um custo direto apenas tempo para que as partículas possam ser depositadas ao fundo do tanque por sedimentação. As propriedades do catalisador não são alteradas durante a reação, sendo mais um intuito de recuperá-lo durante o processo (MALATO et al., 2003).

O processo utilizado pode ser aplicado em escala industrial, visando uma maior diminuição de compostos tóxicos gerados pelos processos de incineração, bem como gases e cinzas contaminadas com grande quantidade de metais pesados.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI. **Tintas & Vernizes**: ciência e tecnologia. 2 ed. São Paulo: Texto novo - Editora e Serviços Editoriais Ltda, 1995. 1044 p.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalyst today**, v. 53, p. 51 , 1999.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 6, p. 264-273, 2006.

ALBERICI. R .M; NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; Energia solar no combate à poluição. **Ciência Hoje (Tecnologia)**, v. 19 p. 4 1995.

ALBERICI, R. M. **Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea**. 1996. *Tese (Doutorado)*, Instituto de Química-Unicamp, 1996.

AZBAR, N., YONAR, T., KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, p. 35-43, 2004.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. **Res.Chem. Intermed.**, v.23, p. 341-354, 1997.

BESSA, E.; SANT'ANA L.; DEZOTTI, M.; PHOTOCATHALITIC/H₂O₂ treatment of oil Field produced Waters, applied catalysis B: **Environmental**, v. 29, p. 125-134, 2001.

BHATKHANDE, D P., KAMBLE, S. P., SAWANT, S. B., PANGARKAR, V. G. photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. **Chemical Engineering Journal**, v.102, p. 283-290, 2004.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v.32, p. 3208- 3222, 1998.

CANELA, M. C. **Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes**.1999. 138p. Tese (doutorado). Instituto de Química – Unicamp, Campinas-SP, 1999.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, p. 1047-1051, 2001.

CHATZITAKIS, A; BERBERIDOU, C; PASPALTSIS, I; KYRIAKOU, G; SKLAVIADIS T; POULIOS I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. **Water Research**, v.42, p.386–394. 2008.

CHEN, R. A, MAITHREEPALA, S. M, CHANG. The influence of pH and cadmium sulfide on photocatalytic degradation of 2 – chlorphenol in titanium dioxide suspension. **Water Research**, v. 35, p 2873 – 2880, 2001.

CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. **Journal physics chemistry**, v. 98, p. 1369, 1995.

CHWEI, H. C.; CHENG, Y.; W, RUEY, S. J. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, p. 322–329, 2008.

CRITTENDEN J.C.; SURI, R.P.S.; PERRAM, D. L.; HAND, D.W. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. **Water Research** , v. 31, p.411-418, 1997

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ZORRIYEH, A. Y. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous**, v. B39, p. 275 – 279, 2007.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUES, M. Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. EPU: Springer: Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980 4ª reimpressão, 2003.

SITIVESP reitera pedido de redução do ICMS para o setor de tintas. Disponível em <http://www.revistafator.com.br/ver_noticia.php?not=463>. Acesso em: 2 de junho de 2009.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; Similar inactivation percentage was obtained using TiO₂ in absence of UV. **Nature**, v. 238, p. 37, **1972**.

GALEMBECK, F.; SANTOS, M. C. A.; SCHUMACHER, C. H.; RIPPEL, M. M.; ROSSETO, R. **Indústria Química: Evolução Recente, Problemas e Oportunidades**. v. 30, p. 1413 – 1419, 2007.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M.; GASCA, E. C. A.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de água por fotocatalisis heterogênea: estado Del arte In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea. La Plata, Digital Graf, 2001.

GHISELLI JR., R. O.; EICHLER, B. B.; COIMBRA, J. C. Ostracoda ecological correlations at Bertioga Channel. *Chemistry Reasearch*, v. 8, p. 23 – 24, 2001.

GONÇALVES, M. S. T., OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F., PINTO, E. M. M. S., PLASÊNCIA, P. M. S., QUEIROZ, M. J. R. P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, n. 5, p. 781-786, 2008.

HEREDIA, J.B., TORREGOSA, J., DOMINGUEZ, J.R., PERES, J.A. Oxidation of p-hydroxibenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, p. 255-264, 2001.

HIDAKA, H., YAMADA, S., SUENAGA, S., KUBOTA, H., SERPONE, N., PELIZZETTI, E., GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Chemistry Research**, v.47, p.103-112, 1989.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.; MAO, K.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHU, M. Photodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 795 – 803, 2008.

KIM, S.; GEISSEN, S.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. **Water Science Technology**, v. 35, n.4, p. 239-248, 1997.

KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., YOON, J., Characteristics of pchlorophenol oxidation by Fento's reagent. **Water Research**, v. 33, p. 2210- 2118, 1999.

LÀSZLÓ, K.; NAGY, L. G.; BÓTA, A.; COBASSO, I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Science Direct, v. 151, p. 311 – 320, 1999.

LE CAMPION, L.; GIANNOTTI, C.; QUAZZANI, J. Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4- triazol in aqueous suspension of TiO₂ comparison with Fenton oxidation. **Chemosphere**, v. 38, p. 1561- 1570, 1999.

LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂. **Chemical Engineering Common**, v.139, p.1-13, 1995.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MILOW, B.; MALDONADO, M. I.; CACERES, J.; GERNJAK, W.; Pre industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. Application to pesticide container recycling. **Water Science**, v. 40, p. 123 – 130, 1999.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCO, D.; MALDONADO, M. I.; CACERES, J.; GERNJAK, W.; Applied studies in solar photocatalytic detoxication: an overview, 2003.

MALATO, S.; BLANCO, J. RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot – plant scale: an overview. Applied catalysis B. **Environmental**, v. 37, p. 1 – 15, 2002.

MARON, V.; CASTILHO, M. T. M. Energy, environment and economy: Brazil in the world context. **Química Nova**, v. 32, p. 757 – 767, 2009.

MATATOV, M. Y.; SHEINTUCH, M. Catalytic Abatement of Water Pollutants. **IEC Research**, v. 37, p. 309, 1998.

MATSUMOTO, M. R.; JENSEN, J. N.; MCGINLEY, P.; REED, B. E. Physicochemical processes. **Water Environmental**. v.66, p. 309-324, 1994.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, p. 35-38, 1993.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂ Fixed Bed Reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 56, p. 471-477, 1996.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MULLER, T.; BRAUN, A. M. Industrial waste water treatment large scale development of a light – enhanced Fenton reaction, chemical Engineering and Processing. **Chemical Research**, v. 36, p. 397 – 405, 1997.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, applied catalysis B. **Environmental**, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PELIZZETTI, E.; BARBENI, M.; PRAMAURO, E.; SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; JAMIESON, M. A.; HIDAKA, H. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalyzed by semiconductor particulate materials. **Chim. Ind**, v. 67, p. 623-625, 1985.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. **Applied Catalisys**, v. 36, p. 63-74, 2002.

RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARI, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of photo- treated solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry**, v. 151, p. 129-135, 2002.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. ***Sol. Energy Mater. Sol. Cells***, v.38, p.369-379, 1995.

SUZANA, C. T. I. S.; PARDINI, L. V.; FERREIRA, F. V. O lucro de alguns com degradação ambiental é prejuízo de todos. ***Química Nova***, v. 32, p. 275, 2009.

STANDARD Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition. American Public Health Association, Washington DC. AWWA, WEF, 1998.

TEIXEIRA, CLÁUDIA P. A. B. **Destrução de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocátalise heterogênea**.1997. 88p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP 1997.

WANKAT, P. C. **Processos de Separação I**. Editora Elsevier. 1988.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. ***Química Nova***, v. 21, p. 319-325, 1998.