

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Livia Melo Carneiro

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

Lorena
2007

Livia Melo Carneiro

**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
2007

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 Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Carneiro, Livia Melo

Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas/ Livia Melo Carneiro; Orientador: Messias Borges Silva. -- 2007

118 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Processos Oxidativos Avançados 2. Resina poliéster 3. Tratamento de efluentes 4. Método de Taguchi 5. Foto-Fenton 6. Efluentes da indústria de tintas. I. Título.

CDU 66.094..3

***Dedico esta dissertação à memória de
meu pai Sérgio, à minha mãe Aparecida e
aos meus irmãos.***

***Ao João Paulo, pelo amor, incentivo e
companheirismo.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva pela orientação e aprendizado que este período me proporcionou.

Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho pela co-orientação, apoio e aprendizado.

Aos professores Dr. Márcio Barreto Rodrigues e Dr. Luiz Fernando Figueiredo Faria por participar da banca de defesa.

À Capes, pelo apoio financeiro.

À minha família, Sérgio (in memoriam), Aparecida, Léa, Ricardo, Ligia e Leandra pelo amor e incentivo.

Ao João Paulo, pelo amor, apoio, amizade, compreensão e incentivo em todos os momentos.

À minha família de Lorena, Dona Gilda, 'Seu' Luiz, Sharlley e João Paulo, pela acolhida, apoio, confiança e amizade sempre.

Ao pessoal do laboratório e da ETE: Ivy, André, Luciano, Renata, Brandão, Prof. Carlos e Prof. Oswaldo.

Ao Prof. Patricio que tanto contribuiu para a minha formação científica.

Aos amigos da UFPR: Elias, Luiz, Dani e Ângela.

Aos amigos, Barreto e Márcia, João Vicente e Érica, Lucinha, Joaquim e Kathleen, Juliano e Juliane, Raul e Márcia.

À todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

RESUMO

CARNEIRO, L. M. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

As resinas poliésteres pertencem a uma classe de polímeros utilizados na indústria de tintas. Os efluentes gerados na fabricação destas resinas têm como principal característica uma elevada concentração de matéria orgânica representada pelo alto valor de demanda química de oxigênio ($DQO = 197 \text{ g L}^{-1}$) e baixa razão de biodegradabilidade ($DBO/DQO = 0,27$). A incineração é o processo mais utilizado para a remediação deste tipo de efluente, entretanto, sua eficiência ainda é bastante discutida por poder ocasionar a formação de compostos mais tóxicos (por exemplo: dioxinas), além de emitir gases poluentes à atmosfera, como compostos orgânicos voláteis. Uma alternativa para a remediação de efluentes recalcitrantes são os processos oxidativos avançados (POAs), que se baseiam na oxidação não seletiva da matéria orgânica através de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Neste trabalho foi investigada a eficiência de alguns POAs, em relação à degradação de um efluente proveniente da indústria de tintas à base de resinas poliésteres. Na etapa inicial foram avaliados os processos oxidativos Fenton, foto-Fenton, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e Ozonização em um único planejamento experimental, utilizando-se a metodologia estatística de Taguchi. Através deste estudo os parâmetros irradiação UV, concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 e mostraram-se mais significativos. Em razão dos resultados obtidos nesta etapa, as variáveis mais relevantes para o processo de tratamento, foram estudadas mais detalhadamente através das metodologias de planejamento fatorial e superfície de resposta. Os resultados indicaram o processo foto-Fenton combinado com ozônio como o processo mais adequado para ser empregado na degradação do efluente resina poliéster, sendo nas condições otimizadas ($\text{pH } 3$, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, $56 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, 35°C e agitação de 150 rpm), observadas reduções de DQO da ordem de 45% . Os processos oxidativos avançados foram capazes de remover grande parte da DQO do efluente em estudo, aproximadamente 89 g L^{-1} . Entretanto, as condições otimizadas para o tratamento do efluente encontradas neste trabalho, não permitem que o processo seja utilizado como única etapa de tratamento para o efluente resina poliéster, pois este processo não se mostrou capaz de proporcionar reduções satisfatórias de DQO , o que pode ser atribuído a elevada DQO do efluente, cerca de 197 g.L^{-1} .

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Resina poliéster. Tratamento de efluentes. Método de Taguchi. Foto-Fenton. Efluentes da indústria de tintas.

ABSTRACT

CARNEIRO, L. M. **Use of advanced oxidative processes in the degradation of effluent proceeding from the industries of paints.** 2007. 118f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2007.

Polyester resins concern to a polymer class used in paints industry. Effluents generated from the production of this resins has the main characteristic a great organic matter concentration which is represented by a great value of chemical oxygen demand (COD) = 197 g L^{-1} and a low biodegradability (BOD/COD = 0,27). Incineration is the most used process to remediate this kind of effluent, however its efficiency is very discussed since cause the formation of toxics compounds (e.g.: dioxins), beyond emit polluted gases to atmosphere, like volatile organic compounds. An alternative to remediate recalcitrant effluents are the advanced oxidative processes (AOPs), which are based on the non selective oxidation of organic matter through hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). In this work, it was investigate the efficiency of some AOPs to the degradation of an effluent discarded by a paint industry. In the initial stage the oxidative processes had been evaluated the processes Fenton, photo-Fenton, UV/ H_2O_2 and Ozonation in an only experimental planning, using a tool called statistics TAGUCHI method. From this study UV irradiation, Fe^{2+} and H_2O_2 concentration were the most significant parameters. In reason of the results gotten in this stage the variables most important of the treatment process had been studied detailed through an experimental factorial planning and the surface response methodology. Results indicated photo-Fenton process assisted by ozone as the best process to be employed in the treatment of polyester resin effluent, and on the best conditions (pH 3; $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$; $56 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$; $35 \text{ }^\circ\text{C}$ and 150 rpm agitation), it was observed about 45 % on COD reductions. Advanced oxidative processes were able to remove a great part of the COD effluent, about 89 g L^{-1} . However, the best conditions found for effluent treatment in this work did not allow that the process be used as an only step for the polyester resin effluent treatment, because the process was not able to give a satisfactory reduction of COD, what can be related to the high level of COD found in the effluent, about 197 g L^{-1} .

Key-words: Advanced Oxidative Processes, Polyester resin, Treatment of effluent, Method of Taguchi, Photo-Fenton, Effluent of the industry of paints.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	8
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1 QUALIDADE DA ÁGUA.....	10
2.2 ASPECTOS RELEVANTES SOBRE AS RESINAS POLIÉSTERES.....	12
2.3 RESÍDUOS PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS DE TINTAS.....	16
2.4 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	19
2.5 TRATAMENTOS QUÍMICOS CLÁSSICOS.....	22
2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	24
2.6.1 Processos UV/H ₂ O ₂	26
2.6.2 Processos Fenton e foto-Fenton.....	27
2.6.2.1 Fatores que influenciam o processo Fenton.....	29
2.6.3 Ozonização.....	32
2.6.3.1 Sistema O ₃ /UV.....	35
2.6.3.2 Sistema O ₃ /H ₂ O ₂	35
2.6.3.3 Sistema O ₃ / H ₂ O ₂ /UV.....	36
2.6.3.4 Ozonização catalítica.....	36
2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS – MÉTODO DE TAGUCHI.....	37
3 OBJETIVOS.....	38
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 EFLUENTE RESINA POLIÉSTER.....	39
4.2 PROCESSO DE TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	39
4.2.1 Reator fotoquímico convencional.....	39
4.2.2 Ozonizador.....	40
4.2.3 Seleção dos fatores mais relevantes dos POAs para o tratamento do efluente resina poliéster.....	41
4.2.4 Otimização dos processos oxidativos avançados através de planejamento 2 ² com ponto central.....	44
4.2.5 Otimização dos processos oxidativos avançados através de planejamento 2 ² com face centrada.....	45
4.2.6 Estudo cinético de degradação do efluente resina poliéster nas condições otimizadas ...	46

4.3 CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO DOS EXPERIMENTOS	46
4.3.1 Determinação de cor.....	46
4.3.2 Demanda química de oxigênio.....	47
4.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅).....	47
4.3.4 Peróxido de hidrogênio residual.....	48
4.3.5. Determinação de sólidos totais	48
4.3.6 Determinação da concentração de cinzas na massa de sólidos totais do efluente.....	48
4.3.7 Determinação de turbidez	49
4.3.8 Quantificação de ozônio.....	49
4.3.9 Determinação de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	49
4.3.10 Análise Cromatográfica.....	50
4.3.11 Espectros de UV/visível	50
4.3.12 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	51
4.3.13 Determinação de pH	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	52
5.2 SELEÇÃO DE FATORES SIGNIFICATIVOS NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE RESINA POLIÉSTER POR POAs.....	56
5.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR OZÔNIO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² COM PONTO CENTRAL	67
5.4 CAMINHO DE ASCENSÃO.....	75
5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² COM FACE CENTRADA.....	78
5.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE RESINA POLIÉSTER NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	86
5.6.1 Influência dos processos paralelos na degradação do efluente resina poliéster.....	89
6 CONCLUSÕES.....	96
7 REFERÊNCIAS.....	98

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A preocupação com a qualidade do meio ambiente tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente devido à evidente deterioração do planeta e aos conseqüentes riscos para a saúde humana. O impacto ambiental atinge diretamente o ser humano através de efeitos em sua saúde, na produção agrícola, bem como os efeitos em florestas e rios. Os custos destes efeitos na depreciação dos recursos naturais são altos, e estão ocupando atenção dos governantes de um modo geral, especialmente em países tecnologicamente avançados.

Dentre os inúmeros problemas que afetam a sociedade atual, o processo de contaminação por parte de atividades industriais é um dos mais preocupantes. Para as indústrias, surge a responsabilidade de compatibilizar o desenvolvimento econômico com a responsabilidade ambiental. Devido a uma legislação mais rigorosa, também existe uma maior preocupação por parte destas indústrias que atualmente buscam estratégias para minimizar o seu impacto ambiental.

Em termos de baixo custo de operação e das facilidades para implementação de sistemas de tratamento para grandes volumes, os processos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais. Processos aeróbios, que permitem a transformação de compostos orgânicos em gás carbônico e água, e os processos anaeróbios que podem levar à formação de gás carbônico e metano, na maioria das vezes, não são eficazes para o tratamento dos efluentes industriais.

Nas indústrias de fabricação de tintas os polímeros conhecidos como resinas poliésteres são bastante difundidos, entretanto, estas indústrias são responsáveis por

um grande volume de resíduos líquidos provenientes da fabricação destas resinas. Os efluentes gerados por estas indústrias se caracterizam por possuírem resíduos de alta carga orgânica, não sendo passíveis de degradação biológica. O método implementado para o descarte dos efluentes gerados na fabricação de resinas poliésteres é a incineração. Este método consiste na mineralização de compostos orgânicos submetidos a altas temperaturas, sendo bastante utilizado para tratamento de resíduos das indústrias de tintas por ser capaz de oxidar efluentes com elevada concentração de matéria orgânica. Entretanto, sua eficiência ainda é bastante discutida por muitas vezes ocasionar a formação de compostos mais tóxicos (por exemplo: dioxinas), além de emitir gases poluentes à atmosfera, como compostos orgânicos voláteis (SCHULTZ, et al., 2002).

Devido aos métodos de tratamento e descarte de efluentes implementados industrialmente serem discutíveis em relação a sua eficiência, existe a necessidade de se estudar alternativas mais eficazes para o tratamento de efluentes industriais recalcitrantes. Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se desenvolvendo, permitindo, na maioria das vezes, aumentar a biodegradabilidade dos efluentes, atender as exigências de qualidade de um tratamento e possibilitar o reuso de águas. Desta maneira, para contribuir com a degradação de efluentes da indústria de tintas, este trabalho visa o estudo da potencialidade de alguns processos oxidativos avançados na degradação do efluente gerado na fabricação de resinas poliésteres (KURT; AVSAR; GONULLY, 2006; THIRUVENKATACHARI, et al., 2006).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 QUALIDADE DA ÁGUA

A água é o elemento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, onde se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, bem como a preservação da vida aquática.

A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas trouxe como consequência o comprometimento das águas dos rios, lagos e reservatórios. A falta de recursos financeiros nos países em desenvolvimento tem agravado esse problema, pela impossibilidade da aplicação de medidas corretivas para reverter a situação.

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores de extrema importância: o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada, e a ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos (MUÑOZ, et al., 2006).

Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque, em função dos fatores acima comentados, grande parte dos

processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para os grandes volumes de efluentes líquidos produzidos. Dentro deste contexto, uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papelarias. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos.

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais (LAAT et al., 1999; IKEMATSU, et al., 2004; DURSUN; SENGUL, 2006). A aplicabilidade destes tipos de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam em tecnologias evolutivas e ainda indisponíveis universalmente. Assim, o estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo um dos principais fatores de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica.

2.2 ASPECTOS RELEVANTES SOBRE AS RESINAS POLIÉSTERES

As resinas poliésteres e alquídicas pertencem a uma classe de polímeros, que são utilizados na fabricação de tintas a base de solventes devido ao seu baixo custo e versatilidade. Estas resinas são os produtos de condensação de polióis (por exemplo, glicerol, pentaeritritol), ácidos polibásicos ou seus anidridos (na maioria anidrido ftálico) e de óleos ou ácidos graxos monobásicos. O termo poliéster é tipicamente restrito para resinas com grupo funcional ácido ou hidroxila, que são relativamente livres de todas as misturas de óleos. As resinas alquídicas (uma classe das resinas poliésteres), podem ser sintetizadas a partir de recursos renováveis, isto é, óleos vegetais (por exemplo, óleo de soja), porém grande parte é proveniente de óleos de fontes não-renováveis (ABRAFATI, 1995; WEISS, 1997). As reações de polimerização das resinas poliésteres e alquídicas estão descritas nas Figuras 2.1 e 2.2.

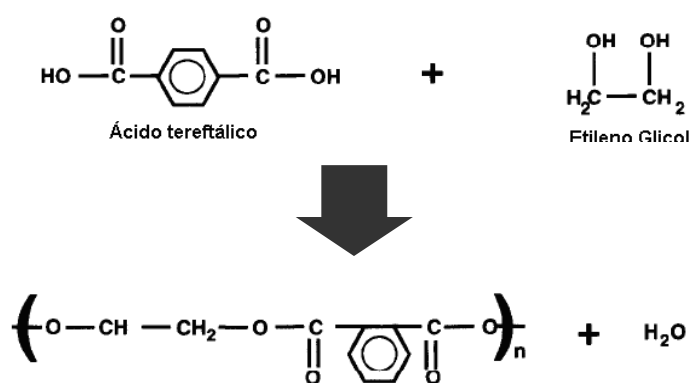


Figura 2.1 – Reação de condensação para a formação de uma típica resina poliéster.

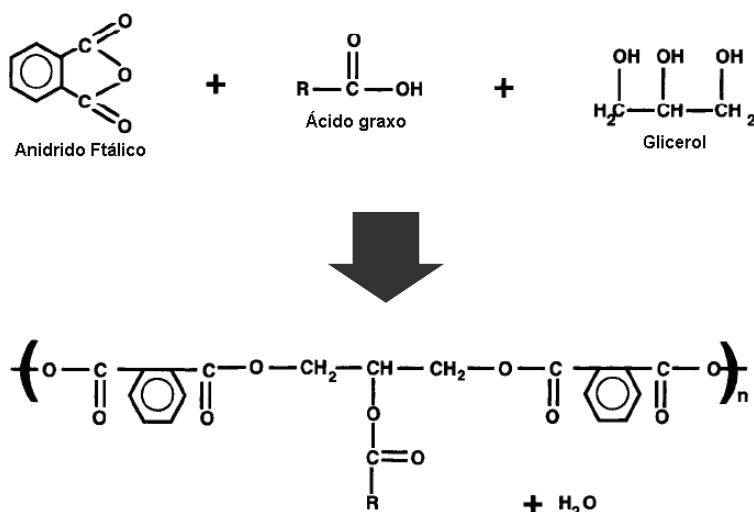


Figura 2.2 – Reação de condensação para a formação de uma típica resina alquídica.

A razão de poliálcool para ácido ou anidrido ácido determina o tipo de grupo terminal reativo, isto é, um excesso de poliálcool resultará em poliésteres com terminação hidroxila, e considerando um excesso de ácido ou anidrido ácido resultará em poliésteres de terminação carboxila (DUTRA; TAKAHASHI, 2002; OVERBEEK et al., 2003). Dependendo do tipo de tinta que se necessita e das propriedades desejadas, são utilizados diversos tipos de poliácidos e poliálcoois em diversas proporções. Os reagentes mais utilizados atualmente nas formulações das resinas poliésteres e alquídicas estão listados na Tabela 2.1 (ALMEIDA, 2003).

Apesar das resinas poliésteres e alquídicas serem utilizadas há mais de 50 anos, ainda estão entre as resinas sintéticas de revestimento mais difundidas, (VARECKOVA; PODZIMEK; LEBDUSKA, 2005; PAPASAVVA et al., 2001). As resinas alquídicas são tipicamente classificadas em relação à sua percentagem de óleo insaturado ou comprimento da cadeia, sendo que os ácidos graxos provenientes destes óleos são grandes responsáveis pelas propriedades físicas exibidas pelo revestimento, além de

afetar diretamente na secagem, flexibilidade, retenção de cor e brilho, solubilidade e custo do produto (DUTTA et al., 2001; MEIJER, 2001).

Tabela 2.1 – Reagentes mais comumente utilizados na condensação das resinas poliésteres e alquílicas (ALMEIDA, 2003).

Composto	Fórmula Molecular
ÁC. ABIÉTICO	$C_{19}H_{29}COOH$
ÁC. ADÍPICO	$HOOC(CH_2)_4COOH$
ÁC. BENZÓICO	C_6H_5COOH
ÁC. ISOFTÁLICO	$1,3-C_6H_5(COOH)_2$
ÁC. TEREFTÁLICO	$1,4-C_6H_5(COOH)_2$
ANIDRIDO FTÁLICO	$1,2-C_6H_4(CO)_2O$
ANIDRIDO MALÊICO	$(CH_2)_2(CO)_2O$
ETILENO GLICOL	$HO(CH_2)_2OH$
FORMOL	$HCHO$
GLICERINA	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$
NEO-PENTIL GLICOL	$(HOCH_2)_2C(CH_3)_2$
PTB FENOL	$4-(CH_3)_3CC_6H_4OH$
PENTAERITRITOL	$C(CH_2OH)_4$

As resinas podem ser classificadas de acordo com o conteúdo de óleo ou o teor utilizado deste componente, sendo chamada resina curta a que contém até 45 % de óleo, a média, de 45 e 60 % e a longa, acima de 60 %. Estes óleos alquílicos sofrem polimerização cruzada nas duplas ligações insaturadas, que existem nos grupos de

ácidos graxos, e desta forma, conferem maior dureza ao polímero. Esta polimerização ocorre para longas e médias resinas alquídicas durante a secagem de uma tinta de revestimento. As resinas alquídicas podem ser modificadas durante o processo de fabricação pela incorporação de uretano, poliamida, silicone, fenol ou resina vinílica (WEISS, 1997).

As tintas poliésteres e alquídicas apresentam um desagradável odor característico, e mesmo após a sua aplicação este odor pode persistir por semanas durante a secagem (MEIJER, 2001; ZHANG; NIU, 2003). Chang e Guo (1998) investigaram os subprodutos formados durante a secagem de várias resinas alquídicas de óleos modificados, sendo encontrados um grande número de aldeídos de forte odor.

Após a aplicação destes tipos de resinas em uma superfície a temperatura ambiente, os ácidos graxos insaturados contidos nas mesmas passam por reações espontâneas com oxigênio atmosférico para produzir hidroperóxidos. Sob a influência de catalisadores adequados tais como, cobalto, chumbo, benzeno ou ácido metanosulfônico, os hidroperóxidos se decompõem produzindo radicais livres. Estes radicais livres gerados são responsáveis pela subsequente ligação cruzada dos polímeros poliésteres, pela abstração de hidrogênio, dimerização, ou alguns outros mecanismos para formar o filme da tinta com as propriedades físico-químicas desejadas. Entretanto, os hidroperóxidos não geram somente radicais livres, como, também, se decompõem por fragmentação gerando subprodutos, principalmente aldeídos com menor quantidade de cetonas e álcoois. Estes subprodutos são responsáveis pelo odor irritante, característico durante o processo de secagem das tintas a base de resinas poliésteres e alquídicas, já que a maioria dos aldeídos são voláteis e possuem este odor irritante (CHANG; GUO 1998; LI; NIU; ZHANG, 2005).

2.3 RESÍDUOS PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS DE TINTAS

O impacto ambiental causado pelas indústrias de tintas é de difícil avaliação, pois os efluentes possuem uma composição bastante variada devido à grande quantidade de matéria prima, reagentes e métodos de produção. Em geral, nestes efluentes podem-se encontrar sais, corantes, pigmentos, metais e outros compostos orgânicos de estruturas variadas, que são provenientes de etapas distintas do processo global.

O problema ambiental relacionado às tintas inicia-se desde a manufatura de seus componentes principais, resinas e solventes, que são corantes ou pigmentos. Estudos recentes demonstraram que anualmente 12 % dos corantes sintéticos são perdidos nos processos de produção e utilização, atingindo o ambiente, sendo que sua coloração pode impedir a penetração de luz solar, suprimindo desta forma os processos fotossintéticos nos cursos d'águas. Além do problema ambiental relacionado à cor, muitos dos produtos primários de degradação destes efluentes podem ser tóxicos ou não biodegradáveis. A complexidade dos efluentes das indústrias de tintas, muitas vezes não permite que os mesmos sejam tratados por métodos convencionais. Algumas alternativas já têm sido propostas para minimizar o impacto causado por estas indústrias, como por exemplo, a utilização de água como solvente diminuindo a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), desenvolvimento de sistemas de co-processamento de resíduos em fornos de cimento (NEDHI; SUMNER, 2003) e também um maior rigor no descarte e armazenamento de efluentes.

Os resíduos provenientes destas indústrias são classificados em três categorias principais: efluentes líquidos, resíduos sólidos e poluentes atmosféricos. Uma maior atenção é dada aos efluentes líquidos já que pesquisas comprovam que estes também

podem conter significantes quantidades de solventes (METCALF; EDDY, 1991). A minimização dos resíduos, tais como, reciclagem e processo de recuperação estão sendo considerados para reduzir o custo associado com a disposição dos resíduos tóxicos.

Nehdi e Sumner (2003) demonstraram que alternativas de reciclagem destes resíduos em concreto de asfalto mostraram-se promissores, porém o odor desagradável era emitido da mistura. Análises da qualidade do ar mostraram que na mistura de asfalto foi detectada a liberação de etileno glicol, em concentrações além dos níveis recomendados de segurança. Outros experimentos foram conduzidos a examinar a possibilidade de remoção do etileno glicol, porém, neste caso, não foi encontrada uma maneira prática e nem econômica de se retirar os vapores nocivos do asfalto (NEHDI; SUMNER, 2003; DEFLORIAN; FEDRIZZI; BONORA, 1996).

Tanto na produção de resinas poliésteres quanto na de resinas alquídicas, a água é um sub-produto proveniente do processo de polimerização. Durante a polimerização, que ocorre geralmente na faixa de 240 a 270 °C ocorre liberação de água na forma de vapor, que é extraída do sistema reacional juntamente com os solventes utilizados no processo, xileno e tolueno (ABRAFATI, 1995). A água ao ser retirada do processo de polimerização arrasta excesso de reagentes, monômeros, oligômeros de baixo peso molecular, e subprodutos da reação como ésteres e éteres, contaminantes estes que compõem o efluente gerado. O impacto ambiental das indústrias de resinas poliésteres deve-se em grande parte ao efluente líquido gerado, o qual possui alta carga orgânica representada por uma elevada demanda química de oxigênio, DQO de aproximadamente 240 g L⁻¹ (ALMEIDA, 2003). Segundo estimativas

da Abrafati (1995), para o ano de 2002, apenas as indústrias que produzem esses tipos de polímeros e tintas iriam gerar aproximadamente 300 milhões de litros de efluente.

Para minimizar este problema de poluição ambiental, técnicas de oxidação química são realizadas na maioria das vezes para promover uma oxidação parcial, e desta maneira aumentar a tratabilidade biológica (MERIÇ et al., 1999; AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004; CHIANTORE; TROSSARELLI; LAZZARI, 2000; PANIZZA; CERISOLA, 2001). Porém, na literatura poucos trabalhos são encontrados sobre tratamento de efluentes de elevada carga orgânica. Segundo Meriç et al. (1999), o tratamento deste tipo de efluente requer a combinação de vários estágios de tratamento por métodos convencionais e avançados. Em seu trabalho estudou-se a degradação de um efluente de uma indústria de fabricação de resinas poliésteres com elevada carga orgânica, 200 g L^{-1} de DQO, em que foram obtidas reduções de DQO na faixa de 66 % com o efluente diluído (processo Fenton nas proporções de $\text{DQO:H}_2\text{O}_2$ de 1:2 e DQO:Fe^{3+} de 100:1), e ainda, 26 % de redução de DQO em 22 dias de tratamento através de processo biológico.

Um estudo realizado por Stalikas et al. (2001) mostrou o tratamento de efluentes de filmes de raio-X, sendo a DQO do efluente da ordem de 200 g L^{-1} . O efluente foi tratado através do processo foto-Fenton, sendo realizada diluições entre 10 e 15 vezes antes do tratamento, obtendo reduções de DQO na faixa de 97 % com 6 horas de tratamento.

2.4 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os métodos de tratamento de efluentes industriais mais utilizados se constituem de métodos baseados na transferência de fase e processos oxidativos (incineração), que se fundamentam na destruição dos poluentes. No entanto, grande parte destas técnicas apresenta características desfavoráveis, as quais se destacam pelos seguintes aspectos: apresentam eficiência discutível que estão fundamentadas apenas em processos de transferência de fases, e representam altos custos e incapacidade para o tratamento de grandes volumes de efluente.

Os processos de tratamento dos diversos tipos de efluentes devem ser usados para garantir a eliminação do poluente, a fim de alcançar os níveis aceitáveis para o descarte, visto que os níveis de concentração dos poluentes estão diretamente relacionados ao tipo de composto químico do qual o efluente é constituído.

Em geral, as técnicas disponíveis para o tratamento de resíduos são diversas. Em alguns casos, os resíduos são levados a uma forma inerte e seguramente estocados. Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem os tradicionais que ainda são muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, “air-stripping”, tratamento biológico e incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor (VON SPERLING, 1997).

A incineração é um processo clássico cuja eficiência é bastante discutida. Este método baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos submetidos a altas

temperaturas, geralmente maiores que 850 °C. As desvantagens apresentadas pela incineração estão relacionadas com o custo devido ao alto consumo de energia, e dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas muito altas para vaporizar resíduos aquosos; portanto não se mostra como o processo mais adequado para tratar soluções aquosas contaminadas. Além disso, possibilita a formação de compostos mais tóxicos, pois muitas vezes leva a formação de dioxinas (MELIÁN et al., 2000; JARDIM; TEIXEIRA, 2004; SAPOZHNIKOVA; BAWARDI; SCHLENK, 2004). Alguns trabalhos defendem o uso de incineradores, elegendo-os como “a melhor e, em alguns casos particulares, a única solução para eliminar resíduos sólidos”, e ainda afirmam que há um certo preconceito de que incineradores são “uma fábrica de poluição” (JARDIM; TEIXEIRA, 2004). Por outro lado, há quem afirme que plantas de tratamento de esgotos e incineradores são uma fonte constante de contaminantes para o meio ambiente, pois muitos dos produtos resultantes destes processos são bioacumulativos e persistentes (FREIRE et al., 2000).

A incineração é um método ainda bastante utilizado no tratamento de muitos resíduos industriais recalcitrantes por ser um método útil para pequenas quantidades de efluentes com alta concentração de poluentes. Os efluentes gerados na fabricação de resinas poliésteres possuem como forma de tratamento a incineração (ALMEIDA, 2003), porém alguns trabalhos reportam o tratamento destes efluentes através de processos oxidativos avançados (MERIÇ, et al., 1999; SILVA, OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004)

Em 1985, na Suécia, chegou-se a suspender a construção de novos equipamentos de incineração, enquanto se aguardava os resultados de um estudo sobre a produção de dioxinas e a incerteza que envolvia o impacto desses compostos

na saúde e no meio. A conclusão do estudo foi que incineradores eram um método aceitável de tratamento de resíduos. Entretanto, a partir de 1986 foram estabelecidas condições mais restritivas para a emissão de alguns poluentes. Mesmo assim, alguns trabalhos avaliam a possibilidade de formação de dioxinas policloradas, furanos, benzenos e fenóis, além de produtos mutagênicos em incineradores (GHORISHI; ALTWICKER, 1995).

Os processos biológicos constituem-se como maior preferência para o tratamento de efluentes industriais, principalmente em função do baixo custo de operação e das facilidades para implementação de sistemas de tratamento para grandes volumes. Neste tipo de tratamento, microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Os processos aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O , enquanto que os anaeróbios utilizam bactérias que levam à formação de CH_4 e CO_2 , ambos com custos relativamente baixos (VON SPERLING, 1997). Os principais inconvenientes destes processos estão representados pela necessidade de longos tempos de execução, necessidade de disposição de grandes áreas, ineficiência para redução de cor e toxicidade crônica, além de serem sensíveis às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (GOGATE; PANDIT, 2004).

O processo chamado “air stripping” envolve a transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa, porém, é necessário um pós-tratamento, pois esses compostos não podem simplesmente serem lançados na atmosfera. A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo é um método baseado

na transferência dos poluentes recalcitrantes da fase líquida. Esta metodologia é bastante usada para tratamento de efluentes, principalmente para a remoção de cor e odor.

Além dos métodos baseados em transferência de fase e oxidação biológica, existem os métodos de oxidação química que surgiram como uma solução capaz de satisfazer a legislação com respeito ao descarte de resíduos. São métodos viáveis como pré-tratamento a estágios secundários como a oxidação biológica (remoção de compostos não biodegradáveis), capazes de degradar compostos recalcitrantes que poderiam inibir os processos biológicos (RODRÍGUEZ, 2003). Desta maneira, os processos de oxidação química podem ser divididos em duas classes: tratamentos químicos clássicos e processos oxidativos avançados (POAs).

2.5 TRATAMENTOS QUÍMICOS CLÁSSICOS

Os tratamentos químicos clássicos consistem geralmente na adição de um agente oxidante ao efluente contaminado para a oxidação dos poluentes. Dentre os mais utilizados é possível enfatizar os seguintes agentes oxidantes:

Cloro: é um agente oxidante químico bastante utilizado para o tratamento de águas contaminadas pela capacidade de eliminar microrganismos. É um oxidante forte e barato, muito simples de ser adicionado a um sistema, além de ser bastante difundido. As principais desvantagens são: baixa seletividade, necessidade de altas concentrações de cloro, e normalmente a geração de subprodutos organoclorados carcinogênicos (RODRIGUEZ, 2003).

Oxigênio: A reação de compostos orgânicos com oxigênio não ocorre em condições normais de temperatura e pressão. É necessária elevada temperatura e pressão para aumentar o caráter oxidante do oxigênio em uma reação. É um oxidante leve que requer grandes investimentos em instalações, porém, seu baixo custo de operação é um atrativo para a utilização deste processo (CHAMARRO, 2001).

Peróxido de hidrogênio: Trata-se de um oxidante utilizado em vários processos, em que pode ser aplicado diretamente ou com um catalisador. Sulfato ferroso é o catalisador geralmente utilizado (reação de Fenton). Outros sais de ferro também podem ser utilizados, bem como metais (Al^{3+} , Cu^{2+}). Uma das maiores vantagens do peróxido de hidrogênio é a de possuir alto poder de oxidação, além de ser um dos mais baratos oxidantes normalmente utilizados em águas residuais é de fácil manipulação, solúvel em água e não produz toxinas ou cor em subprodutos.

Pode ser utilizado na presença de irradiação ultravioleta, em que o oxidante é o radical hidroxila gerado nesta reação, porém, neste caso, pode ser considerado como um processo oxidativo avançado. Outra possibilidade da utilização de peróxido de hidrogênio é através da eletrorredução do oxigênio dissolvido no meio reacional. Esta opção não é usualmente utilizada devido ao alto custo e aumento da complexidade do sistema (PANIZZA; CERISOLA, 2001).

Ozônio: É um forte agente oxidante que, como o peróxido de hidrogênio, possui a vantagem de não introduzir íons estranhos ao meio. O ozônio é efetivo em muitas aplicações, como a eliminação de cor, desinfecção, eliminação de odor e gosto da água e a eliminação de compostos orgânicos. Em condições de temperatura e pressão

padrão possui uma baixa solubilidade em água, além de ser instável, possui tempo de meia vida de alguns segundos. Para se obter uma quantidade necessária de ozônio no meio reacional, uma maior quantidade de ozônio deve ser utilizada.

Entre os agentes oxidantes mais comuns, o ozônio é superado apenas pelo flúor e radical hidroxila. Embora esteja entre os oxidantes clássicos, a ozonização de efluentes líquidos pode ser considerada como um POA, visto que radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição do ozônio (RODRIGUEZ, 2003).

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de degradação química, fotoquímica ou fotocatalítica conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na oxidação através de radicais hidroxila, vêm mostrando grande importância na área de tratamento de efluentes, já que podem resultar na sua completa mineralização (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; GOGATE; PANDIT, 2004).

As reações químicas fotoativadas são caracterizadas por um mecanismo de radicais livres, iniciado pela interação de fótons de um apropriado nível de energia com as moléculas das espécies químicas presentes na solução, com ou sem a presença de um catalisador. Estes radicais livres podem ser produzidos facilmente utilizando radiação ultravioleta, pela degradação fotoquímica homogênea de compostos oxidantes, como peróxido de hidrogênio e ozônio. Os radicais livres gerados são os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos (MELIÁN et al.,

2000; WANG; LIAO; WU, 2000; GERNJAK et al., 2003). O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = +2,8 \text{ V}$) permite o ataque a substâncias orgânicas, subtraindo delas átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações. Outra maneira alternativa de obter radicais livres é o mecanismo fotocatalítico que ocorre na superfície de um semicondutor (por exemplo: dióxido de titânio), que aumenta a taxa de geração de radicais livres e, conseqüentemente, a taxa de degradação (HERRMANN, et al., 1998; GOGATE; PANDIT, 2004; METCALF; EDDY, 1991; WU; RUDY; SPARK, 2000; IKEMATSU et al., 2004).

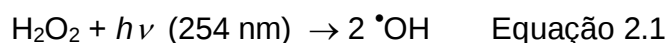
Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando-se ozônio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes. Nestes, a degradação das espécies poluentes se verifica como uma única fase e desta forma, o processo em geral pode ser denominado homogêneo. Quando outras fontes de agente oxidante são utilizadas, mais especificamente semicondutores, o processo denomina-se heterogêneo.

Em muitos estudos tem sido demonstrada a potencialidade dos processos oxidativos avançados. A eficiência destes processos depende de fatores como propriedades do efluente, valor de pH, concentrações de peróxido de hidrogênio e tempo de reação. Um exemplo da utilização de POAs foi o trabalho de Dutta et al. (2001), que estudaram a oxidação do metileno e os efeitos dos parâmetros concentrações de corante, Fe^{2+} e H_2O_2 , bem como pH e temperatura da solução. Foram obtidos mais de 98 % de degradação do corante com 1 h de tratamento em uma faixa de pH de 2,2 a 2,6 a 26°C , o que corresponde a cerca de 81 % de redução da DQO inicial.

A degradação do corante vermelho 354 também foi estudada sob diferentes condições de oxidação (processos UV/H₂O₂, ozônio, Fenton e foto-Fenton) por Neamtu et al. (2004). Estes autores observaram que a taxa de redução de DQO foi diferente em cada sistema, obedecendo a ordem que se segue: foto-Fenton > Fenton > UV/H₂O₂ > O₃. Estes resultados demonstraram que o processo foto-Fenton é bastante adequado para remoção de cor e DQO de efluentes.

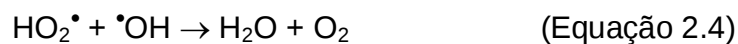
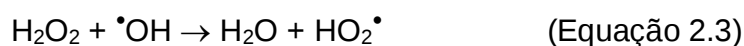
2.6.1 Processos UV/H₂O₂

Uma das maneiras de formação dos radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com potencial de oxidação de 1,8 V. Segundo Huang, Dong e Tang (1993) e Legrini, Oliveros e Braum (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila, com um rendimento de dois $\cdot\text{OH}$ para cada molécula de H₂O₂ (Equação 2.1). Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxila podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂ (Equação 2.2).



É importante salientar que, em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio apresenta uma alta capacidade para “capturar” radicais hidroxila (equação

2.3 e 2.4). Desta maneira, existe um importante compromisso entre eficiência de degradação e concentração de H_2O_2 , tal como demonstra-se em um estudo de degradação de azo-corantes (PERALTA-ZAMORA, 1999; GOI; TRAPIDO, 2002; LAAT et al., 1999).



2.6.2 Processos Fenton e foto-Fenton

Outro processo de geração do radical hidroxila de elevada eficiência é através da reação de Fenton, descrita pela primeira vez em 1894, a qual é realizada pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido (equação 2.5).

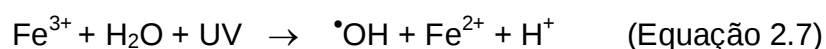


Na ausência de substrato, o radical hidroxila pode oxidar uma segunda molécula de íon ferroso (equação 2.6).



O processo tem permitido a eficiente degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, dentre os que destacam substratos característicos dos efluentes

da indústria papelreira e têxtil (HELMY; EL RAFIE; GHALY, 2003; BRILLAS; CALPE; CABOT, 2003; SCHRANK et al., 2005). Recentemente, importantes melhoras na eficiência do processo têm sido reportadas, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação. O processo Fenton pode ser associado a irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), sendo denominado sistema foto-Fenton (Equação 2.7). Neste processo, há regeneração da espécie Fe^{2+} , fechando-se o ciclo catalítico com produção de dois equivalentes de radical hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente (RODRIGUEZ et al., 2002; CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001; KURT; AVSAR; GONULLY, 2006; LOPEZ et al., 2005; MALIK; SAHA, 2003).



Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de H_2O_2 requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema Fenton pode se processar com radiação da ordem de 410 nm.

A natureza homogênea do processo e a possibilidade de desenvolver sistemas assistidos por radiação visível, conferem ao sistema foto-Fenton uma elevada potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento (SOUZA et al., 2006).

Importantes parâmetros a se considerar para o processo Fenton são a relação Ferro/H₂O₂ e o pH. Gogate et al. (2004) relataram que para muitos sistemas o pH ideal para o processo Fenton está entre 3 e 4, e a melhor razão Fe²⁺:H₂O₂ é de 1:5 (m/m). São relatados bons resultados de tratamento com efluentes industriais como, por exemplo, efluentes de uma indústria de tintas a base d'água que foram tratados por processo Fenton, obtendo-se 80 % de redução na DQO inicial de 1.590 mg L⁻¹. Neste estudo foram utilizadas concentração de 40 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 1.110 mg L⁻¹ de H₂O₂, e valores de pH menores que 3 (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004).

2.6.2.1 Fatores que influenciam o processo Fenton

a. Efeito da concentração inicial dos íons ferrosos:

Na ausência de ferro, não há evidência de formação de radicais hidroxila quando, por exemplo, somente H₂O₂ é adicionado a efluentes orgânicos (CHEN; PIGNATELLO, 1997). Quando a concentração de ferro aumenta, as taxas de remoção dos poluentes aumentam até certo ponto, a partir do qual, posteriores incrementos dessa variável tornam-se indiferentes. Em muitos casos, o aumento da concentração de Fe²⁺ pode provocar além do aumento da velocidade de muitas reações, um aumento da conversão final do tratamento, em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Lin e Cho (1997) conseguiram diminuir a DQO de um efluente têxtil apenas aumentando a quantidade de sulfato ferroso empregada, diminuindo gastos excessivos com peróxido de hidrogênio. A melhoria na remoção da matéria orgânica com o aumento da concentração de íons ferrosos é atribuída à

melhoria do processo catalítico dos íons ferro, caracterizada pelo aumento de velocidade das reações de oxidação e redução de tais íons.

Kim, Geissen e Vogelpohl (1997), observaram a existência de uma condição ótima na dosagem inicial de ferro em sistemas irradiados. Elevadas concentrações de Fe^{2+} provocaram o aparecimento de turbidez marrom, que limitou a penetração da irradiação UV e acelerou a recombinação dos radicais hidroxila formados no meio. Esses fenômenos explicariam a redução da performance de sistemas Fenton e foto-Fenton em determinadas condições. Outro fator que pode ser responsável pela diminuição da reatividade de sistemas com altas concentrações de ferro é a formação de hidróxidos de ferro precipitados, em valores de pH superiores a 3.

b. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Geralmente, as taxas de oxidação são melhoradas quando se aumenta o teor de peróxido de hidrogênio. Em sistemas irradiados, a degradação em termos de DQO é mais elevada do que teoricamente seria esperado quando se utiliza H_2O_2 até 50 % do valor estequiométrico (H_2O_2 :DQO). Isto poderia ser explicado pelo efeito dos íons ferro, pela fotólise dos hidroxí-complexos de ferro, pela ação direta da irradiação UV sobre os poluentes orgânicos, pelo aumento das taxas de geração de íons Fe^{3+} (responsáveis pelo processo fotoquímico) e de radicais hidroxila (FENTON'S REAGENT, 2007).

Um outro aspecto que merece ser abordado diz respeito à taxa de adição do peróxido de hidrogênio. 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.

c. O efeito do íon ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+})

Em muitas aplicações, não há grandes diferenças ao se usar sais de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , em virtude da elevada rapidez com que se forma o ciclo catalítico quando o peróxido de hidrogênio está em abundância (KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006).

Na utilização de sais de Fe^{3+} a redução pelo H_2O_2 é a etapa lenta do processo, prevalecendo durante o início da reação. Na medida em que o Fe^{2+} é formado, iniciam-se as reações de Fenton com formação de hidroquinonas e benzoquinonas. O rápido declínio na concentração de Fe^{2+} , quando todo o ferro está presente nesta forma, deve-se ao seu consumo pelas reações de Fenton, por outro lado, a sua recuperação é atribuída aos intermediários organo-redutores como hidroquinonas.

d. O efeito do pH

O pH é um fator muito importante para a eficiência do processo Fenton. Em muitos casos, pH 3 tem se mostrado como sendo o valor ótimo de operação (ALEBOYEH; MOUSSA, 2003). Uma das justificativas para esse comportamento é a diminuição do potencial de oxidação dos radicais hidroxila em pH básico. Em pH superior a 3 ainda poderá haver formação de hidróxidos de ferro, tornando indisponíveis íons ferro para o sistema Fenton, prejudicando as taxas de reação bem como gerando turbidez, que reduz a penetração de irradiação ultravioleta. Obviamente, em sistemas sem irradiação UV, a formação desses complexos também é indesejável, reforçando a necessidade de operação em pH ácido. Yonar, Kestioglu e Azbar (2006) também relataram que em faixas muito ácidas ($\text{pH} < 2$), o sistema também perde eficiência devido a instabilidade do H_2O_2 . Desta maneira, a melhor faixa de pH deve ser encontrada através de ensaios experimentais.

e. O efeito da temperatura

O aumento da temperatura pode acelerar a remoção de matéria orgânica, contudo aplicações práticas apenas são viáveis quando o efluente a ser tratado se encontra aquecido; nestes casos, o uso de temperaturas acima da ambiente pode trazer benefícios operacionais. Quando se aumenta a temperatura, diminui-se o tempo gasto para se obter uma dada remoção de matéria orgânica, visto que as reações redox do sistema Fenton são sensíveis a esta variável (GOGATE; PANDIT, 2004). Em muitas aplicações práticas, as faixas de temperatura situam-se entre 20 e 50 °C.

Como ocorre um aumento da decomposição de peróxido de hidrogênio com o aumento da temperatura, é necessário experimentalmente encontrar-se um valor ótimo. Efeitos de aumento da temperatura podem ser notados no decorrer do processo, quando se faz necessária a aplicação de altas concentrações de peróxido ou quando se usa irradiação ultravioleta.

À medida que as reações de Fenton se processam, a temperatura aumenta, acelerando as reações de oxidação ou, por outro lado, diminuindo a eficiência do processo em virtude da decomposição do peróxido. Os efeitos provocados pela aplicação da irradiação UV devem ser contornados no próprio projeto de reatores, prevendo-se sistemas de resfriamento ou recirculação.

2.6.3 Ozonização

O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares.

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o H_2O_2 ($E^0 = 1,78 \text{ V}$). Muitos compostos reagem lentamente com o ozônio molecular, porém, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), com potencial de oxidação conhecidamente mais elevado, podendo então ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes.

Devido à instabilidade do ozônio, aproximadamente 3 s na fase gasosa, o que impede a armazenagem, torna-se necessária sua geração *in situ* (MAHMOUD; FREIRE, 2007; KUNZ, 1999). Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga por efeito corona, sendo atualmente o mais utilizado em ozonizadores disponíveis comercialmente. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), como mostrado no esquema da Figura 2.3. Isto causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de espécies radicalares de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema (KUNZ, 1999).

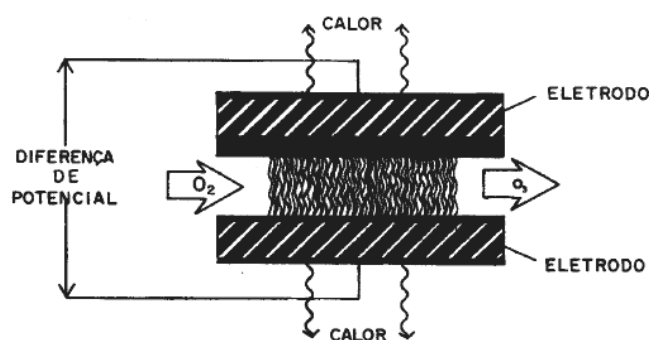


Figura 2.3 – Geração de ozônio por efeito corona (KUNZ, 1999).

Devido a esse grande poder oxidante, o ozônio tem sido muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Trata-se de um agente que possui dois tipos de mecanismo de reação: reação direta, por cicloadição ou adição eletrofílica, e reação indireta, envolvendo o radical hidroxila, formado pela sua decomposição em meio alcalino (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

A reação indireta apresenta maior eficiência, pois o potencial de oxidação do radical hidroxila é superior ao do ozônio molecular, podendo assim produzir oxidação de forma mais energética. Desta forma, o emprego do ozônio através da via indireta tem despertado bastante interesse (GOGATE; PANDIT, 2004).

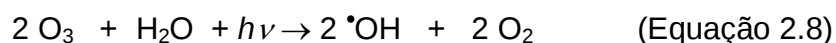
Estudos relatam que baixos valores de pH são recomendados para a oxidação direta do ozônio, sendo que a oxidação indireta, através da formação do radical $\bullet\text{OH}$ é favorecida em condições básicas (CHU; CHAN; KWAN, 2004). A temperatura também pode ser um fator importante na ozonização, sendo este efeito resultante de dois fatores simultâneos, o aumento na taxa constante da reação e a variação da solubilidade do ozônio com a temperatura (GOGATE; PANDIT, 2004). Devido a um aumento na temperatura, a solubilidade do ozônio diminui e por isso reduz a quantidade de ozônio disponível para a reação, o que leva a uma diminuição da degradação. Entretanto, Wu, Rudy e Spark (2000) e Wang, Liao e Wu (2001) relataram um aumento da degradação de azo corantes com o aumento da temperatura do meio reacional.

Além da ozonização através de ozônio molecular ou radical hidroxila, outras possibilidades de aplicação do ozônio na remediação de efluentes estão disponíveis na literatura. Ozônio combinado com luz ultravioleta, com peróxido de hidrogênio, com Fenton, ou uma combinação destes processos apresentam resultados efetivos na remediação de alguns efluentes industriais.

2.6.3.1 Sistema O₃/UV

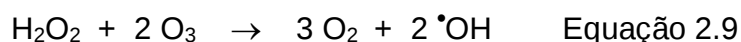
O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante na medida em que coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (OELLER; DEMEL; WEINBERGER, 1997).

O radical hidroxila é gerado a partir da irradiação UV sobre o ozônio, na presença de água (Equação 2.8). Outras espécies oxidantes também são geradas, as quais podem conduzir à oxidação de substratos orgânicos através de ataque indireto.



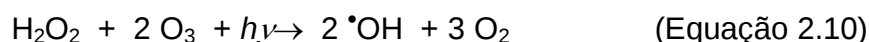
2.6.3.2 Sistema O₃/H₂O₂

No processo em que se utilizam ozônio combinado com peróxido de hidrogênio (Equação 2.9), as reações iniciam-se com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Numa segunda etapa, o íon hidroperóxido reage com ozônio para produzir O₃⁻ e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila, e a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico.



2.6.3.3 Sistema O₃/ H₂O₂/UV

Este é um método muito eficiente, que pode levar a completa mineralização de muitos poluentes em tempo relativamente curto. É considerado o método mais efetivo para tratamento de efluentes altamente poluentes (WU; RUDY; SPARK, 2000; CARR,; BAIRD, 2000; TEZCANLI-GUYER; INCE, 2004; ANDREOZZI et al., 2003). As reações representativas para a geração do radical hidroxila podem ser resumidas nas equações 2.10 e 2.11.



2.6.3.4 Ozonização catalítica

A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. A presença de íons metálicos aumenta a formação de radical hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes. Os íons metálicos mais utilizados na ozonização catalítica são Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, sendo que o Mn²⁺ apresenta resultados mais significativos (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS – MÉTODO DE TAGUCHI

Técnicas de planejamento de experimentos vêm sendo utilizadas como uma ferramenta para verificar o funcionamento de sistemas ou processos produtivos, permitindo melhorias destes, como a redução na variabilidade e conformidade próximas do resultado desejado, além de redução no tempo de processo e, conseqüentemente, dos custos operacionais (BARROS; BRUNS; SCARMINIO, 1995).

O método de Taguchi é uma aplicação sistemática de planejamento de experimentos. Esta técnica de Genichi Taguchi, que foi projetada especificamente para aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós-guerra, em conjunto com a análise de variância (ANOVA), tem sido extremamente bem sucedida. Originalmente aplicado no campo da engenharia, pode ser utilizado para otimizar qualquer processo complexo (PHADKE, 1989; RAJ; QUEN, 2005).

É um método relativamente simples de ser executado e reduz extremamente o número de experimentos necessários, se comparado com as técnicas convencionalmente utilizadas. O delineamento de experimentos é realizado usando arranjos ortogonais. Na análise dos resultados utiliza-se a técnica de ANOVA, que pode ser encontrada na maioria dos softwares atuais de estatística.

3 OBJETIVOS

Geral:

O principal objetivo deste trabalho é verificar a potencialidade dos processos oxidativos avançados em fase homogênea, para a degradação do efluente proveniente da indústria de tintas.

Específicos:

Selecionar os fatores mais significativos para a degradação do efluente resina poliéster por processos oxidativos avançados, utilizando o método de Taguchi em uma matriz L_{16} como ferramenta estatística.

Otimizar as condições dos fatores selecionados através de planejamentos fatoriais com superfície de resposta, a fim de encontrar as melhores condições para o processo de tratamento do efluente.

Avaliar a cinética de degradação do efluente resina poliéster nas condições experimentais otimizadas através de planejamentos fatoriais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP).

4.1 EFLUENTE RESINA POLIÉSTER

No presente trabalho estudou-se a tratabilidade do efluente denominado “resina poliéster”, gerado no processo de fabricação de resinas poliésteres, as quais são utilizadas na fabricação de tintas. O efluente foi cedido pela empresa de Tintas TECHNO, situada na cidade de Guaratinguetá, estado de São Paulo. O efluente foi armazenado em recipientes plásticos em geladeira a temperatura de aproximadamente 10 °C.

4.2 PROCESSO DE TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O processo de tratamento foi realizado em reator fotoquímico convencional de bancada. A temperatura do meio reacional foi controlada através de banho termostático e o ozônio foi inserido na solução por meio de dispersor de ar. O sistema permitiu a retirada de alíquotas para análises em tempos convenientes. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com planejamentos fatoriais descritos a seguir.

4.2.1 Reator fotoquímico convencional

Os estudos de degradação do efluente foram realizados em um reator fotoquímico convencional de bancada com capacidade de 400 mL, equipado com sistema de controle de temperatura e agitação magnética, como mostrado na

Figura 4.1. A irradiação ultravioleta foi gerada por uma lâmpada à vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo.

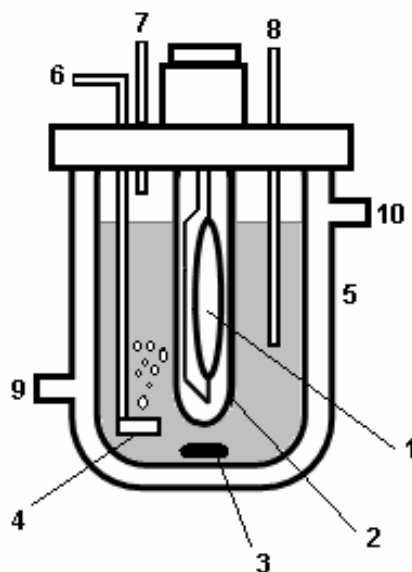


Figura 4.1 – Representação esquemática do reator fotoquímico convencional (1. lâmpada a vapor de mercúrio; 2. bulbo de quartzo; 3. barra magnética; 4. dispersor de O_3 ; 5. camisa de refrigeração; 6. entrada de O_3 ; 7. saída de gases; 8. retirada de amostra; 9. entrada de água; 10. saída de água).

4.2.2 Ozonizador

O ozônio foi gerado pela conversão de O_2 em O_3 através do equipamento Gerador de Ozônio MV 01, pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 220 V, potência requerida de 60 W, pressão de trabalho abaixo de 2 bar.

4.2.3 Seleção dos fatores mais relevantes dos POAs para o tratamento do efluente resina poliéster

Para a otimização dos parâmetros avaliados, foi realizado um planejamento utilizando-se o método estatístico de TAGUCHI, em que a variável resposta foi a demanda química de oxigênio (DQO), como forma de verificação da eficiência de degradação do efluente.

As variáveis estudadas no planejamento inicial foram pH, temperatura, concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 , presença de irradiação UV, concentração de ozônio e agitação. Os níveis referentes a cada fator foram selecionados de acordo com estudo preliminar (Apêndice A.1) e ainda, conforme dados disponíveis na literatura (ALMEIDA, 2003; MERIÇ et al., 1999). A Tabela 4.1 apresenta os níveis de concentração utilizados para cada variável no tratamento do efluente, sendo que o número 1 representa o nível baixo e o número 2 representa o nível alto. Utilizou-se um planejamento fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} , conforme mostrado na Tabela 4.2.

Para investigar a influência das variáveis utilizando o arranjo ortogonal L_{16} foram realizados 16 experimentos, sendo este número baseado no número de graus de liberdade. É possível observar no gráfico linear (Figura 4.2) que neste arranjo ortogonal existem sete fatores (pontos 1, 2, 4, 8, 10, 12 e 15) e 8 interações (linhas 3, 5, 6, 7, 9, 11, 13 e 14), sendo que a distribuição dos fatores no gráfico linear é feita de maneira a obter as interações que poderiam se mostrar mais significantes (PADKE, 1989).

Tabela 4.1 – Fatores de controle e níveis para o tratamento do efluente resina poliéster.

Variáveis de Controle	Níveis	
	1	2
A – pH	3	5
B – Temperatura (°C)	25	35
C – Concentração de Fe^{2+} (g L^{-1})	0,6	1,2
D – Concentração de H_2O_2 (g L^{-1})	14	28
E – Ozônio g h^{-1}	0,1	0,21
F – Agitação (rpm)	70	150
G – Irradiação UV	ausência	presença

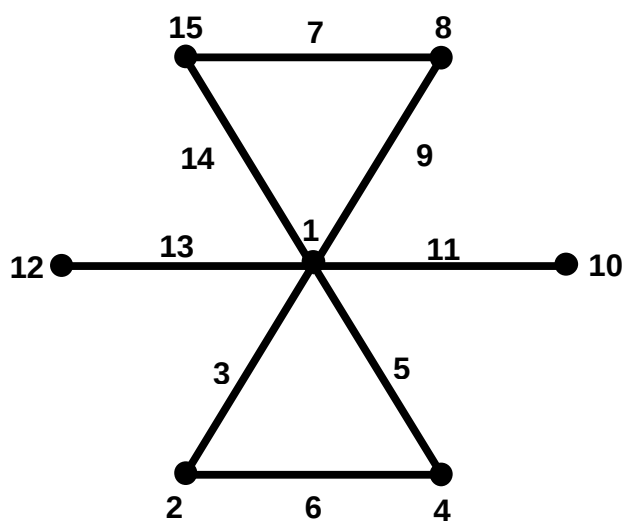
**Figura 4.2** – Gráfico linear Taguchi L₁₆.

Tabela 4.2 – Fatores e Interações codificados do arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} .

EXP.	A 1	C 2	AC 3	D 4	AD 5	CD 6	EG 7	E 8	AE 9	F 10	AF 11	B 12	AB 13	AG 14	G 15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

A – pH; B - Temperatura; C - Concentração de Fe^{2+} ; D - Concentração de H_2O_2 ; E – Ozônio; F – Agitação; G – Irradiação UV.

4.2.4 Otimização dos processos oxidativos avançados através de planejamento 2² com ponto central

Os efeitos das concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ foram avaliados inicialmente através de planejamento fatorial 2² com ponto central conforme matriz mostrada na Tabela 4.3. Os níveis dos valores codificados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Planejamento fatorial do tipo 2², com triplicata no ponto central, para a avaliação dos efeitos da concentração de Fe²⁺ e H₂O₂ na degradação do efluente resina poliéster.

Ensaio	Variáveis	
	Fe ²⁺	H ₂ O ₂
1	+1	+1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	-1	-1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Tabela 4.4 – Níveis de concentração dos fatores estudados no planejamento fatorial 2² com ponto central.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	0,6	1,2	1,8
H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	14	28	42

4.2.5 Otimização dos processos oxidativos avançados através de planejamento 2^2 com face centrada

Em função dos resultados obtidos no planejamento 2^2 com ponto central foi realizado o planejamento 2^2 com face centrada, a fim de encontrar as melhores condições experimentais para o tratamento do efluente resina poliéster. O planejamento foi realizado conforme matriz mostrada na Tabela 4.5, os níveis e os valores reais das variáveis estudadas estão mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.5 – Planejamento fatorial do tipo 2^2 com face centrada, para a avaliação dos efeitos da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação do efluente resina poliéster.

Ensaio	Fe^{2+}	H_2O_2
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1	0
6	+1	0
7	0	-1
8	0	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela 4.6 – Níveis de concentração dos fatores estudados no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Fe^{2+} (g L ⁻¹)	1,2	1,8	2,4
H_2O_2 (g L ⁻¹)	28	42	56

4.2.6 Estudo cinético de degradação do efluente resina poliéster nas condições otimizadas

Para avaliar a cinética de degradação do efluente resina poliéster foram realizados ensaios nas condições otimizadas de tratamento. Os experimentos foram realizados de maneira semelhante aos experimentos de otimização, em reator fotoquímico convencional, contendo 350 mL de efluente. Em todos os experimentos houve o controle da temperatura e agitação, também de acordo com as condições otimizadas. Os experimentos foram realizados até um período de três horas, em que foram retiradas alíquotas para determinações analíticas ao final de cada experimento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO DOS EXPERIMENTOS

4.3.1 Determinação de cor

A cor foi medida de acordo com o método padrão (APHA, 1998). Na determinação o efluente foi previamente centrifugado por 15 min a 3500 rpm e o pH ajustado para 7,6 com tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. A absorbância da solução no espectro visível foi determinada em comprimento de onda de 465 nm.

Os valores de absorbância serão transformados em unidade de cor (UC) de acordo com a equação:

$$UC = 500 A_2/A_1$$

Onde A_1 é a absorbância de uma solução padrão de platina-cobalto de 500 UC ($A_{465} = 0,132$), e A_2 é a absorbância do efluente, medida a 465 nm.

4.3.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão, fundamentada no sistema de refluxo fechado, seguido de determinação espectrofotométrica. Esta análise baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, a temperatura elevada e controlada, e, em meio ácido contendo catalisador.

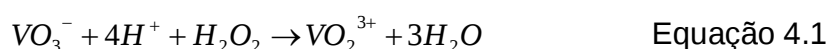
Em tubos de ensaio com tampas de rosca de 15 mL de volume foram adicionados 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalítica. A solução digestora é preparada adicionando-se 16,33 g de dicromato de potássio, 16,5 g de sulfato de mercúrio II, a um volume final de 1 L de água destilada. A solução catalítica é preparada adicionando-se 2,75 g de sulfato de prata para 1 L de H_2SO_4 concentrado. Os tubos de ensaio assim preparados foram submetidos a uma temperatura 150 °C durante duas horas e, após o resfriamento, a absorbância da solução foi medida em comprimento de onda de 600 nm. A concentração da demanda de O_2 da amostra, em mg L^{-1} , foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração, utilizando-se biftalato de potássio como padrão primário (APHA, 1998).

4.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5)

Este método consiste na degradação biológica de uma amostra, onde a mesma, após diluição específica, juntamente com água aerada contendo nutrientes, é inoculada com microrganismos em frascos apropriados e incubada por 5 dias a 20 °C (APHA, 1998).

4.3.4 Peróxido de hidrogênio residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados através de metodologia espectrofotométrica, fundamentada na reação com metavanadato de amônio, adaptada de Oliveira et al. (2001). Este método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 4.1), levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio:



A determinação foi realizada adicionando-se 1,0 mL de amostra a 2,0 mL de solução de vanadato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a absorbância desta solução medida em comprimento de onda de 446 nm.

4.3.5. Determinação de sólidos totais

O teor de sólidos no efluente foi determinado através de metodologia padrão (APHA, 1998), o qual consistiu na pesagem da massa resultante da evaporação do efluente em estufa, a temperatura de aproximadamente 100°C .

4.3.6 Determinação da concentração de cinzas na massa de sólidos totais do efluente

O teor de cinzas na massa de sólidos totais do efluente foi determinado conforme metodologia padrão (APHA, 1998). A amostra obtida conforme procedimento descrito no item 4.3.5 foi acondicionada em um cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Em seguida, o material foi calcinado inicialmente a 300°C por 1 h e depois por

mais 2 h a 600°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada.

4.3.7 Determinação de turbidez

A determinação de turbidez foi realizada em turbidímetro modelo TB 1000, com lâmpada de tungstênio, detector fotovoltaico de silício, faixa de trabalho de 0 a 1000 NTU, precisão de 2 %.

4.3.8 Quantificação de ozônio

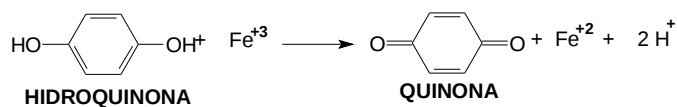
A quantificação de ozônio foi realizada através de iodometria (APHA, 1998). Uma corrente de ozônio foi passada por dois frascos lavadores contendo uma solução de iodeto de potássio e, então, quantificada por titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio em meio ácido (Apêndice A3).

4.3.9 Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+}

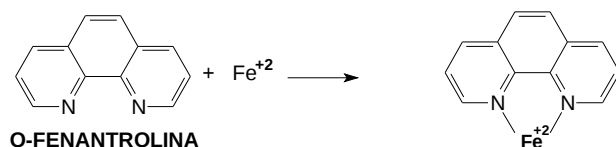
Foram realizadas determinações das espécies férricas e ferrosas das cinéticas de Fenton e foto-Fenton por espectrofotometria UV-Vis, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina (WU et al., 2000; RODRIGUES, 2005). Este procedimento consistiu na redução do ferro com hidroquinona (Equação 4.2) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (Equação 4.3), formando um composto intensamente colorido, o qual foi medido na região de 510 nm.

Para as determinações de Fe^{2+} isoladamente, não foi adicionado hidroquinona à amostra. Porém, para determinar a concentração de Fe^{3+} , subtraiu-se a concentração de Fe^{2+} encontrada da concentração de ferro total. A concentração destas espécies foi

obtida pela interpolação de uma curva de calibração preparada a partir de padrões de sulfato ferroso amoniacal.



Equação 4.2



Equação 4.3

4.3.10 Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas do efluente resina poliéster foram realizadas em um cromatógrafo líquido HP (modelo 1100), equipado com detector de UV/Vis, injetor eletrônico e degaseador. Em todas as análises foi utilizada uma coluna Waters Nova-Pack C-18 (3,9 x 150 mm), sendo o eluente uma solução de acetonitrila/água deionizada 50:50 % v/v.

Os parâmetros de operação do cromatógrafo foram: temperatura ambiente, vazão da fase móvel de 0,5 mL min⁻¹, comprimento de onda 200 nm, volume de injeção 20 µL, tempo de corrida de cinco minutos.

4.3.11 Espectros de UV/visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (faixa espectral de 190 a 800 nm), foram obtidos em espectrofotômetro UV/visível U2000 HITACHI, utilizando

cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Água destilada foi utilizada como referência.

4.3.12 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador TOC Shimadzu 5000A com amostrador automático ASI 5000A. A amostra do efluente foi injetada e conduzida a um forno de alta temperatura (680 °C) com catalisador de platina, sob atmosfera contendo O₂. Toda matéria orgânica é oxidada a CO₂, determinado por um sensor de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do sinal do pico de dióxido de carbono é convertida para concentração de TC (carbono total) usando curva de calibração pré-preparada. A calibração do equipamento é feita usando soluções padronizadas de biftalato de potássio (COT) e de carbonato+bicarbonato (carbono inorgânico). O desvio obtido na calibração em relação às concentrações nominais das soluções de calibração é inferior a 1 %.

4.3.13 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, em um aparelho MICRONAL modelo B474, com correção de temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente resina poliéster foi realizada segundo os aspectos físico-químicos mais relevantes, como pH, cor, DQO, DBO, COT, turbidez, sólidos totais e cinzas, os quais estão apresentados na Tabela 5.1. Este efluente apresentou uma DQO de 197 g L^{-1} , indicando a existência de uma elevada carga orgânica. A relação DBO/DQO do efluente indicou que este possui uma baixa razão de degradabilidade (0,279), o que demonstra que o efluente é pouco biodegradável (MORAIS, 2005). As análises de cor e turbidez demonstram que o efluente não possui coloração.

O efluente resina poliéster possui baixa concentração de sólidos totais; desta maneira na análise de cinzas (600°C), não foram detectados sólidos inorgânicos, resultados estes que podem ser explicados pela origem do efluente, o qual é obtido pela condensação dos vapores oriundos do processo de polimerização das resinas. A análise de carbono orgânico total e carbono inorgânico comprovam a existência de elevada carga orgânica no efluente, em que também é possível observar a inexistência de compostos inorgânicos.

Tabela 5.1 – Resultados das análises de pH, cor, DQO, DBO₅, COT, CI, turbidez, cinzas e sólidos totais do efluente resina poliéster.

Parâmetros	Efluente Resina Poliéster
pH	3,7
Cor (UC)	27
DQO (g L ⁻¹)	197
DBO ₅ (g L ⁻¹)	55
DBO/DQO	0,279
COT (g L ⁻¹)	54,4
CI (g L ⁻¹)	0
Turbidez (NTU)	1,3
Sólidos Totais (g L ⁻¹)	1,5
Cinzas (%)	0

Os espectros de varredura UV/Vis (190-400 nm), obtidos do efluente in natura, demonstraram que a região de máxima absorção do efluente está em 210 nm (Figura 5.1). O efluente resina poliéster não apresentou absorção na região do visível, o que pode ser confirmado pela ausência de coloração e turbidez. A forte absorbância na região do ultravioleta pode ser atribuída a presença de compostos orgânicos presentes no efluente, como monômeros residuais.

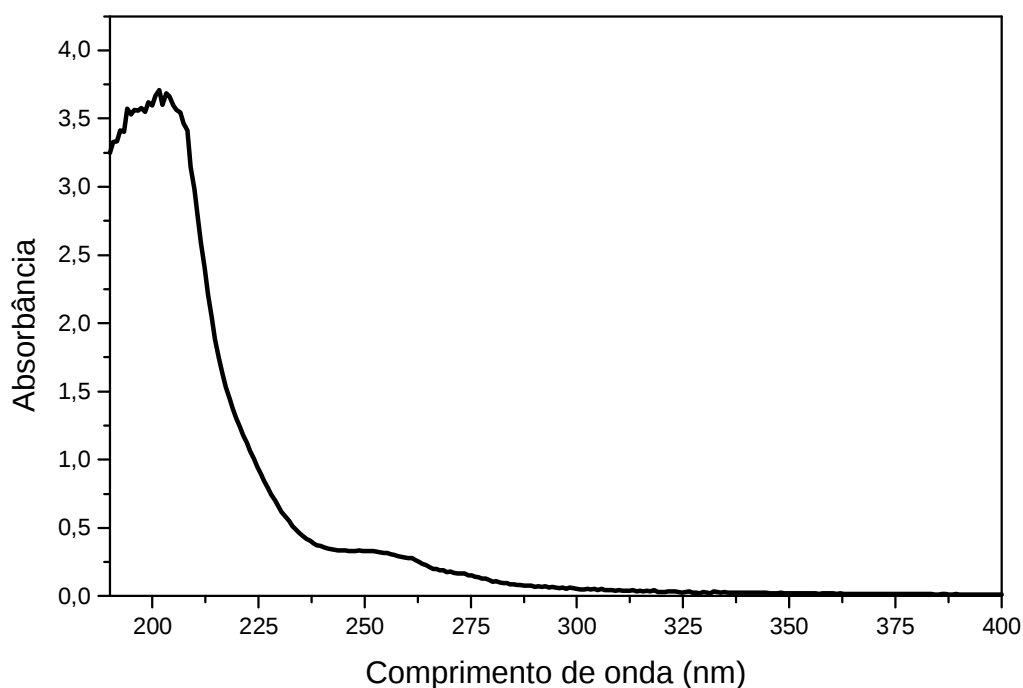


Figura 5.1 – Espectro UV/visível do efluente resina poliéster in natura.

Análises de cromatografia líquida do efluente foram realizadas em condições descritas no item 4.3.9. Devido à alta absorbância do efluente na região próxima a 200 nm, este foi o comprimento de onda escolhido para a obtenção dos cromatogramas. Na Figura 5.2 podemos observar o cromatograma do efluente in natura, o qual apresentou dois picos nos tempos de retenção de 2,5 e 4,0 minutos.

Foram realizadas análises de cromatografia líquida de alguns compostos padrões utilizados para a fabricação das resinas poliésteres, os quais estão demonstrados no Apêndice A4. Os cromatogramas obtidos do efluente resina poliéster, nas condições utilizadas neste trabalho, apresentaram tempos de retenção

correspondentes aos reagentes utilizados na fabricação das resinas. Entretanto, os tempos de retenção dos padrões foram muito próximos, o que impossibilitou diferenciá-los, e, portanto, compará-los com o efluente visando uma identificação dos compostos. Desta maneira, a contribuição da análise cromatográfica do efluente foi relativa à redução da área total do cromatogramas resultantes da análise das amostras obtidas nos diferentes tempos de tratamento do efluente resina poliéster.

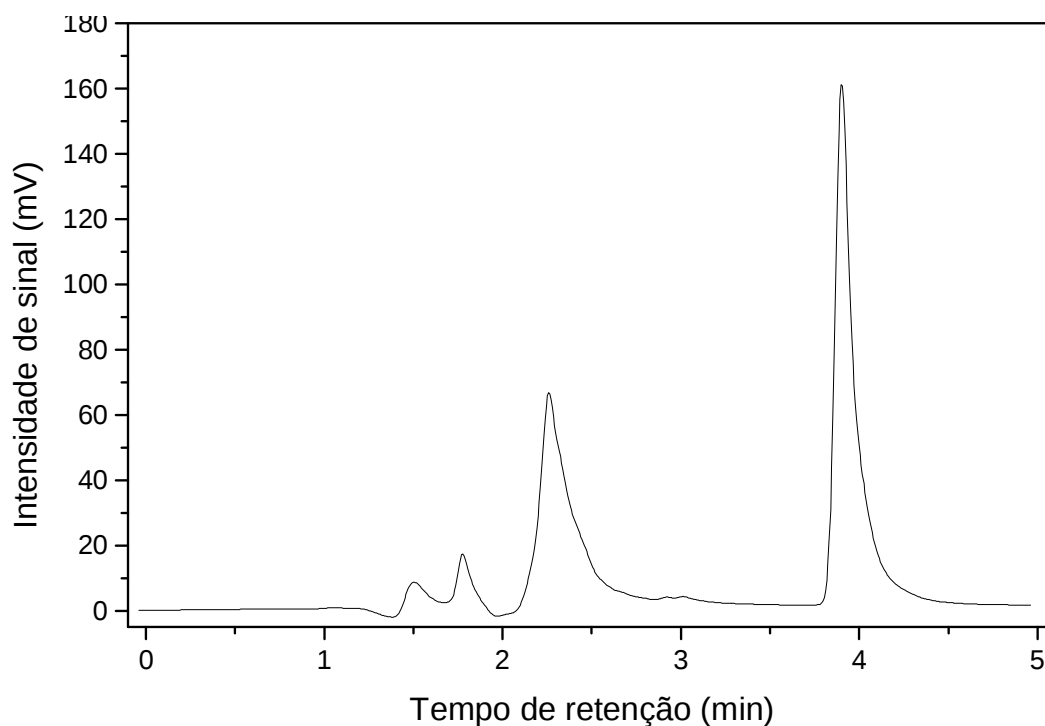


Figura 5.2 – Cromatograma do efluente resina poliéster in natura.

5.2 SELEÇÃO DE FATORES SIGNIFICATIVOS NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE RESINA POLIÉSTER POR POAs

A seleção de fatores que influenciam na degradação do efluente resina poliéster por processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton e estes processos combinados com ozonização) foi realizada através do método estatístico de Taguchi. Este planejamento consistiu na realização de 16 experimentos em que sete variáveis foram estudadas em dois níveis (1 e 2). Os fatores estudados foram pH, temperatura, concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 , concentração de ozônio, agitação e irradiação UV, sendo a variável resposta avaliada a redução de DQO (%). As concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} foram definidas de acordo com estudo preliminar (Apêndice A.1) e conforme dados da literatura (ALMEIDA, 2003; MERIÇ et al., 1999). Os fatores e interações do planejamento Taguchi, bem como a variável resposta de cada condição experimental estão mostrados na Tabela 5.1.

Todos os experimentos foram realizados em reator batelada de vidro, contendo 350 mL de efluente. O tempo de reação dos experimentos foi de duas horas, sendo que alíquotas para determinações analíticas foram retiradas durante os experimentos.

Tabela 5.2 – Fatores e interações do Arranjo Ortogonal de Taguchi L_{16} e variável resposta Redução de DQO (%).

Exp	A	C	AC	D	AD	CD	EG	E	AE	F	AF	B	AB	AG	G	%Red.	%Red.	%Red.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	DQO 1	DQO 2	Média
	pH	Fe ²⁺	pH/ Fe ²⁺	H ₂ O ₂	pH/ H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	O ₃ / UV	O ₃	pH/ O ₃	Agit.	pH/ Agit.	Temp.	pH/ Temp.	pH/ UV	UV			
1	3	0,6	1	14	1	1	1	0,10	1	70	1	25	1	1	ausência	6,24	6,45	6,34
2	3	0,6	1	14	1	1	1	0,21	2	150	2	35	2	2	presença	24,10	24,62	24,36
3	3	0,6	1	28	2	2	2	0,10	1	70	1	35	2	2	presença	27,72	28,26	27,99
4	3	0,6	1	28	2	2	2	0,21	2	150	2	25	1	1	ausência	9,38	14,95	12,16
5	3	1,2	2	14	1	2	2	0,10	1	150	2	25	1	2	presença	20,14	18,90	19,52
6	3	1,2	2	14	1	2	2	0,21	2	70	1	35	2	1	ausência	17,12	19,07	18,10
7	3	1,2	2	28	2	1	1	0,10	1	150	2	35	2	1	ausência	16,87	17,40	17,13
8	3	1,2	2	28	2	1	1	0,21	2	70	1	25	1	2	presença	32,60	34,00	33,30
9	5	0,6	2	14	2	1	2	0,10	2	70	2	25	2	1	presença	13,93	12,01	12,97
10	5	0,6	2	14	2	1	2	0,21	1	150	1	35	1	2	ausência	7,82	7,15	7,49
11	5	0,6	2	28	1	2	1	0,10	2	70	2	35	1	2	ausência	13,15	7,40	10,28
12	5	0,6	2	28	1	2	1	0,21	1	150	1	25	2	1	presença	26,10	21,79	23,95
13	5	1,2	1	14	2	2	1	0,10	2	150	1	25	2	2	ausência	10,37	10,55	10,46
14	5	1,2	1	14	2	2	1	0,21	1	70	2	35	1	1	presença	29,37	19,43	24,40
15	5	1,2	1	28	1	1	2	0,10	2	150	1	35	1	1	presença	34,92	33,26	34,09
16	5	1,2	1	28	1	1	2	0,21	1	70	2	25	2	2	ausência	19,06	13,71	16,39

Concentração de Fe²⁺ e H₂O₂ em: g L⁻¹; Vazão de Ozônio: g h⁻¹; Temperatura: °C; Agitação: rpm

A condição experimental na qual se observou a maior redução de DQO (34%) do efluente resina poliéster foi o experimento 15 (Tabela 5.2), no qual as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 ($1,2 \text{ g L}^{-1}$ e $28,6 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente), estiveram no nível máximo, o que indica uma possível influência positiva da maior concentração destes reagentes sobre a redução de DQO. É importante salientar que este experimento foi realizado ainda na presença de irradiação UV, ausência de ozônio e em pH 5. Uma redução semelhante de DQO (33 %) foi observada no experimento 8, em que as condições experimentais são semelhantes às do experimento 15, exceto para as condições pH e ozônio.

Nos experimentos em que houve a presença de irradiação UV, a redução de DQO esteve acima de 20 %, com exceção do experimento 9, onde houve uma redução de 13 % de DQO, mesmo na presença de irradiação UV. Porém, neste experimento os parâmetros mais relevantes estiveram no nível 1, ou seja, níveis mínimos de concentração de peróxido e Fe^{2+} e pH 5. A média de redução de DQO dos experimentos realizados na ausência de irradiação UV foi de 12 %, cerca de metade do valor médio de redução de DQO obtidos para os experimentos realizados na presença de irradiação UV (redução de 25 %), sugerindo uma grande importância da presença de irradiação UV na degradação do efluente resina poliéster.

As maiores reduções de DQO foram obtidas quando o fator concentração de H_2O_2 esteve no maior nível e em presença de irradiação UV, experimentos 3, 8, 12 e 15, sendo que dentre estes, as maiores reduções de DQO foram observadas para os pontos 8 e 15 (33 % e 34 %, respectivamente), onde a concentração de Fe^{2+} esteve em seu maior nível, mesmo em diferentes condições de pH e ozônio. O pH do sistema é um parâmetro de efeito significativo na degradação de poluentes. Nos sistemas fenton e foto-Fenton muitos trabalhos tem reportado valores de pH iguais a três na maioria dos

casos. Em valores de pH maiores que quatro ocorre um decréscimo na taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio, devido a diminuição de espécies de ferro livre em solução, provavelmente devido a formação de complexos de Fe^{2+} e também a precipitação de hidróxidos de ferro, os quais inibem a regeneração de íons ferrosos. Além disso, o potencial de oxidação do radical hidroxila é diminuído com um aumento de pH. Entretanto, neste estudo a variável pH mostrou ter um baixo efeito no processo de degradação dentro da faixa de pH estudada.

Nas Figuras 5.3 e 5.4 estão apresentados o acompanhamento cinético da redução de DQO e consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios 1 a 16 do planejamento Taguchi. É possível observar que nos ensaios do planejamento praticamente todo o peróxido de hidrogênio foi consumido entre 30 e 60 minutos, havendo um consumo mais rápido nos experimentos realizados na presença de irradiação UV (Figura 5.3). Lopes et al. (2005) relataram que no tratamento de efluentes com processos envolvendo ferro e peróxido de hidrogênio, há uma concorrência entre matéria orgânica e íons ferro pelo consumo dos radicais hidroxila. E com o aumento da concentração de ferro em solução, a disponibilidade de radicais hidroxila para matéria orgânica poderia ser diminuída. Neste planejamento experimental foi demonstrado um favorecimento no processo de degradação na presença de maiores quantidades de peróxido de hidrogênio, o qual demonstrou ser de grande relevância no processo.

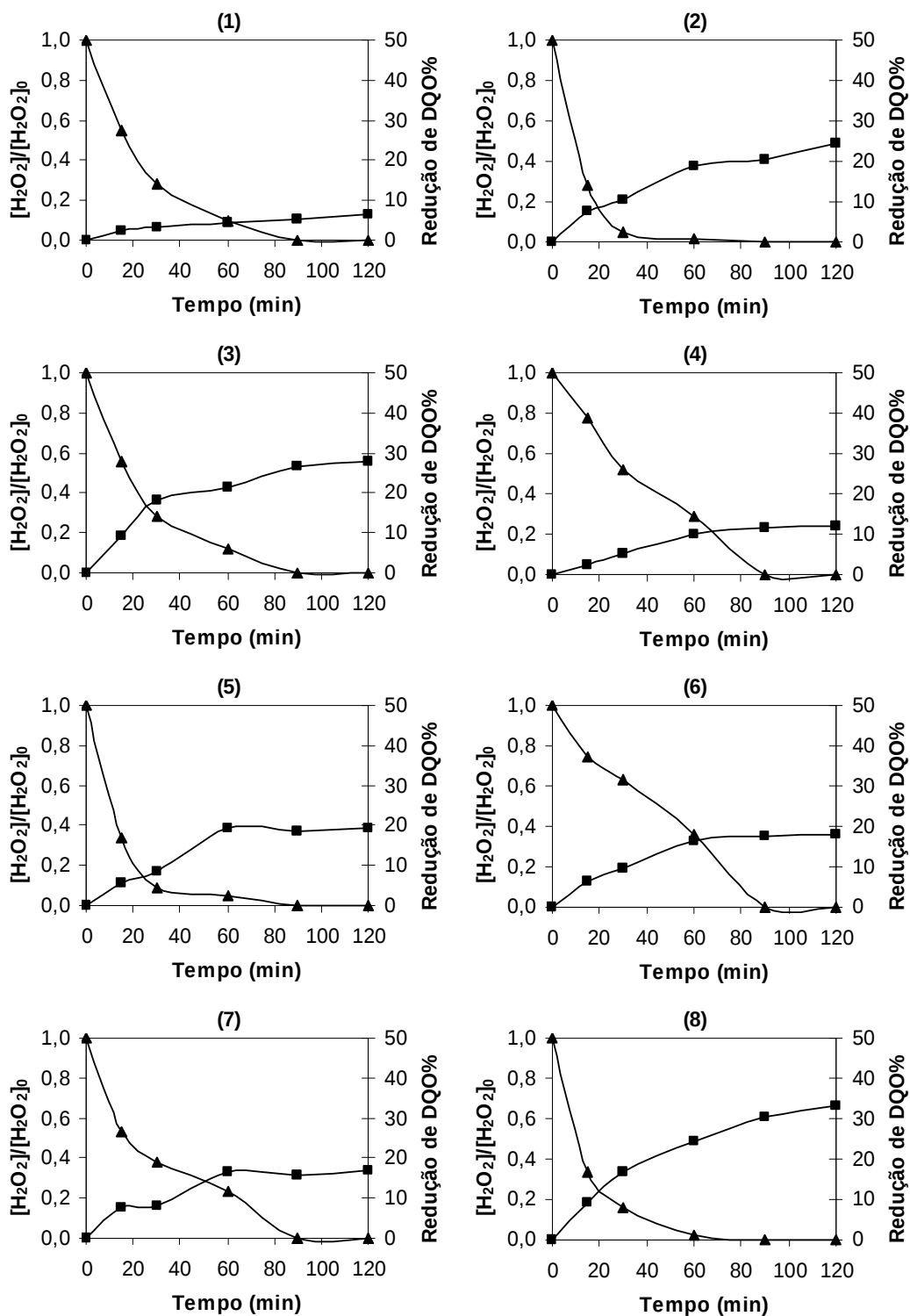


Figura 5.3 – Acompanhamento cinético da redução de DQO (%) (-■-) consumo de peróxido de hidrogênio (-▲-) dos ensaios 1 a 8 do planejamento Taguchi, para a seleção dos fatores significativos na degradação do efluente resina poliéster por POAs.

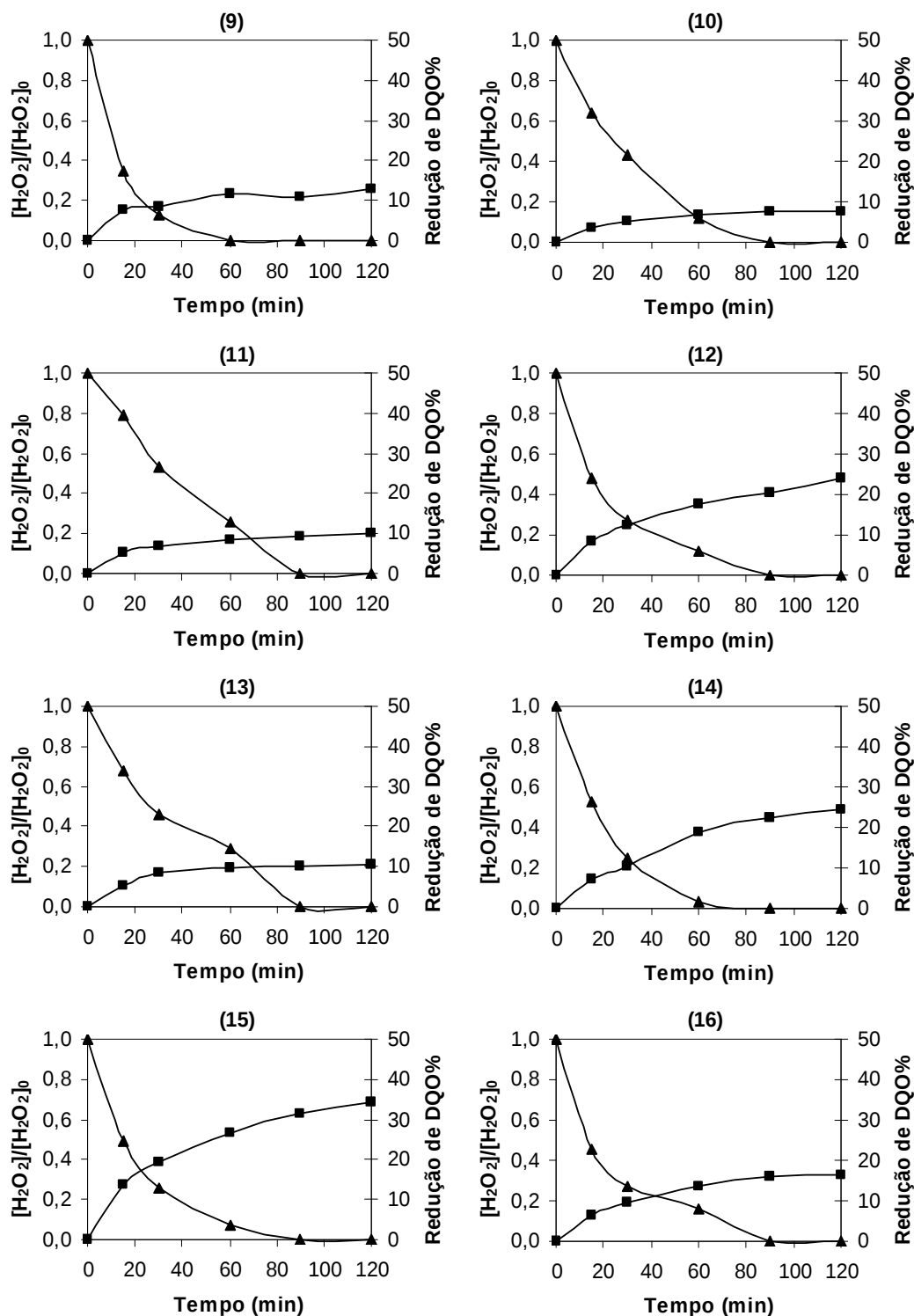


Figura 5.4 – Acompanhamento cinético da redução de DQO (%) (-■-) e consumo de peróxido de hidrogênio (-▲-) dos ensaios 9 a 16 do planejamento Taguchi, para a seleção dos fatores significativos na degradação do efluente resina poliéster por POAs.

A resposta redução de DQO avaliada no planejamento fatorial está mostrada na Figura 5.5 na forma de gráfico de barras. Os valores de redução de DQO foram bastante diferentes nos ensaios do planejamento, o que demonstra que as variáveis estudadas tiveram uma influência relevante sobre a variável resposta DQO. Como pode ser observado no gráfico de barras (Figura 5.5), os ensaios 1 e 10 apresentaram as menores reduções de DQO, abaixo de 8 %. Nestes ensaios as concentrações de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} foram mínimas, sendo os experimentos realizados em ausência de irradiação UV, condições estas contrárias às empregadas nos experimentos 8 e 15 (nível mais elevado de H_2O_2 e Fe^{2+} na presença de irradiação UV), nos quais foram observadas as máximas reduções de DQO. Estes resultados sugerem que possivelmente os fatores concentração de H_2O_2 , Fe^{2+} e irradiação UV foram os fatores de maior relevância, entretanto, os efeitos dos fatores estudados no planejamento podem ser melhores observados em uma análise estatística, como realizado a seguir.

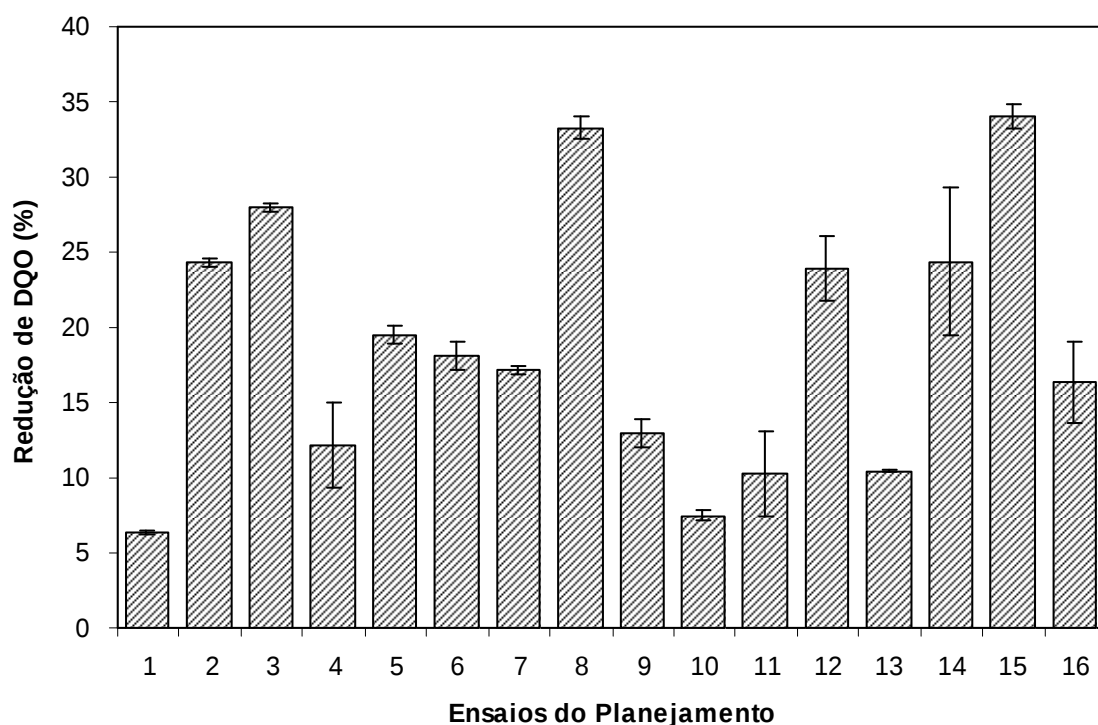


Figura 5.5 – Redução da DQO (%) dos diferentes ensaios do planejamento Taguchi L₁₆ para a degradação do efluente resina poliéster.

A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações sobre a redução de DQO para o tratamento do efluente resina poliéster foi confirmada através da análise de variância dos efeitos (ANOVA), Tabela 5.3.

Através da ANOVA verificou-se que a variável resposta redução de DQO apresentou um coeficiente de correlação (R^2) superior a 94, o que demonstra um bom ajuste. Esta análise sugeriu que, a um nível de confiança de 95 %, os termos significativos para a degradação do efluente resina poliéster (% redução de DQO) foram concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 , ozônio, pH, temperatura e presença de irradiação UV. Dentre estas variáveis, a concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e irradiação UV demonstraram ser as mais significativas no processo de degradação do efluente, sendo

significantes a um nível de 99 % de confiança. O que foi demonstrada pela maior % de contribuição para estas variáveis, 15, 12,8 e 53 % para concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e irradiação UV, respectivamente, apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Análise de variância dos efeitos e interações dos fatores sobre a % de Redução de DQO do planejamento Taguchi.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	P		Contribuição (%)
pH	13,3416	1	13,3416	6,1950	0,024205	*	2,1
Fe^{2+}	94,6594	1	94,6594	43,9539	0,000006	*	15,0
pH/ Fe^{2+}	1,7633	1	1,7633	0,8188	0,378960		0,3
H_2O_2	80,6292	1	80,6292	37,4392	0,000015	*	12,8
pH/ H_2O_2	1,7887	1	1,7887	0,8306	0,375632		0,3
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	1,3661	1	1,3661	0,6343	0,437435		0,2
O_3/UV	0,3172	1	0,3172	0,1473	0,706190		0,1
O_3	20,8645	1	20,8645	9,6882	0,006701	*	3,3
pH/ O_3	4,0830	1	4,0830	1,8959	0,187498		0,6
Agit.	0,2190	1	0,2190	0,1017	0,753909		0,0
pH/Agit.	1,2061	1	1,2061	0,5600	0,465111		0,2
Temp.	24,3201	1	24,3201	11,2927	0,003979	*	3,9
pH/Temp.	16,5279	1	16,5279	7,6745	0,013652		2,6
pH/UV	0,0286	1	0,0286	0,0133	0,909634		0,0
UV	333,7682	1	333,7682	154,9811	0,000000	*	53,0
Resíduo	34,4577	16	2,1536				
Total	629,3408	31					$R^2 = 94,5$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

* valores < 0,05 (Teste P)

No gráfico de sinal/ruído (Figura 5.6) é possível observar os efeitos dos fatores e interações estudados no planejamento Taguchi, onde para cada uma delas o nível 1 está representado na esquerda e o nível 2 na direita. Os efeitos dos fatores sobre a razão sinal/ruído estão mostrados na Figura 5.6.

Similar ao observado na análise de variância, os fatores que demonstraram maior significância foram concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e irradiação UV,

sendo que todas estas variáveis apresentaram maior efeito quando ajustadas no nível alto. Através do gráfico da razão sinal/ruído também é possível observar que os fatores ozônio e temperatura foram melhores para o processo de tratamento quando utilizados no seu maior nível.

Portanto, com base nos fatores mais significativos (concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} e irradiação UV), é possível afirmar que o processo mais adequado ao tratamento do efluente resina poliéster é o processo foto-Fenton, o qual foi estudado mais detalhadamente na etapa de otimização através de um planejamento fatorial 2^2 . Neste estudo de otimização as variáveis estudadas foram concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} na presença de irradiação UV, visto que sua presença foi de importante relevância no processo de degradação do efluente resina poliéster. Os fatores pH, ozônio, temperatura e agitação, apesar de não terem sido significativos foram mantidos no nível de melhor ajuste (pH 3, vazão de ozônio 0,21 g/h, temperatura de 35 °C e agitação de 150 rpm).

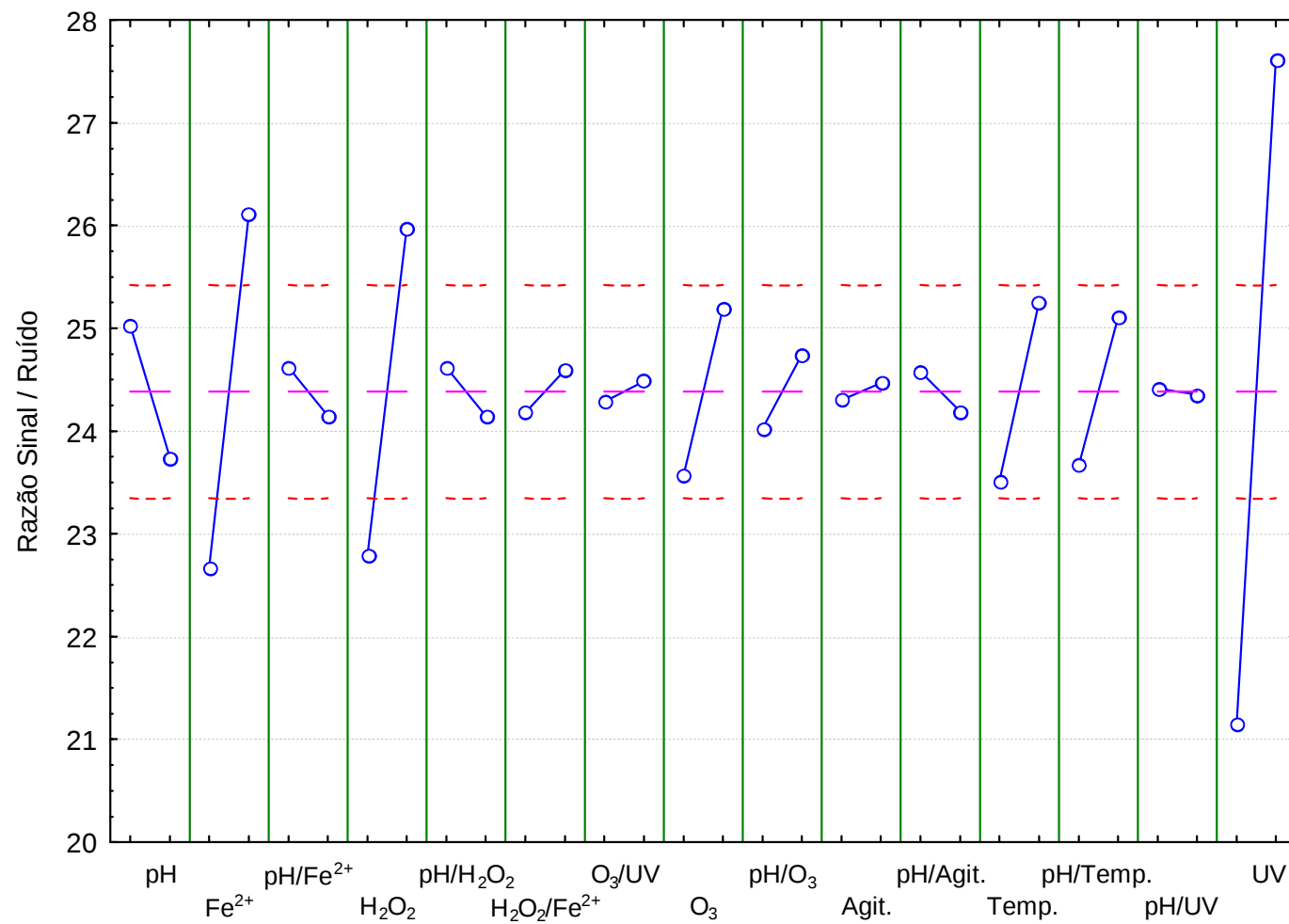


Figura 5.6 – Gráfico dos efeitos das variáveis e interações estudadas no planejamento Taguchi.

5.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR OZÔNIO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL

Nesta etapa os parâmetros selecionados no planejamento Taguchi, concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 , foram otimizados através de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, tendo como variável resposta a redução de DQO (%). Todos os ensaios foram realizados na presença de irradiação UV, pois este parâmetro foi o mais significativo no planejamento Taguchi, sendo sua presença a condição de melhor ajuste.

Os ensaios foram realizados em reator de vidro, contendo 350 mL de efluente resina poliéster. Em todos os experimentos os parâmetros de menor importância sobre o processo: pH, ozônio, temperatura e agitação, foram mantidos de acordo com as condições de melhor ajuste definidas no planejamento experimental Taguchi (pH 3, 35 °C, agitação de 150 rpm, 0,21 g h⁻¹ de ozônio). O tempo de tratamento foi de duas horas, sendo retiradas alíquotas para determinação de DQO ao final de cada experimento.

O planejamento experimental 2^2 consistiu de sete diferentes experimentos, no qual os níveis -1 e 0 de H_2O_2 e Fe^{2+} correspondem aos níveis 1 e 2 do planejamento Taguchi. Os níveis e as variáveis estudadas, bem como a variável resposta redução de DQO (%) estão demonstrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Planejamento fatorial do tipo 2^2 , com triplicata no ponto central, para a otimização dos fatores concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação do efluente resina poliéster.

Ensaio	Variáveis		Redução DQO (%)
	Fe^{2+} (g L ⁻¹)	H_2O_2 (g L ⁻¹)	
1	1,8	42	33,4
2	0,6	42	30,3
3	1,8	14	14,8
4	0,6	14	24,4
5	1,2	28	24,5
6	1,2	28	25,3
7	1,2	28	24,4

Observando os resultados dos ensaios do planejamento, notou-se uma redução de DQO de 33 % quando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 estiveram em seu maior nível (ensaio 1) (Tabela 5.4). No ensaio do ponto central observa-se uma redução média de 24,8 % na DQO e nos ensaios 1 e 2, em que a concentração de peróxido de hidrogênio foi 1,5 vezes maior que os ensaios do ponto central, houve uma redução de cerca de 30 %. Estes resultados demonstram que mesmo com um grande aumento na concentração dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 , não houve um ganho significativo na redução de DQO.

Na Figura 5.7 está apresentada, na forma de gráfico de barras, a resposta redução de DQO (%) para a degradação do efluente resina poliéster. Neste gráfico é possível observar que para os ensaios 1 e 2 a redução de DQO foi bastante próxima, o que demonstra pouca influência da concentração de Fe^{2+} quando a variável concentração de H_2O_2 estava fixada no nível mais elevado. Entretanto, quando a concentração de peróxido estava em seu nível inferior (14 g L⁻¹), um efeito negativo do

aumento da concentração de ferro foi observado comparando-se os experimentos 3 e 4. Nestes, uma redução de DQO de 14,8 % foi observada no ensaio 3, o qual tinha uma concentração de Fe^{2+} de $1,8 \text{ g L}^{-1}$, e no ensaio 4 (cerca de 24 %), uma redução de DQO de 24,4 % com um terço da concentração de Fe^{2+} ($0,6 \text{ g L}^{-1}$). A redução de DQO observada nos ensaios do ponto central foi muito próxima à obtida no experimento 4, em que se utilizou metade da concentração de reagentes utilizadas no ponto central.

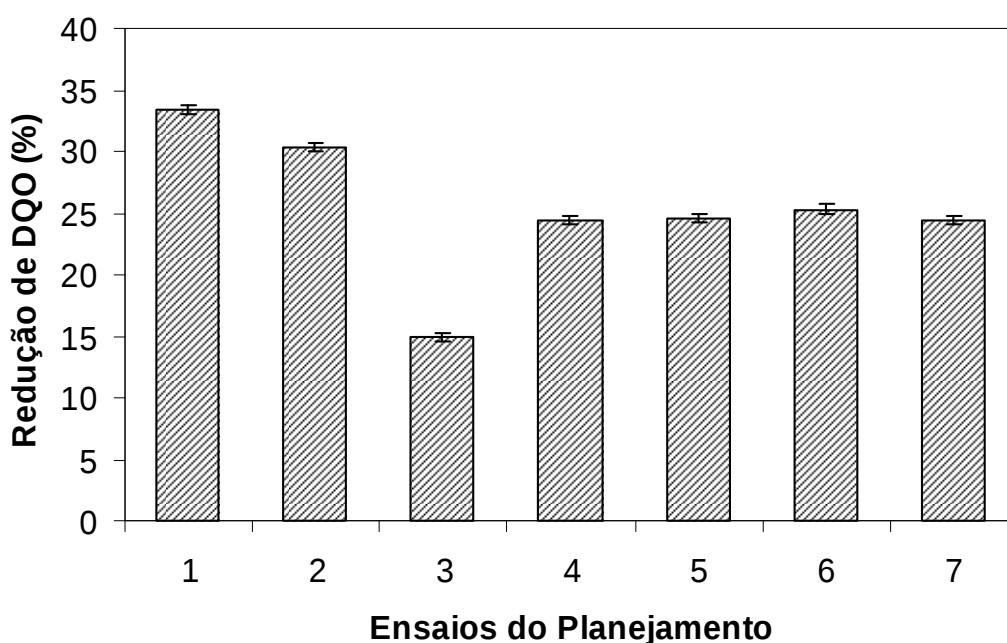


Figura 5.7 – Redução de DQO (%) dos diferentes ensaios do planejamento fatorial 2^2 , com triplicata no ponto central.

No gráfico de Pareto, Figura 5.8, são mostradas as estimativas dos efeitos para a variável resposta redução de DQO (%), sendo considerados significativos os termos cujos valores de $t_{\text{calculado}}$ (representado pelas barras no gráfico de Pareto) apresentam-se superiores ao valor de t_{tabelado} (representado pela linha tracejada do gráfico), para

distribuição de Student, a 95 % de confiança e erro puro com 2 graus de liberdade ($t= 4,3$). Analisando o gráfico de Pareto, observou-se que tanto as variáveis concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 quanto a interação AB foram significativas a um nível de 0,05 de significância. A concentração de ferro apresentou um efeito negativo, porém quando combinada com peróxido de hidrogênio, interação AB, apresentou um efeito positivo, sendo o efeito de interação maior que o efeito principal de Fe^{2+} . O que torna a adição de Fe^{2+} interessante, mesmo sendo o efeito principal negativo sobre a redução de DQO e que a importância da adição de Fe^{2+} está mais relacionada com sua interação com o peróxido de hidrogênio do que com seu efeito independente.

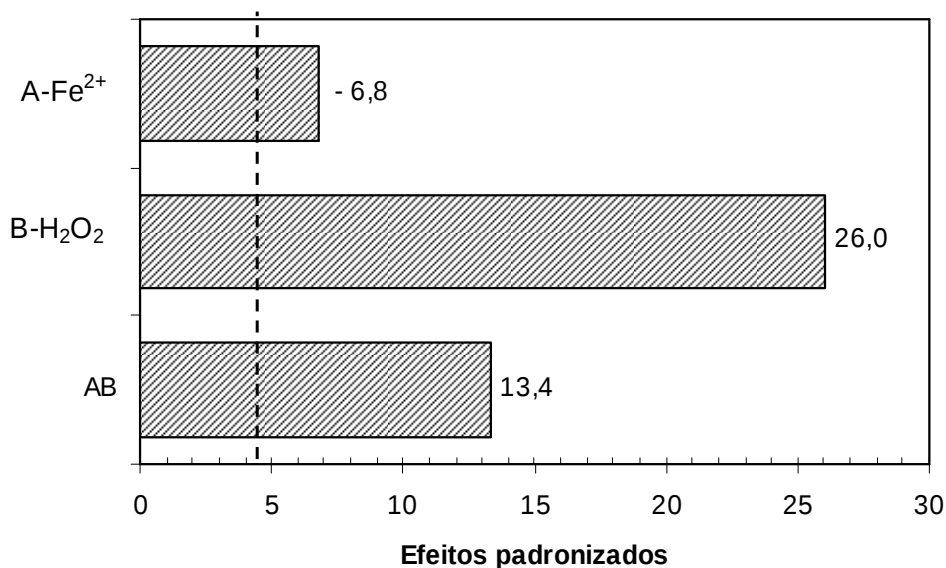


Figura 5.8 – Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis respostas: concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 .

A significância estatística dos efeitos principais e de interação sobre a redução de DQO (%) do efluente resina poliéster foi avaliada, também, através da análise de variância dos efeitos (Tabela 5.5). Todos os termos foram considerados significativos, assim como mostrado no gráfico de Pareto, e o valor do coeficiente de correlação (R^2) foi próximo a 99 % para a variável resposta, o que demonstra um bom ajuste dos termos. Entretanto, a variável que apresentou maior contribuição para a explicação da resposta redução de DQO foi a concentração de peróxido de hidrogênio, capaz de explicar cerca de 74 % da variação observada, sendo que o efeito principal A e a interação AB foram responsáveis por 5 e 19,6 % de contribuição na redução de DQO. Visto que na análise de variância para a resposta redução de DQO não apresentou curvatura significativa, pode ser proposto um modelo linear para explicar esta resposta a partir destes três fatores estudados.

Tabela 5.5 – Análise de variância dos efeitos principais e de interações dos fatores sobre a Redução de DQO (%).

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	P	Contribuição (%)
A-Fe ²⁺	10,0172	1	10,01723	45,7337	0.0212 *	5,02
B-H ₂ O ₂	148,474	1	148,4742	677,861	0.0015 *	74,34
AB	39,1250	1	39,12503	178,625	0.0056 *	19,59
Curvatura	1,67734	1	1,677344	7,65794	0.1095	0,84
Erro	0,43806	2	0,219033			
Total	199,731	6				$R^2 = 99,78$

A = Fe²⁺; B = H₂O₂; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

* valores < 0,05 (Teste P)

Na tabela da ANOVA (Tabela 5.6) é apresentada a análise de variância para o modelo linear proposto para explicar a resposta redução de DQO, com base nos termos significativos do gráfico de Pareto e na análise de variância dos efeitos.

Esta análise do modelo demonstrou que a variável resposta redução de DQO (%) apresentou coeficiente de correlação de 0,99 e que, a um nível de significância de 0,05, o modelo para a redução de DQO (%) do efluente resina poliéster foi adequado para descrever o comportamento observado, visto que todos eles foram significativos, não apresentando falta de ajuste significativas, o que os valida e possibilita representá-los por meio de superfície de resposta.

Tabela 5.6 – Análise de variância da regressão para o modelo representativo da % de Redução de DQO, obtido com base nos termos significativos.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	197,6165	3	65,87216	93,41754	0,0018
Resíduo	2,115411	3	0,705137		
Falta de Ajuste	1,677344	1	1,677344	7,65794	0,1095
Erro Puro	0,438067	2	0,219033		
Total	199,7319	6		R ²	= 0,99

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

Baseados nos resultados da análise de variância, o modelo matemático que descreve a resposta redução de DQO (%) pode ser representado na forma da Equação 5.1.

$$\text{DQO} = 25,32857 - 1,5825 A + 6,0925 B + 3,1275 AB \quad (\text{Equação 5.1})$$

Para uma melhor visualização da influência dos fatores Fe^{2+} e H_2O_2 sobre a resposta redução de DQO (%), a equação 5.1 está representada na forma de superfície de resposta (Figura 5.9), a qual relaciona a concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 com a redução de DQO (%), segundo o modelo descrito pela equação. Na

Figura 5.9 podemos observar que o aumento da concentração de H_2O_2 possui um efeito positivo, sendo que este efeito é mais pronunciado quando está relacionado ao nível +1 da concentração de Fe^{2+} . É possível observar uma queda de aproximadamente 10 % na variável resposta quando a concentração de Fe^{2+} passa do nível -1 para o nível +1 na concentração inferior de H_2O_2 . Entretanto, quando peróxido de hidrogênio está no nível +1, o aumento da concentração de Fe^{2+} tem um efeito positivo. A maior redução de DQO (33,4 %) foi observada para o nível +1 de ambas as variáveis, porém é importante salientar que para a concentração de Fe^{2+} no nível -1 e concentração de H_2O_2 no nível +1 a redução de DQO foi de 30,3 %, não havendo um grande aumento na redução de DQO correspondente ao aumento da concentração de Fe^{2+} .

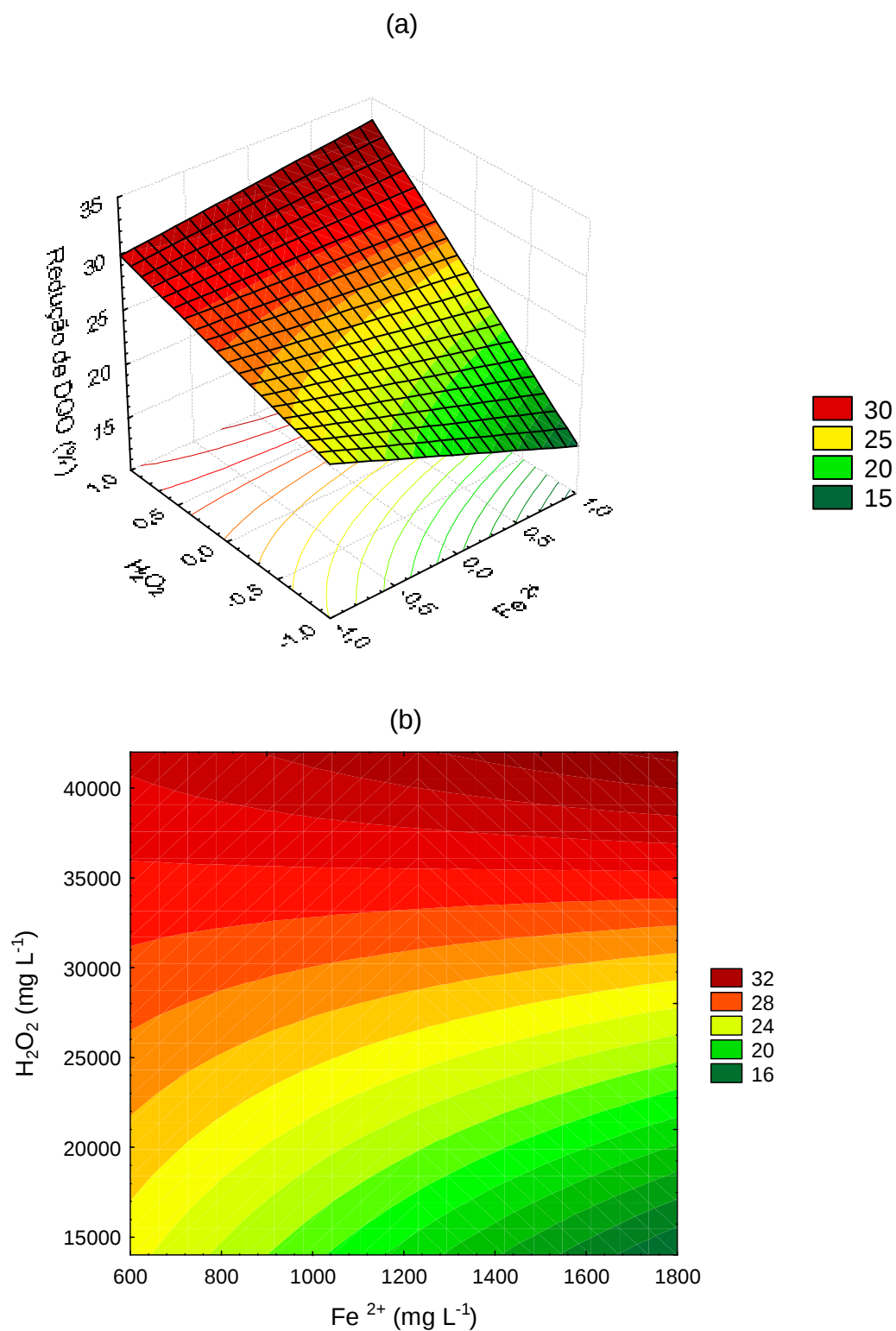


Figura 5.9 – Superfície de resposta (a) e curva de nível (b), que relaciona a concentração de Fe²⁺ e concentração de H₂O₂ em níveis codificados (a) e em valores reais (mg L⁻¹) (b).

5.4 CAMINHO DE ASCENSÃO

O fato do modelo obtido não ter apresentado curvatura significativa, indica que possivelmente o ponto ótimo está fora da faixa de variação estudada. Portanto, a fim de encontrar o ponto ótimo, que demonstra maiores taxas de redução de DQO para as melhores condições de tratamento do efluente resina poliéster, foi realizado um caminho de ascensão seguindo a direção de maior redução de DQO, observada no planejamento fatorial 2^2 .

Na Tabela 5.7 estão demonstradas as condições e a resposta observada para os ensaios realizados no caminho de ascensão. Os ensaios 1 e 2 demonstrados nesta tabela foram pontos experimentais realizados no planejamento 2^2 . É possível observar que houve um aumento gradativo na redução de DQO (%) com o aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , sendo que a maior redução de DQO encontrada foi para o ensaio 4, em que as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} utilizadas foram 56 g L^{-1} e 24 g L^{-1} , respectivamente.

Tabela 5.7 – Ensaios experimentais do caminho de ascensão

Ensaio	Fe^{2+} (g L^{-1})	H_2O_2 (g L^{-1})	Redução DQO (%)
1	0,6	14	23,6
2	1,2	28	25,2
3	1,8	42	33,4
4	2,4	56	37,1

Na Figura 5.10 está representada a extrapolação da curva de nível do planejamento experimental 2², demonstrando a direção do caminho de ascensão juntamente com os pontos experimentais realizados. Embora a curva de nível demonstre que é possível obter reduções maiores de DQO para maiores concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺, observou-se experimentalmente que concentrações de H₂O₂ acima da concentração utilizada no ensaio 4 do caminho de ascensão, torna impossível a realização dos experimentos devido a um impedimento físico. Quando se utilizou altas concentrações de H₂O₂ houve um rápido desprendimento de gás no meio reacional, com projeção de líquido para fora do reator, impossibilitando uma maior extensão do caminho de ascensão.

A concentração de peróxido de hidrogênio representa um dos mais importantes parâmetros no estudo dos POAs, pois pode decidir a eficácia de um processo de degradação. Usualmente observa-se que a degradação de um poluente está relacionada com o aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio (KURT; AVSAR; GONULLY, 2006), porém grande quantidade de peróxido de hidrogênio no meio reacional pode levar a um efeito negativo na degradação, geralmente devido a uma ação de captura dos radicais livres gerados (GOGATE; PANDIT, 2004).

Através do caminho de ascensão foi possível determinar a concentração de H₂O₂ máxima, a ser utilizada no tratamento do efluente resina poliéster dentro das condições existentes. Entretanto, não foi possível chegar a um ponto de inflexão do caminho, visto que o impedimento físico das condições do processo ocorreu antes que fosse observada uma queda de redução de DQO com o aumento dos níveis dos fatores. Desta maneira, realizou-se um estudo mais detalhado em um planejamento 2² com face centrada, sendo que as condições do ensaio 3 do caminho de ascensão (42 g L⁻¹ de

H_2O_2 e $1,8 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+}) foram definidas como ponto central no novo planejamento, e as condições do ensaio 4 (56 g L^{-1} de H_2O_2 e $2,4 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+}), como nível superior.

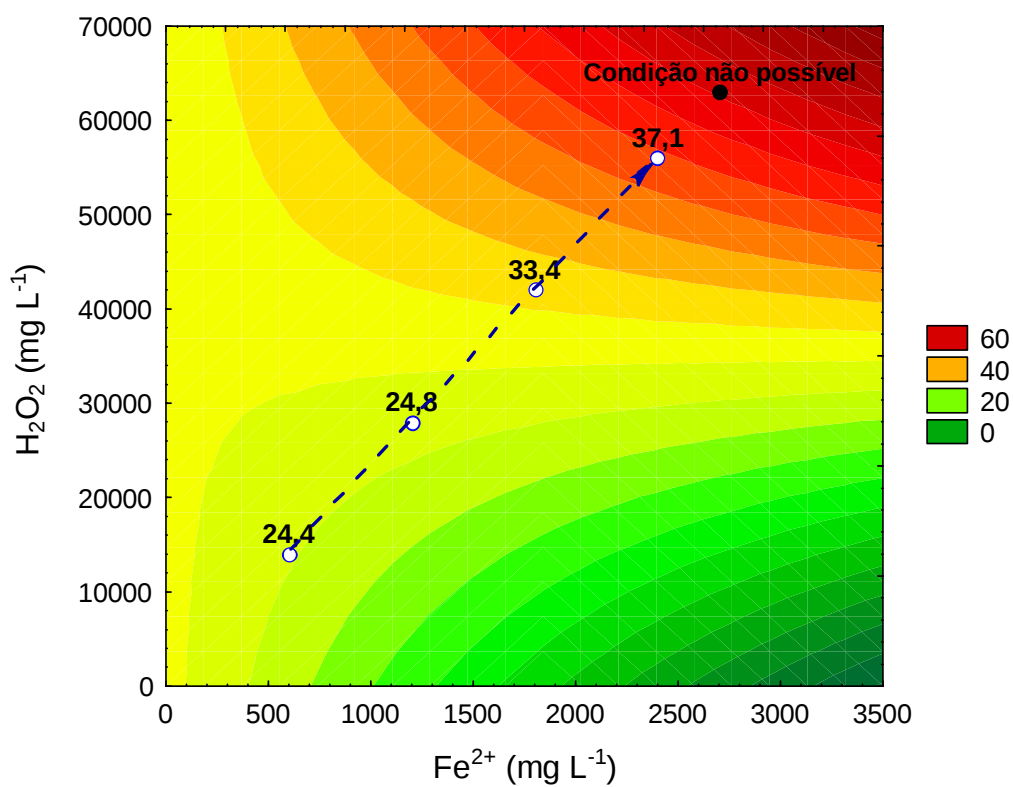


Figura 5.10 – Extrapolação da curva de nível do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM FACE CENTRADA

Em função dos resultados obtidos no caminho de ascensão, em que foi encontrado um limite físico das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , realizou-se um planejamento fatorial com face centrada a fim de encontrar as melhores condições experimentais para o tratamento do efluente resina poliéster. Neste planejamento, as variáveis concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} foram avaliadas dentro da faixa definida anteriormente, sendo que as variáveis menos significativas, segundo o planejamento Taguchi, foram mantidas nas suas condições de melhor ajuste: pH 3, 35 °C, agitação de 150 rpm, 0,21 g h⁻¹ de ozônio.

Os planejamentos fatoriais com face centrada são adequados nos casos em que existem limitações físicas para a ampliação dos níveis, bem como nos casos em que há alta probabilidade da região ótima encontrar-se dentro da faixa inicial. Por ter ocorrido limitação física com as condições estudadas, chegando a um limite máximo, os estudos de otimização foram realizados através de um planejamento fatorial 2^2 com face centrada, o qual restringe a região avaliada aos níveis iniciais, ao contrário de um planejamento em rotação, que amplia a região estudada, o que não seria possível neste caso.

O planejamento fatorial 2^2 com face centrada consistiu de 11 ensaios. A matriz do planejamento com as condições empregadas e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.8.

O ensaio 8 foi o que apresentou a maior redução da DQO 40,8 %, quando se utilizou a máxima concentração de H_2O_2 e uma concentração de Fe^{2+} de 1,8 g L⁻¹ (Tabela 5.8). Observando-se o ensaio 7, em que se utilizou a mesma concentração de

Fe^{2+} e a metade da concentração de H_2O_2 comparados ao ensaio 8, vemos que a DQO chegou a uma redução de 26,0 %, o que demonstra uma importância do H_2O_2 sobre o processo.

Observa-se nos ensaios 1, 2 e 7, onde foram utilizadas as mesmas concentrações de H_2O_2 (28 g L^{-1}) e diferentes concentrações de Fe^{2+} , que para a maior concentração de Fe^{2+} observou-se a menor redução da DQO (16,5 %). Nos ensaios 3, 4 e 8, em que as concentrações de H_2O_2 foram as mesmas (56 g L^{-1}), as reduções de DQO estiveram muito próximas. Estes resultados demonstram que concentrações de ferro muito elevadas podem apresentar efeito negativo para a redução de DQO, quando se utiliza menores concentrações de H_2O_2 . Porém, este efeito não foi observado para concentrações mais elevadas de H_2O_2 .

Os pontos centrais mostraram uma redução de DQO de aproximadamente 33 %, ou seja, uma redução próxima à observada para os ensaios 5 e 6 em que se utilizaram as mesmas concentrações de H_2O_2 (42 g L^{-1}), diferindo apenas na concentração de Fe^{2+} . Portanto, estes resultados demonstram que a concentração de Fe^{2+} tem pouca influência na redução de DQO na faixa de concentração estudada neste planejamento.

Na Figura 5.11 estão mostrados na forma de gráfico de barras os ensaios do planejamento 2² com face centrada. Através dos resultados obtidos nas diferentes condições propostas pelo planejamento experimental, observa-se através do gráfico de barras que houve uma considerável variação dos resultados observados nos diferentes experimentos, o que indica que as variáveis estudadas foram capazes de influenciar a resposta redução de DQO (%).

Tabela 5.8 – Ensaios do planejamento 2^2 com face centrada

Ensaio	Fe^{2+} (g L ⁻¹)	H_2O_2 (g L ⁻¹)	Redução DQO (%)
1	1,2	28	24,9
2	2,4	28	16,5
3	1,2	56	39,4
4	2,4	56	37,1
5	1,2	42	33,8
6	2,4	42	31,0
7	1,8	28	26,3
8	1,8	56	40,8
9	1,8	42	33,4
10	1,8	42	32,6
11	1,8	42	33,9

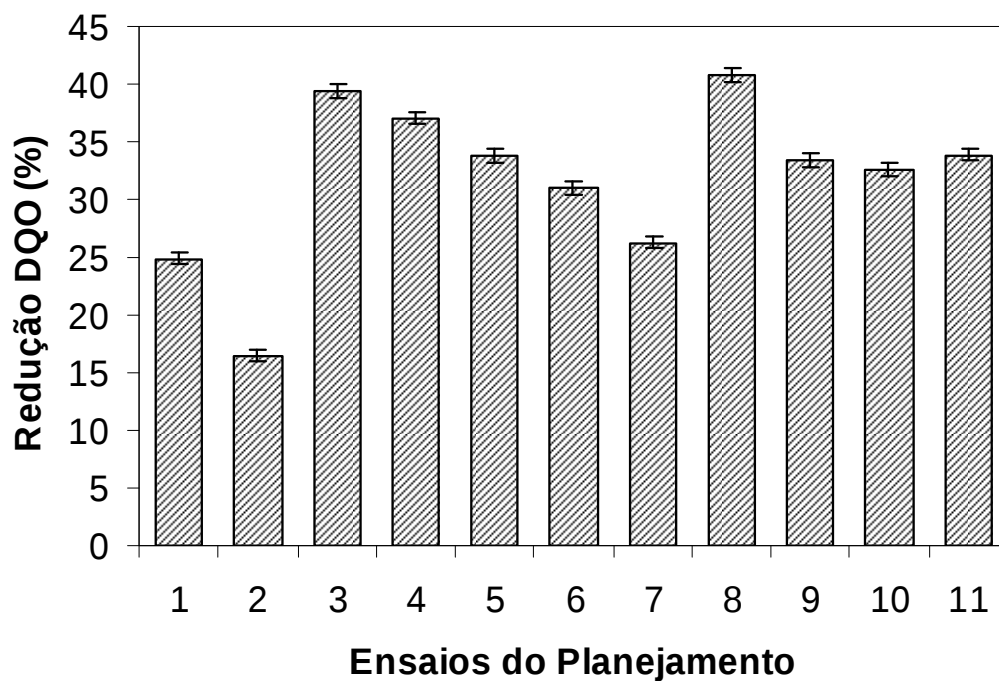


Figura 5.11 – Redução de DQO (%) para os diferentes ensaios do planejamento 2^2 com giro em estrela em face centrada

Na Figura 5.12 é mostrado o gráfico de Pareto, em que podemos observar as estimativas dos efeitos para a variável resposta redução de DQO (%). Consideraram-se significativos os termos cujos valores de $t_{\text{calculado}}$ (representado pelas barras no gráfico de Pareto) foram superiores ao valor de t_{tabelado} (representado pela linha tracejada do gráfico), para a distribuição de Student a 95 % de confiança e erro puro com 5 graus de liberdade ($t = 2,57$).

No gráfico de Pareto foi observado um efeito negativo do aumento da concentração de Fe^{2+} , efeito este que também foi observado nos ensaios do planejamento experimental. A variável peróxido de hidrogênio demonstrou ser a mais significativa a um nível de 95 % de confiança. Pode se observar ainda, no gráfico de Pareto, que o termo quadrático AA apresentou efeito negativo, o que demonstra a existência de um ponto de máximo dentro da região estudada. Os termos AB e BB não apresentaram efeito significativo a um nível de 95 % de confiança.

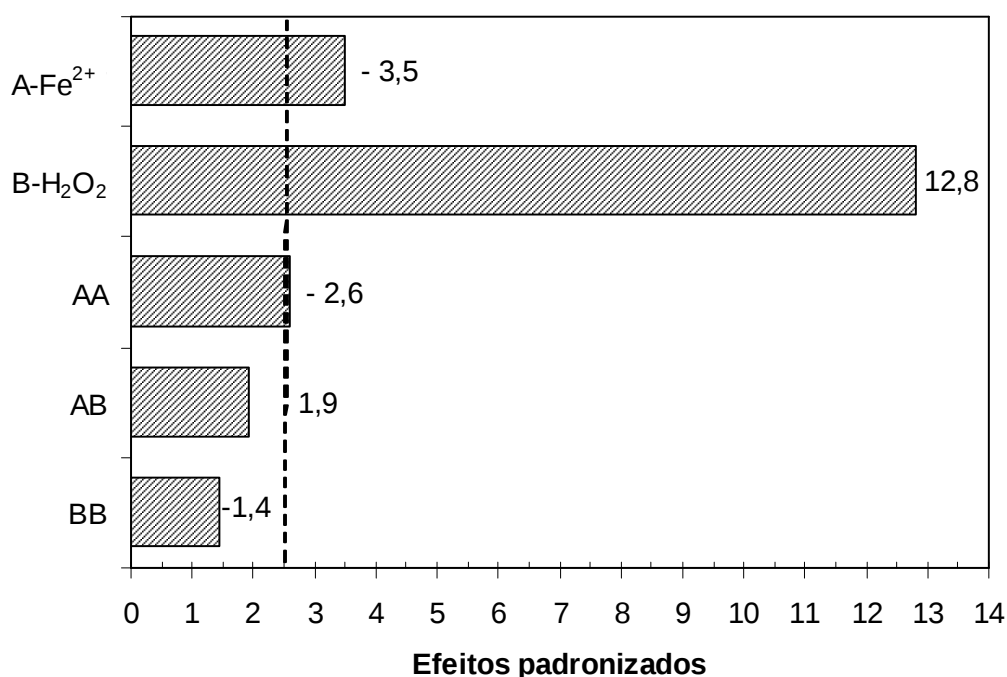


Figura 5.12 – Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de Pareto das variáveis respostas: concentração de Fe²⁺ e H₂O₂.

Através da análise de variância dos efeitos foi verificado que a resposta redução de DQO apresentou um coeficiente de correlação de 97,5 % (Tabela 5.9). Semelhante ao Pareto, esta análise demonstrou que os fatores A, B e AA apresentaram efeitos significativos a um nível de significância de 95 % (teste p). A variável peróxido de hidrogênio apresentou a maior contribuição com 83,5 %, sendo que o fator quadrático AA mostrou uma contribuição de 3,4 %. O fator A apresentou uma contribuição de apenas 6,2 %.

Tabela 5.9 – Análise de variância dos efeitos principais e de interações dos fatores sobre a % de Redução de DQO.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	p	CONTRIBUIÇÃO (%)	
A-Fe ²⁺	30,38	1	30,4	12,2	0,0175	*	6,2
B-H ₂ O ₂	410,03	1	410,0	164,1	< 0,0001	*	83,5
AA	16,75	1	16,7	6,7	0,0489	*	3,4
BB	5,12	1	5,1	2,0	0,2119		1,0
AB	9,30	1	9,3	3,7	0,1116		1,9
Erro	12,50	5	2,5				
Total	491,05	10					R ² = 97,5

A = Fe²⁺; B = H₂O₂; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

* valores < 0,05 (Teste P)

A partir dos termos significativos (análise de variância dos efeitos, Tabela 5.9 e gráfico de Pareto) foi ajustado um modelo quadrático para descrever a redução de DQO, o qual foi avaliado através da análise da variância de regressão para o modelo, apresentado na Tabela 5.10.

A análise de variância do modelo (ANOVA) apresentou um coeficiente de correlação de 94,5 % (Tabela 5.10). Foi verificado que o modelo para a redução de DQO se mostrou significativo a um nível de significância de 0,05, não apresentando falta de ajuste significativa, sendo desta maneira adequado para descrever o comportamento observado por meio de superfície de resposta.

Tabela 5.10 – Análise de variância da regressão para o modelo representativo da % de Redução de DQO, obtido com base nos termos significativos.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	464,14	3	154,7	40,2	< 0,0001
Resíduo	26,91	7	3,8		
Falta de Ajuste	26,05	5	5,2	12,1	0,078
Erro Puro	0,86	2	0,4		
Total	491,05	10			R ² = 94,5

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

Com base nos resultados obtidos com a análise de variância, o modelo matemático para descrever a resposta redução de DQO, dentro da região estudada, pode ser apresentado na forma da Equação 5.2.

Equação em termos dos fatores codificados:

$$\text{DQO} = 33,40 - 2,25 A + 8,27 B - 2,95 A^2 \quad (\text{Equação 5.2})$$

A Figura 5.13 mostra a representação gráfica da relação entre concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e a redução de DQO (%), segundo a Equação 5.2. Como podemos observar na superfície de resposta, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio teve um efeito positivo e linear em relação a resposta de redução de DQO para qualquer concentração de Fe^{2+} empregada.

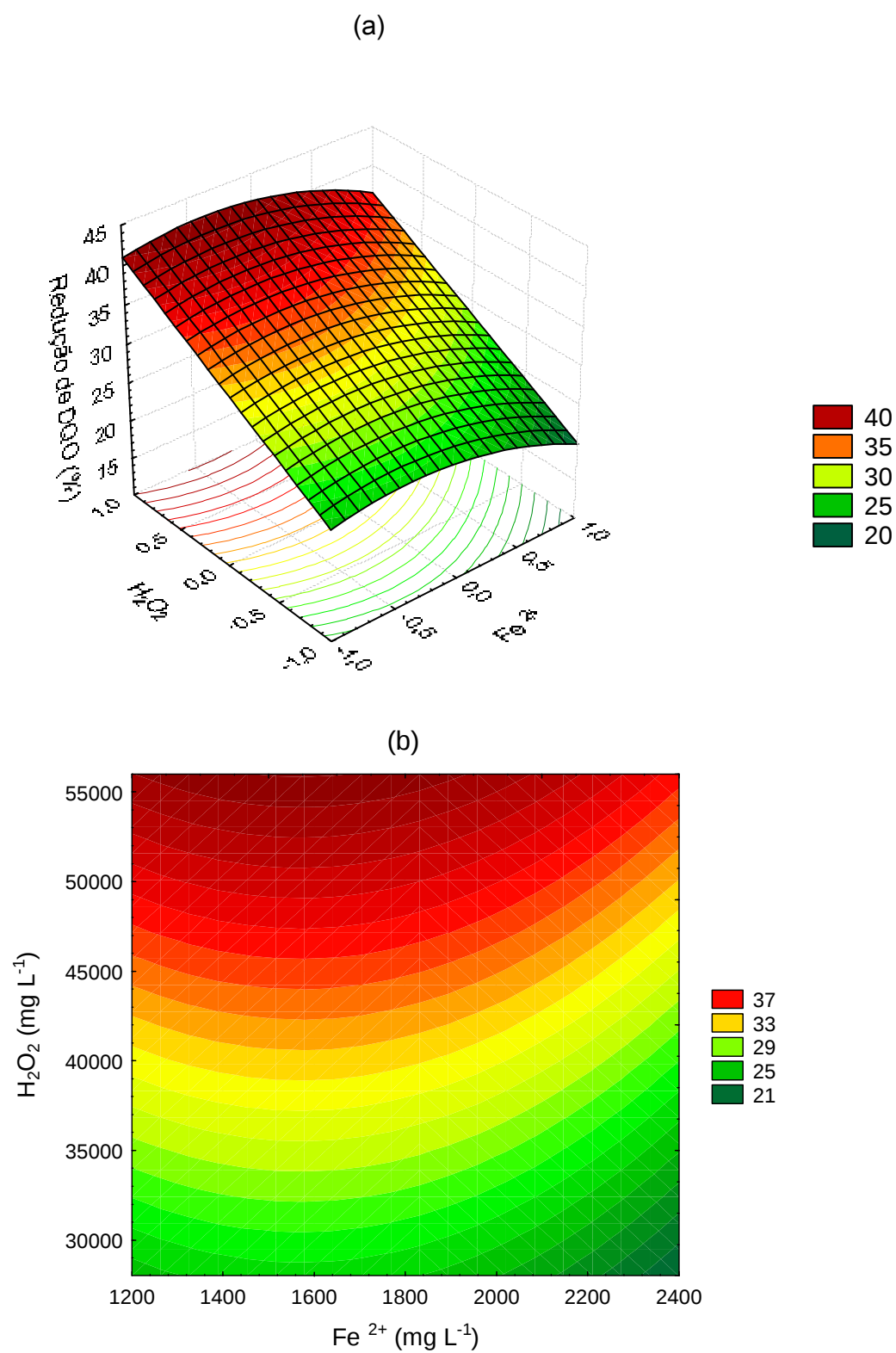


Figura 5.13 – Superfície de resposta (a) e curva de nível (b), que relaciona a concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 em níveis codificados (a) e em valores reais (mg L^{-1}) (b).

Na curva de nível (Figura 5.13b), observou-se que o aumento da concentração de Fe^{2+} favoreceu a redução de DQO até uma concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$, a qual proporcionou a melhor redução de DQO (para qualquer concentração de H_2O_2 utilizada), sendo que em concentrações de Fe^{2+} acima deste valor houve um efeito negativo deste cátion sobre a redução de DQO.

Segundo o modelo proposto foi encontrada uma concentração ótima para a variável Fe^{2+} , no entanto, para a variável concentração de H_2O_2 não houve um ponto ótimo, visto que foi um fator que apresentou comportamento linear e crescente, chegando a um limite físico do processo antes que a redução de DQO pudesse apresentar uma inflexão. As condições experimentais capazes de proporcionar uma maior redução de DQO dentro da região estudada foram $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $56,0 \text{ g L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, o qual foi previsto através do modelo estatístico, uma redução de cerca de 42 % da DQO nestas condições.

5.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE RESINA POLIÉSTER NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

A fim de testar o modelo obtido através dos estudos anteriores, realizou-se um acompanhamento cinético do processo de degradação do efluente resina poliéster nas condições experimentais otimizadas ($1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $56 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, pH 3, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 150 rpm). A redução de DQO (%), o consumo de peróxido e o comportamento do ferro em solução foram monitorados durante o processo de degradação do efluente por um período de três horas, Figura 5.14.

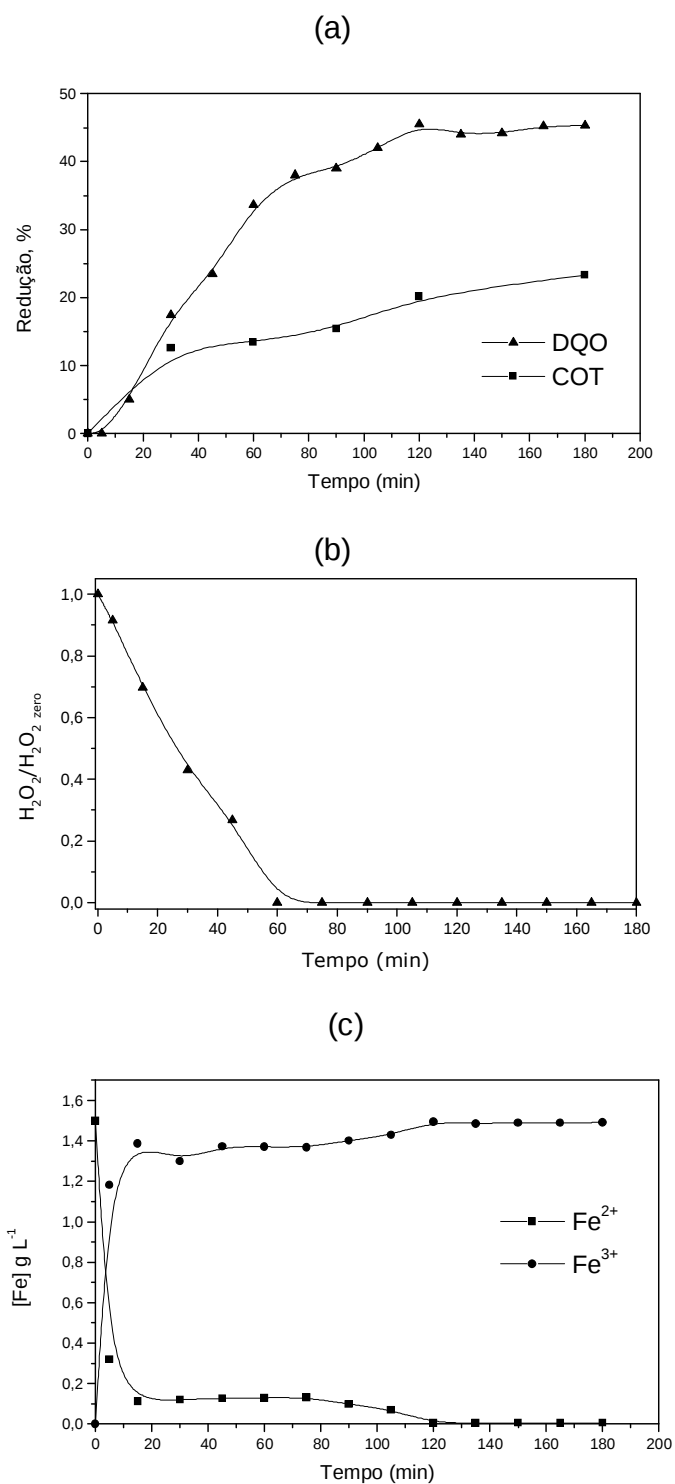


Figura 5.14 – Cinética de degradação do efluente resina poliéster nas condições otimizadas (pH 3, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, $56 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, 35°C , agitação de 150 rpm): redução de DQO e COT (%) (a), consumo peróxido residual (b) e comportamento do ferro (c).

Observou-se nos primeiros minutos de tratamento um consumo linear de peróxido de hidrogênio, com concomitante redução de DQO até 60 minutos, sendo que a partir deste tempo a cinética tornou-se mais lenta. A máxima redução de DQO alcançada foi de 45,6 % em 120 minutos de tratamento, observando-se uma estabilização após este tempo, Figura 5.14a. O monitoramento do teor de carbono orgânico total (Figura 5.14a) mostrou uma redução de aproximadamente 20 % em 120 minutos de tratamento, alcançando 23 % no final dos 180 minutos, reduzindo o valor de COT de 54 g L⁻¹ para 42 g L⁻¹, como mostrado na Figura 5.15.

O peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido em 60 minutos de tratamento, Figura 5.14b, fator este que contribuiu para a estagnação do processo, sendo que a partir de 120 minutos de tratamento não houve maiores reduções de DQO. As análises das concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ mostraram um consumo inicial do Fe²⁺ com produção concomitante de Fe³⁺, reação de Fenton, porém não foi observada a regeneração de Fe²⁺ no processo de tratamento, Figura 5.14c. O rápido consumo de Fe²⁺ pode ser justificado devido a alta concentração de peróxido de hidrogênio. A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que o modelo foi validado, obtendo-se resultado semelhante ao previsto pelo modelo para as condições empregadas.

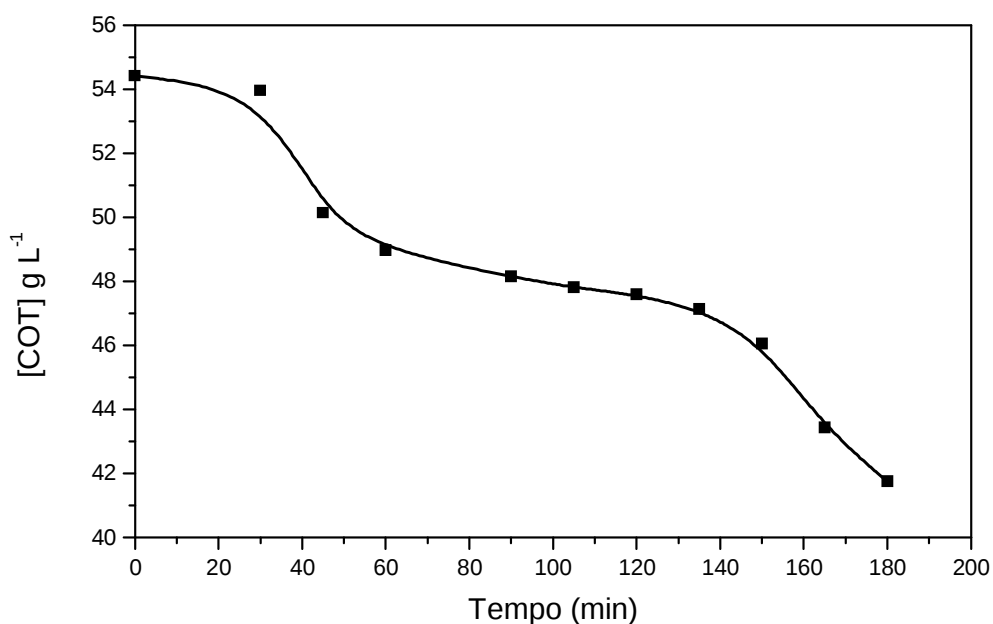


Figura 5.15 – Redução de carbono orgânico total (COT) em g L⁻¹ da cinética de degradação do efluente resina poliéster nas condições experimentais otimizadas.

5.6.1 Influência dos processos paralelos na degradação do efluente resina poliéster

O processo foto-Fenton combinado com ozônio mostrou-se como o processo mais eficiente na degradação do efluente resina poliéster. Portanto, a fim de avaliar a eficiência dos processos que contribuíram paralelamente foram realizadas as seguintes cinéticas: foto-Fenton, UV/H₂O₂, Fenton, Fenton combinado com ozônio, ozonização e fotólise, conforme mostrado na Figura 5.16.

Os processos de fotólise e ozonização contribuíram com uma redução de DQO na faixa de 7 %, e os processos Fenton e Fenton combinado com ozônio, obtiveram reduções de DQO de aproximadamente 9 %. É possível observar que a cinética foi

bastante lenta para estes processos, sendo que o peróxido de hidrogênio não reduziu totalmente até o tempo de 120 minutos para os processos Fenton e Fenton combinado com ozônio.

Somente os processos combinados com irradiação UV mostraram maiores reduções de DQO (UV/H₂O₂ e Foto-Fenton). Nos processos em que irradiação UV se encontra presente, a cinética de reação torna-se mais rápida, o que pode ser explicado também pelo rápido consumo de peróxido de hidrogênio até os primeiros 30 minutos de reação. O processo UV/H₂O₂ mostrou uma redução de DQO da ordem de 16 %, apresentando um consumo de peróxido de hidrogênio maior que o observado para os processos Fenton sem irradiação.

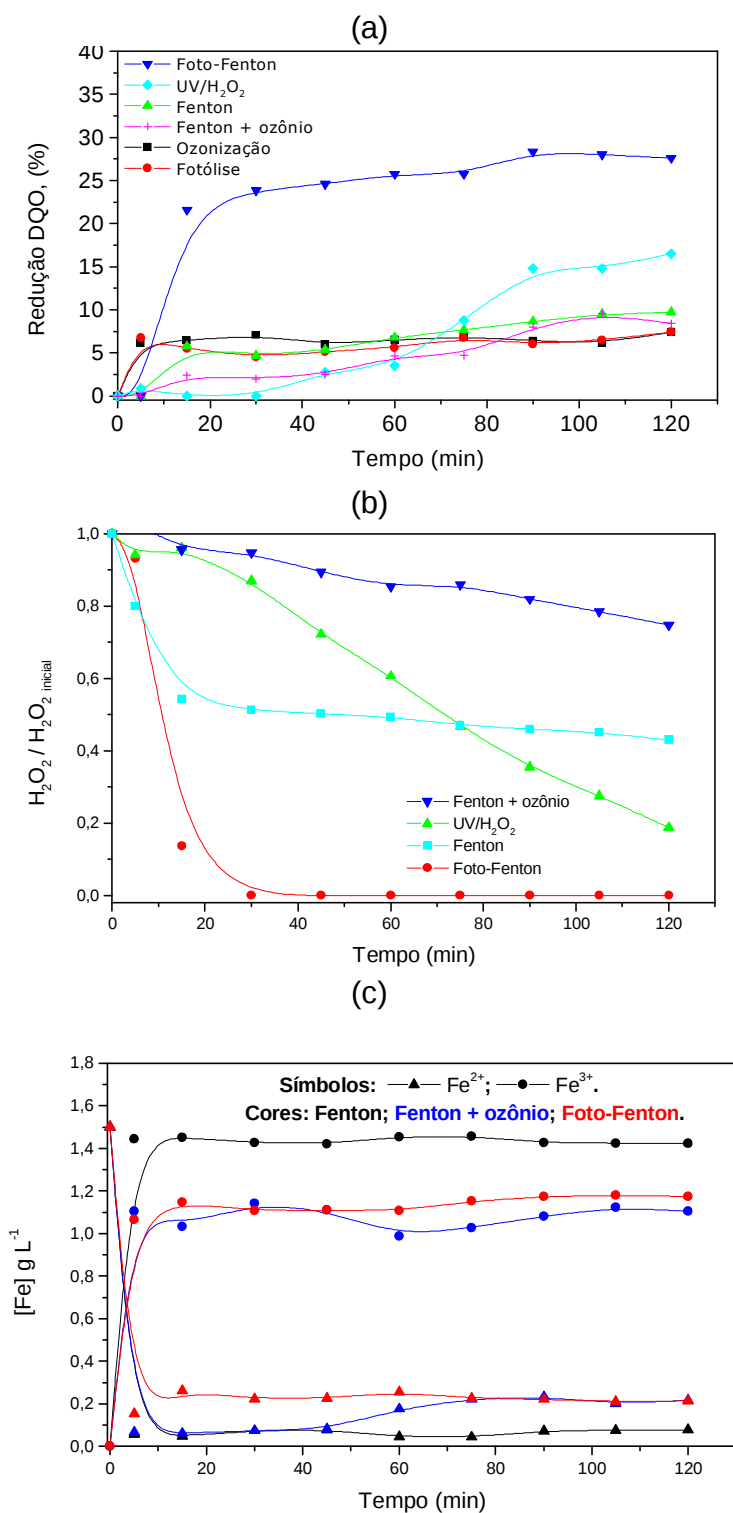


Figura 5.16 – Cinéticas dos processos paralelos às condições de melhor ajuste para o tratamento do efluente resina poliéster: redução de DQO (%) (a), consumo de peróxido residual (b) e comportamento do ferro (c).

Para os processos envolvendo ferro foram realizadas análises das concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} durante os processos de degradação do efluente resina poliéster (Figura 5.16c). O comportamento do ferro assemelha-se à cinética do melhor ponto apresentada anteriormente. No início da reação ocorre a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , seguido de uma estabilização da concentração de Fe^{3+} ao longo do tempo até o final da cinética.

Na Figura 5.17 podemos observar a degradação de DQO (%) dos processos em paralelo na forma de gráfico de barras. Observa-se uma grande redução de DQO para o processo Foto-Fenton em 120 minutos de tratamento, porém quando este é combinado com ozônio há um ganho de quase 20 % na degradação do efluente resina poliéster. Este resultado é semelhante ao apresentado no Apêndice A2, estudo preliminar em que também foi observada uma melhora no processo de degradação do efluente quando a cinética se processou em presença de ozônio.

Através do estudo dos processos em paralelo é possível afirmar que todos estes processos contribuem para a degradação do efluente, porém os fatores irradiação ultravioleta e ozônio quando utilizados em separado não mostraram grande contribuição para o processo.

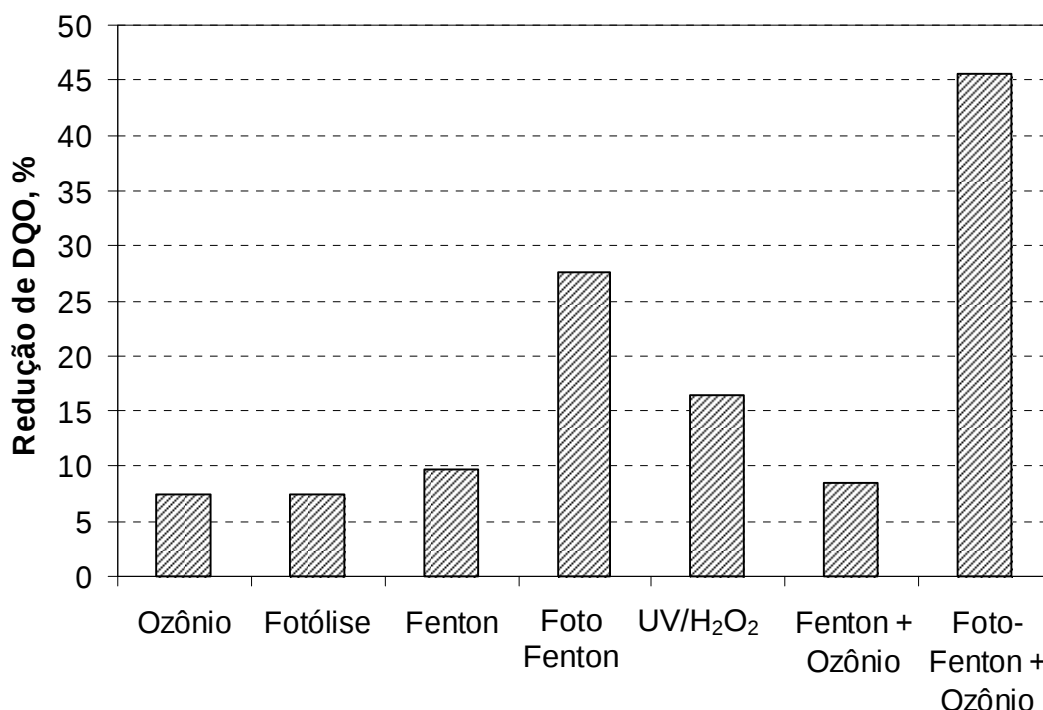


Figura 5.17 – Redução de DQO (%) dos processos paralelos para a degradação do efluente resina poliéster.

A redução de área obtida pela análise cromatográfica da cinética de degradação do efluente demonstra uma redução gradativa em relação ao tempo de tratamento (Figura 5.18). Em 45 minutos ocorreu um decréscimo bastante elevado dos picos observados, sendo que em 60 minutos houve uma nova queda do pico observado para o tempo de 2,1 minutos de retenção, o qual é estabilizado após este tempo.

Comparando o cromatograma das condições otimizadas de tratamento com o cromatograma do início da reação (tempo zero, Figura 5.18), pode ser observada uma grande diferença na intensidade do sinal. Devido a esta análise cromatográfica estar relacionada com a absorbância dos compostos orgânicos (detector UV-Visível), é possível observar que há uma grande absorbância já no tempo inicial quando Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio estão presentes. No início da reação de Fenton, quando sais de

ferro reagem com peróxido de hidrogênio, ocorre a formação de hidroquinonas e benzoquinonas, compostos estes que possuem elevada absorvidade molar.

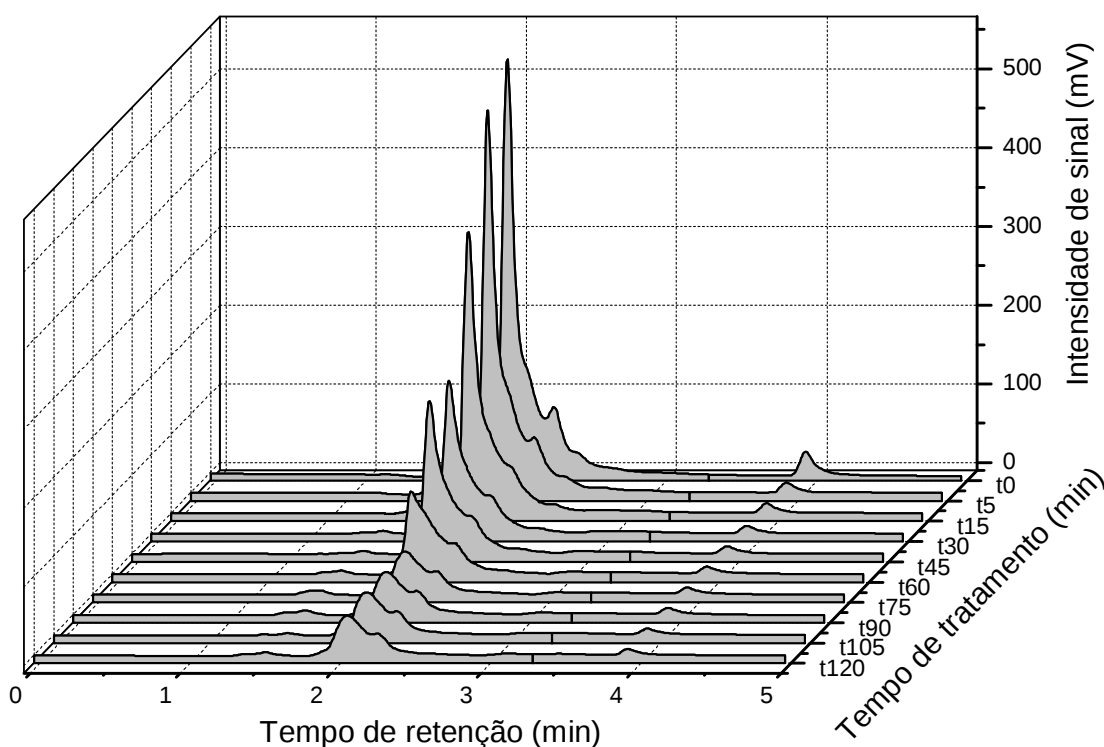


Figura 5.18 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster nas condições otimizadas (pH 3, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, $56 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, 35°C e agitação de 150 rpm) até 120 minutos de tratamento.

Na literatura poucos trabalhos são encontrados sobre o tratamento de efluentes recalcitrantes de elevada carga orgânica sem a realização de um tratamento físico químico prévio ou diluição. Trabalhos como o de Ahmadi et al. (2005), relatam o tratamento de efluente de elevada carga orgânica através de processo Fenton. A concentração do efluente neste trabalho variou de 40 a 100 %, sendo que as melhores condições de tratamento encontradas foram para concentração de 70 % do efluente e concentrações de $1,68 \text{ g L}^{-1}$ e $8,47 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente, obtendo-se

redução de 56 % de DQO. Meriç et al. (1999), estudou o tratamento de um efluente de uma indústria de fabricação de resinas poliésteres utilizando processo Fenton. Neste trabalho, o efluente foi diluído para se chegar a um valor de DQO de aproximadamente 2.000 mg L^{-1} , ou seja, diluição de cem vezes para um efluente de $200.000 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO. Com esta diluição foi possível chegar a uma redução de DQO de 70 % com o processo Fenton, utilizando uma concentração de 1 g L^{-1} de H_2O_2 e 20 mg L^{-1} de ferro.

Como nos trabalhos relatados acima, em estudos de tratamento de efluentes de elevada DQO, geralmente são realizadas diluições para facilitar o tratamento e, desta maneira, obter maiores reduções de parâmetros analíticos como DQO, DBO e COT. Porém, a grande desvantagem da diluição de efluentes para o tratamento é o aumento do volume de líquido, muitas vezes aumentando o volume centenas de vezes a mais que o inicial, o que torna esta prática inviável industrialmente. Por esta razão, no presente trabalho o efluente resina poliéster foi tratado sem diluição, e mesmo com as dificuldades de se tratar um efluente de elevada concentração de matéria orgânica, foi possível remover cerca de 89 g L^{-1} de DQO presente no efluente.

6 CONCLUSÃO

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

1. As variáveis de maior influência segundo os resultados obtidos pelo método de Taguchi foram as concentrações iniciais de Fe^{2+} , peróxido de hidrogênio e irradiação ultravioleta, sendo, portanto, o processo Foto-Fenton o mais eficaz na redução de DQO do efluente resina poliéster. Os demais fatores que apresentaram menor influência dentro da faixa de variação estudada (pH, temperatura, agitação e concentração de ozônio), foram mantidos nos níveis de melhor ajuste definidos no planejamento experimental Taguchi.

2. O planejamento 2^2 com ponto central demonstrou que as condições ótimas de tratamento provavelmente estavam fora da região estudada, visto que não apresentou curvatura significativa, tornando-se necessária a realização de um caminho de ascensão. Segundo o planejamento 2^2 , a direção de maior redução de DQO estava relacionada com o aumento das concentrações de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio a serem utilizadas no processo Foto-Fenton.

3. O caminho de ascensão realizado na direção indicada pelo planejamento 2^2 mostrou que o aumento da concentração de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio levaram a uma maior redução de DQO. Entretanto, não foi observada uma inflexão no caminho de ascensão, o que se deve ao impedimento físico causado pela alta concentração de peróxido de hidrogênio.

4. O modelo obtido pelo planejamento 2^2 com face centrada demonstrou que as condições experimentais capazes de proporcionar a maior redução de DQO foram $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e 56 g L^{-1} de peróxido de hidrogênio. A cinética de degradação do

efluente nesta condição otimizada validou o modelo estatístico obtido através do planejamento, alcançando redução de cerca de 46,0 % de DQO e 23 % de COT.

5. Os processos oxidativos avançados foram capazes de remover grande parte da DQO do efluente em estudo, aproximadamente 89 g L⁻¹. Entretanto, as condições otimizadas para o tratamento do efluente encontradas neste trabalho, não permitem que o processo seja utilizado como única etapa de tratamento para o efluente resina poliéster in natura, pois este processo não se mostrou capaz de proporcionar reduções satisfatórias de DQO, o que pode ser atribuído principalmente à elevada quantidade de matéria orgânica do efluente.

7. REFERÊNCIAS

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

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.

AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. **Journal of Hazardous Material**, v. 123, p. 187-195, 2005.

ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. **Dyes and Pigments**, v. 57, p. 67-75, 2003.

ALMEIDA, C. R. O. **Tecnologia dos processos oxidativos avançados (POAs) combinados com sistema biológico aeróbio aplicada ao tratamento de efluentes provenientes da fabricação de resinas alquídicas e poliésteres**. 2003. 203p. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química - FAENQUIL, Lorena, 2003.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103 (B), p. 233–246. 2003.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** (APHA, AWWA), 20th ed., New York, WPCF: 1998.

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 efluent. **Chemosphere**, v. 55, p. 35–43. 2004.

BARROS N.; BRUNS R. E.; SCARMINIO I. S. **Otimização e planejamento de experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1995. 291p.

BRILLAS, E.; CALPE, J.C.; CABOT, P.-L. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 381–391, 2003.

CARR, S. A.; BAIRD, R. B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. **Water Research**. v. 34, n. 16, p. 4036-4048, 2000.

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

CHANG, J.C.S.; GUO, Z. Emissions of odorous aldehydes from alkyd paint. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 3581-3586, 1998.

CHIANTORE, O.; TROSSARELLI, L.; LAZZARI, M. Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. **Polymer**, v. 41, p. 1657-1668, 2000.

CHEN, R.; PIGNATELLO, J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 8 p. 2399-2406, 1997.

CHU, W.; CHAN, K.H.; KWAN, C.Y. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach. **Chemosphere**, v. 55, p. 647-652, 2004.

DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L.; BONORA, P.L. Influence of the photo-oxidative degradation on the water barrier and corrosion protection properties of polyester paints. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1697-1708, 1996.

DURSUN, D.; SENGUL, F. Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 47, n. 4, p. 316-331, 2006.

DUTRA, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Nova Metodologia para Identificação de Componentes em Tintas Comerciais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 273-279, 2002.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, B, p. 57-71, 2001.

FENTON'S REAGENT. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/applications/Industrialwastewater/fentonsreagent.html>>. Acesso em: 18 mar. 2007.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 24, p. 504-511, 2000.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R. AND FERNANDEZ-ALBA A.R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v. 50, n.1, p. 71-78, 2003.

GHORISHI, S. B.; ALTWICKER, E. R. Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor: effect of bed material and post-combustion temperature. **Environment Science Technology**, v. 29, p. 1156-1162, 1995.

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

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913-922, 2002.

HELMY, S. M.; EL RAFIE, S.; GHALY, M. Y.; Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. **Desalination**, v. 158, n. 1-3, p. 331-339, 2003.

HERRMANN JEAN-MARIE.; DISDIER J.; PICHAT P.; MALATO S.; BLANCO J. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, p. 15-23, 1998.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361-377, 1993.

IKEMATSU, T.; HAYASHI, N.; IHARA, S.; SATOH, S.; YAMABE, C., Advanced oxidation processes (AOPs) assisted by excimer lamp. **Vacuum**, v. 73, n. 3-4, p. 579-582, 2004.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

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.

KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (P. Chrysosporium)**. 2004. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

KURT, U.; AVSAR, Y.; GONULLY, M. T. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. **Chemosphere**, v. 64, n. 9, p. 1536-1540, 2006.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and ozone based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 23, p. 127-137, 2006.

LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2 / UV, FeO(II) / UV, Fe(III) / H_2O_2 / UV and Fe(II) or Fe(III) / H_2O_2 . **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2693-2706, 1999.

LEGRINI O.; OLIVEROS E.; BRAUM A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LI, F., NIU, J.; ZHANG, L. A physically-based model for prediction of VOCs emissions from paint applied to an absorptive substrate. **Building and Environment**, 2005.

LIN, S.; CHO, C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, n.8, p. 2050-2056, 1997.

LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; DETOMASO, A.; LOVECCHIO, G.; VILLANI, G. Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 59, p. 397-403, 2005.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MALIK, P.K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MEIJER, M. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, p. 217-225, 2001.

MELIÁN J. A. H.; RODRIGUEZ J. M.;SUÁREZ V. A.; RENDÓN T. E.; CAMPO. V. C.; ARANA J.; PEÑA P. J. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere**. v. 41, p. 323-327, 2000.

MERİÇ, S; KABDAŞH, I.; TÜNAY, O.; ORHON, D. Treatability of strong wastewaters from polyester manufacturing industry. **Water Science Technology**, v. 39, p. 1-7, 1999.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3rd ed. McGraw-Hill, 1991. 1334p.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229p. Tese de doutorado. Departamento de Química – UFPR, Curitiba, 2005.

MUÑOZ, I.; RIERADEVALL, J.; TORRADES, F.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching kraft mill effluent. **Chemosphere**, v. 62, p. 9-16, 2006.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n.1, p. 61-68, 2004.

NEHDI, M.; SUMNER, J. Recycling waste latex paint in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 857-863, 2003.

OELLER, H.-J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 269-276, 1997.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W. F. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

OVERBEEK, A.; BÜCKMANN, F.; MARTIN, E.; STEENWINKEL, P.; ANNABLE, T. New generation decorative paint technology. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 125-139, 2003.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.

PAPASAVVA, S.; KIA, S.; CLAYA, J.; GUNTHER, R. Characterization of automotive paints: an environmental impact analysis. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, p. 193-206, 2001.

PERALTA-ZAMORA.; KUNZ A.; MORAES S. G.; PELEGRINI.; MOLEIRO P. C.; REYES J.; DURÁN N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**. v. 38, p. 835-852, 1999.

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. Editora Prentice Hall. 1989.

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305 – 5311. 2005.

RODRIGUES, M. B. **Integração de processos redutivos e oxidativos para a degradação biótica e abiótica de efluente industrial oriundo do processo de produção de 2,4,6 – Trinitrotolueno**. 2005. (Tese de Doutorado). Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Faenquil, Lorena, 2005.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 129-135, 2002.

RODRÍGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement**. 2003. 322p. (Tese de Doutorado). Departament D'Enginyeria Química I Metalurgia – Facultat de Química – Universitat de Barcelona, Barcelona, 2003.

SAPOZHNIKOVA, Y.; BAWARDI, O.; SCHLENK, D., Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA. **Chemosphere**, v. 55, p.797-809, 2004.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P.M.; SCHRÖDER, H. Fr. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p. 644-655, 2005.

SCHULTZ, E.; VAAJASAARI, K.; JOUTTI, A.; AHTIAINEN, J. Toxicity of industrial wastes and waste leaching test eluates containing organic compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 52, p. 248-255, 2002.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, p. 20-25. 2004.

STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PEREZ-BENDITO, D. Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3845-3856, 2001.

SOUZA, D. R.; FLEURY, E. T.; DUARTE, M.; GIRARDI, G. S.; VELANI, V.; MACHADO, A.E. H.; SATTLER, C.; OLIVEIRA, L.; MIRANDA, J. A. Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton-like reactions. **Journal of photochemistry and photobiology**, v. 179, p. 269-275, 2006.

TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N.H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. **Ultrasonics**, v. 42, p. 603-609, 2004.

THIRUVENKATACHARI, R.; KWON, T. O.; JUN, J. C.; SUBRAMANIAN, B.; MATHESWARAN, M. MOON, I. S. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). **Journal of Hazardous Material**, v. 34, p. 456-468, 2006.

VARECKOVA, D.; PODZIMEK, S.; LEBDUSKA, J. Characterization of alkyd resins by size exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering photometer. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, p. 31-36, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), 1997. v.1, p.243.

WANG G.; LIAO C.; WU F. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 379-387, 2001.

WEISS, K. D. Paint and Coatings: a mature industry in transition. **Prog. Polym. Sci**, v. 22, p. 203-245, 1997.

WU J.; RUDY K.; SPARK J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental research**, v. 4, p. 339-346, 2000.

YONAR, T.; KESTIOGLU, K.; AZBAR, N. Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 223-228, 2006.

ZHANG, L.; NIU, J.L. Effects of substrate parameters on the emissions of volatile organic compounds from wet coating materials. **Building and Environment**, v. 38, p. 939-946, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A1 – AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} E H_2O_2

A fim de determinar a faixa de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 para os estudos de degradação do efluente resina poliéster, realizou-se um estudo preliminar com experimentos a concentrações crescentes de peróxido e em presença de irradiação ultravioleta. Em seguida, foram realizados experimentos com concentrações crescentes de Fe^{2+} e uma concentração fixa de peróxido, também na presença de irradiação ultravioleta. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras A.1 e A.2.

É possível observar na Figura A.1 que a redução de DQO aumenta lentamente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, em que a maior redução de DQO obtida foi de 18 % nas condições de $20,0 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , em pH 3 e na presença de irradiação UV.

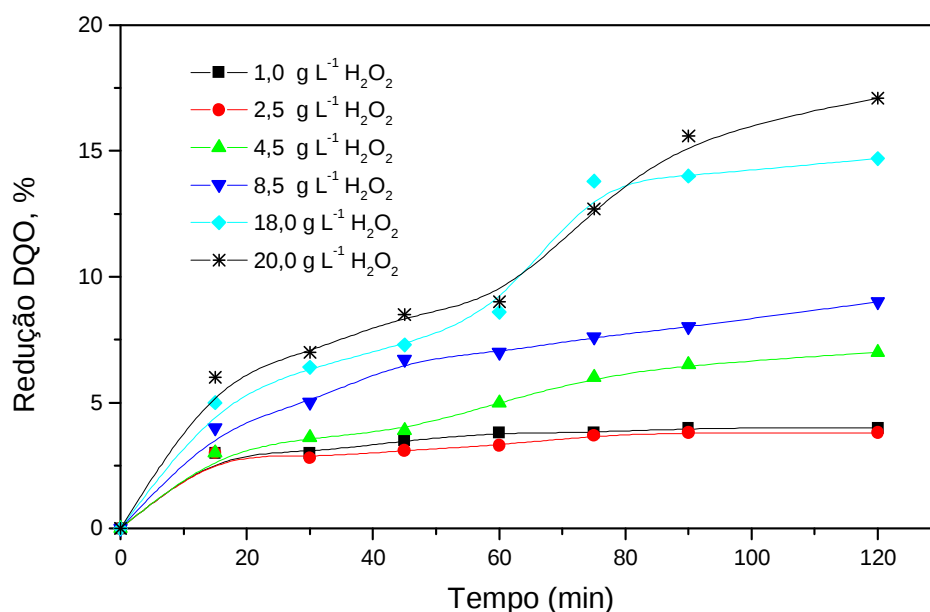


Figura A.1 – Estudo do efeito do H_2O_2 sobre a redução de DQO do efluente resina poliéster.

A faixa de concentração de Fe^{2+} foi determinada a partir de experimentos realizados em diferentes concentrações de Fe^{2+} , sob um valor fixo de peróxido de hidrogênio e pH ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1,8 \text{ g L}^{-1}$, pH 3, irradiação UV), Figura A.2. No primeiro experimento, utilizando-se uma concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} houve uma redução de cerca de 8 % na DQO, chegando a cerca de 20 % de redução em uma concentração de $1,2 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

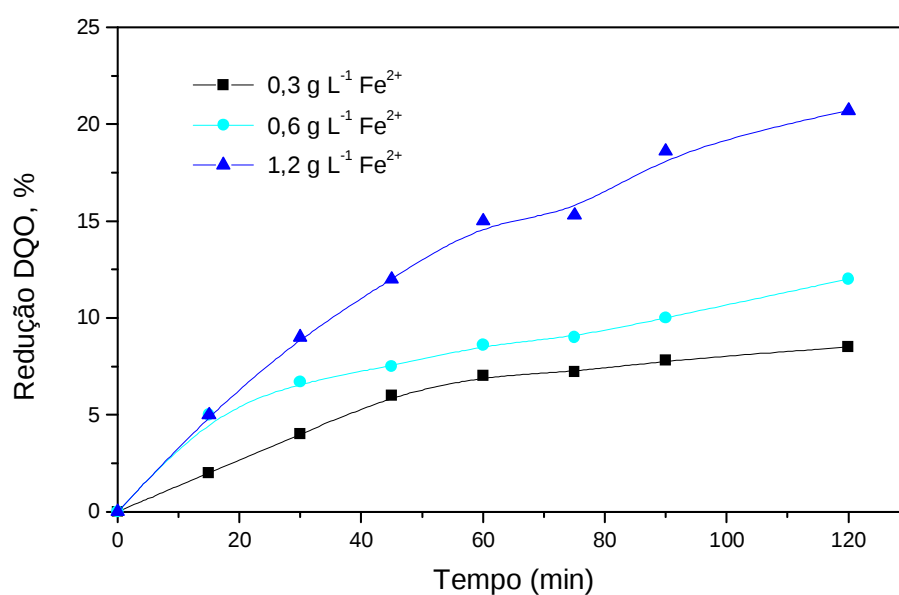


Figura A.2 – Estudo do efeito da concentração de Fe^{2+} sob um valor fixo de peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,8 \text{ g L}^{-1}$, pH 3 e irradiação UV).

APÊNDICE A2 – CINÉTICA DA CONDIÇÃO DE MELHOR AJUSTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE OZÔNIO

Em função dos resultados obtidos no planejamento Taguchi, em que o processo foto-Fenton demonstrou possuir os parâmetros mais significativos para o tratamento do efluente resina poliéster, realizou-se um estudo cinético da melhor condição experimental obtida neste planejamento. Foram realizadas duas cinéticas do ponto de melhor ajuste do planejamento Taguchi, em que as variáveis significativas foram ajustadas em seu melhor nível: pH 3, 35 °C, agitação 150 rpm, 0,6 g L⁻¹ Fe²⁺, 28,6 g L⁻¹ H₂O₂, sendo a primeira cinética realizada na presença e a segunda na ausência de ozônio (Figura A.3).

A cinética do ponto de melhor ajuste demonstrou uma redução da DQO de aproximadamente 30 % em 120 minutos de tratamento, com uma estabilização até o tempo final de 360 minutos. É importante salientar que ocorreu um rápido consumo de peróxido de hidrogênio em até 60 minutos de tratamento.

Apesar da variável concentração de ozônio não ter se mostrado muito significativa na faixa de variação estudada, a presença de ozônio foi muito importante para o processo, sendo demonstrado pela diferença dos resultados obtidos entre a cinética de degradação do efluente resina poliéster no ponto de melhor ajuste na presença e na ausência de ozônio.

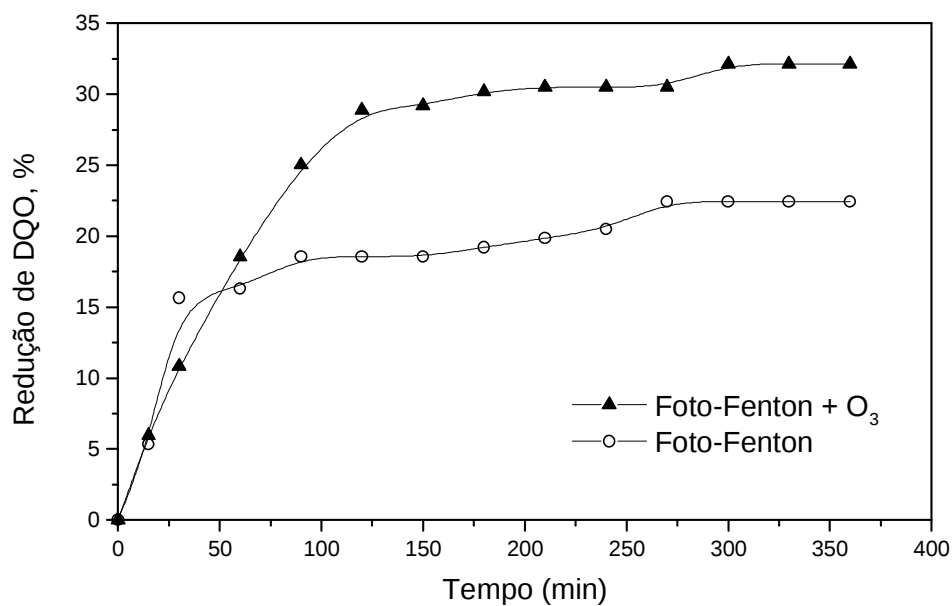


Figura A.3 – Cinética de degradação do efluente resina poliéster (pH3, 35 °C, agitação 150 rpm, 0,6 g L⁻¹ Fe²⁺, 28,6 g L⁻¹ H₂O₂, na ausência e presença de uma vazão de 0,21 g h⁻¹ de ozônio).

APÊNDICE A3 – QUANTIFICAÇÃO DE OZÔNIO

Vários fatores podem influenciar a quantidade e a concentração de ozônio gerada pelo ozonizador (Efeito Corona), como a variação de temperatura, voltagem aplicada e fluxo de gás. Sendo o fluxo de oxigênio uma variável determinante para controle da produção de ozônio, foram realizados experimentos visando relacionar valores de vazão de gás oxigênio (permitidos pelo sistema em escala de bancada) com a quantidade de ozônio coletada em frascos lavadores em determinados intervalos de tempo.

Os valores de dose de ozônio foram determinados pelo método iodométrico APHA (2350, 1995). Para cada experimento foram adicionados a um frasco lavador um volume de 200 mL de solução aquosa de Iodeto de Potássio (KI 6 %) e 40 mL de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹, sendo a este frasco conectado um segundo frasco lavador com a mesma solução aquosa.

A vazão de entrada do gás (O₂) foi ajustada em cinco níveis: 2, 3, 5, 6 e 7 L h⁻¹, obtendo-se taxa de produção de O₃ de 0,078, 0,132, 0,163, 0,185 e 0,21 g h⁻¹, respectivamente (Figura A.4), sendo que cada experimento foi ozonizado durante 30 minutos.

Para verificar estabilidade da vazão de ozônio, uma corrente de O₂ foi passada em um frasco lavador, porém a cada 10 minutos foi realizada a troca do frasco com nova solução de iodeto de potássio. Para cada amostra foi realizada a quantificação de ozônio, o que permitiu observar que houve uma estabilidade da passagem de oxigênio durante os 85 minutos observados (Figura A.5).

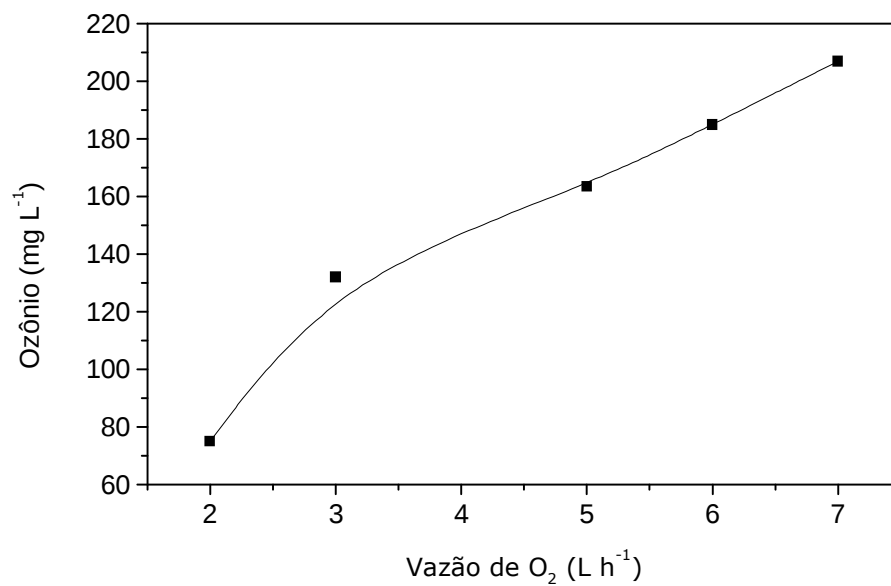


Figura A.4 – Quantificação de ozônio correspondente à vazão de oxigênio fornecida pelo sistema

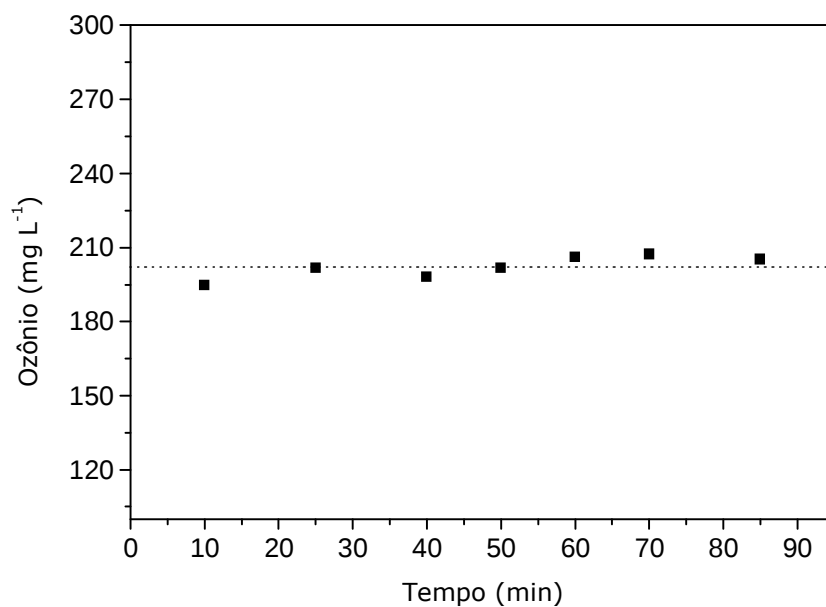


Figura A.5 – Estudo da estabilidade do ozônio gerado durante 85 minutos da passagem de uma corrente de ozônio.

APÊNDICE A4 – CROMATOGRAMAS DE ALGUNS REAGENTES UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES

A seguir estão apresentados os cromatogramas de alguns reagentes padrões mais utilizados na fabricação de resinas poliésteres.

Condições de operação: Coluna Waters Nova-Pack C-18 (3,9 x 150 mm);
Temperatura ambiente;
Eluente: acetonitrila / água deionizada 50:50 % v/v.;
Fluxo: 0,5 mL/ min;
Volume de amostra: 20 μ L;
Detector: UV/visível;
Comprimento de onda: 200 nm.

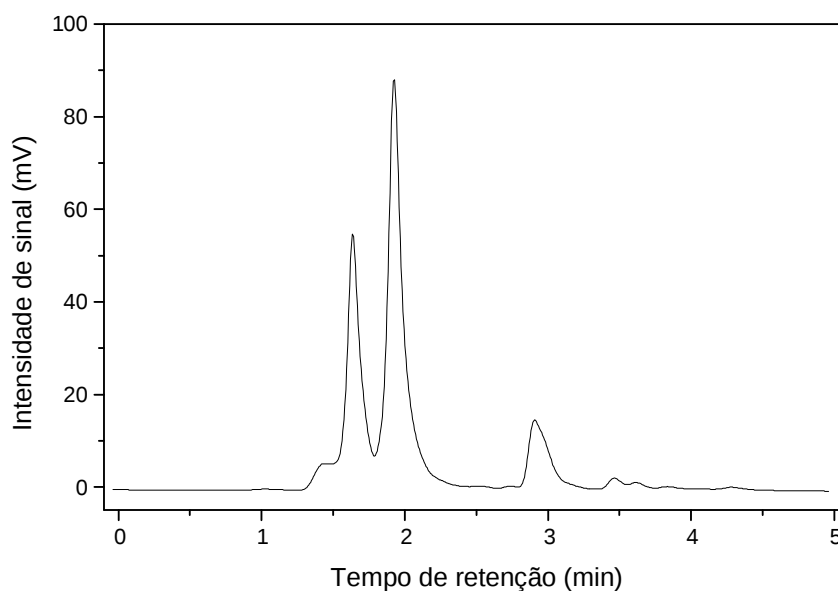


Figura A.6 – Cromatograma do trimetilpropano (TMP) 10 g L⁻¹ diluído em solução de acetonitrila/água 50:50 % v/v.

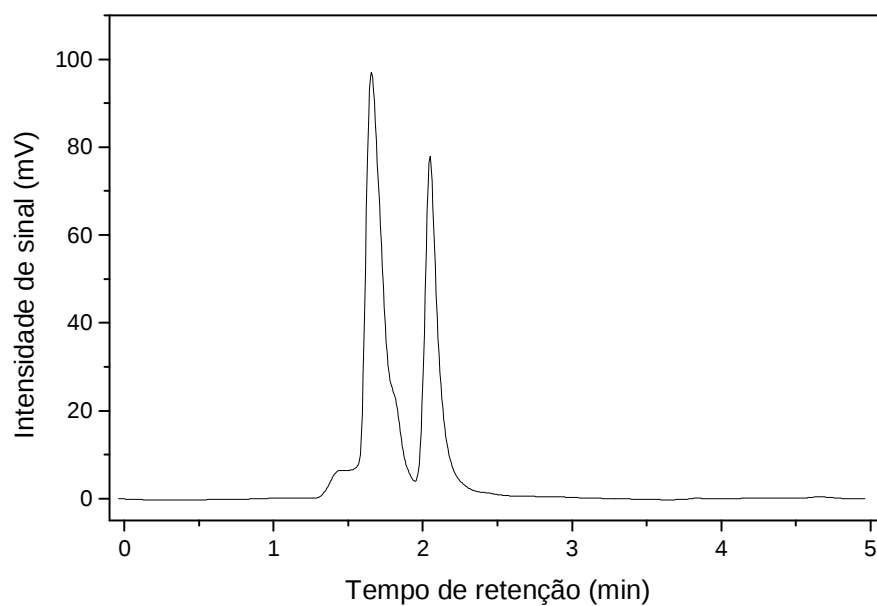


Figura A.7 – Cromatograma do neopentilglicol (NPG) 10 g L^{-1} diluído em solução de acetonitrila/água 50:50 % v/v.

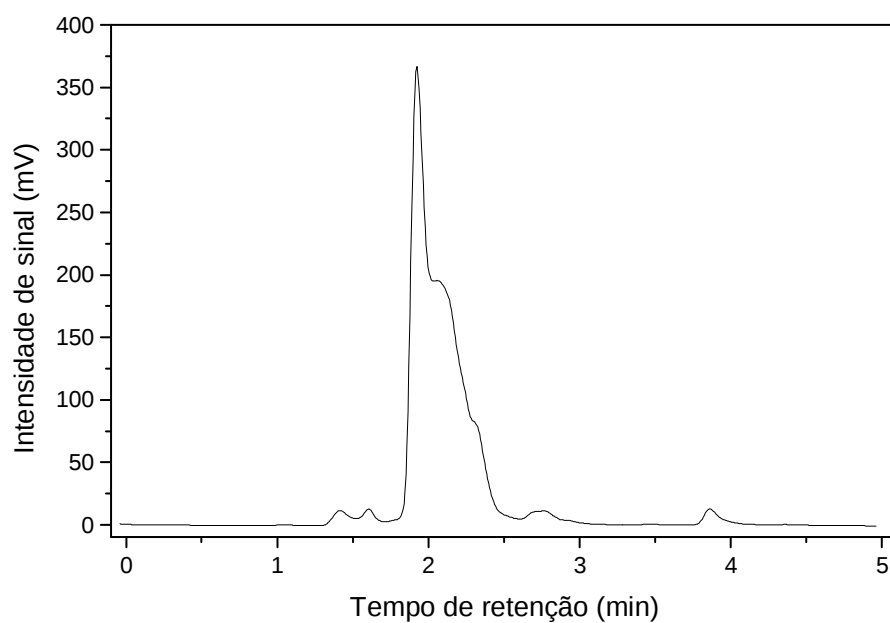


Figura A.8 – Cromatograma do propilenoglicol 10 % diluído em solução de acetonitrila/água 50:50 % v/v.

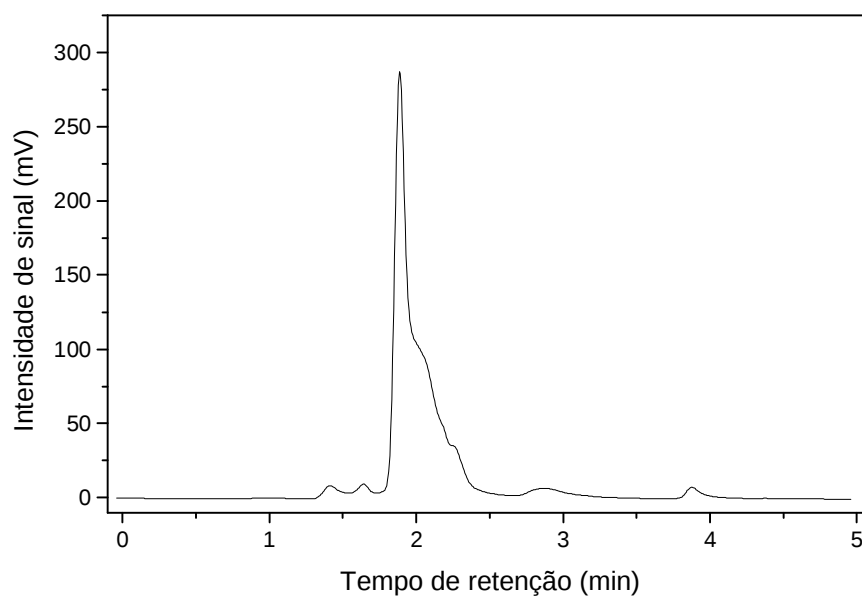


Figura A.9 – Cromatograma do etilenoglicol 10 % diluído em solução de acetonitrila/água 50:50 % v/v.

APÊNDICE A5 – CROMATOGRAMAS DAS CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE RESINA POLIÉSTER

Os cromatogramas das cinéticas de tratamento do efluente resina poliéster realizadas através de processos oxidativos avançados estão apresentados a seguir. É possível observar a redução de área dos picos obtidos, em tempos de retenção de aproximadamente 2 e 4 minutos, nas cinéticas de degradação do efluente.

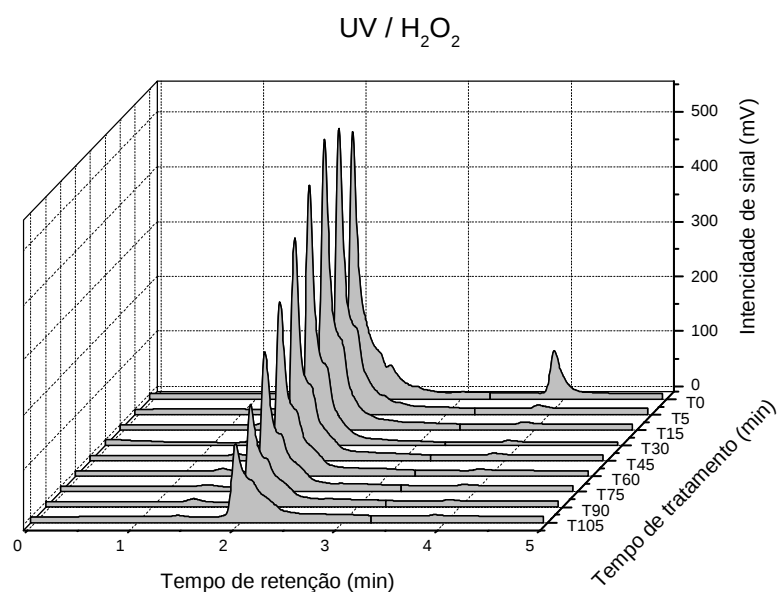


Figura A.10 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através do processo UV/H₂O₂ (pH 3, 56 g L⁻¹ H₂O₂, 35 °C, agitação de 150 rpm, irradiação UV) até 105 minutos de tratamento.

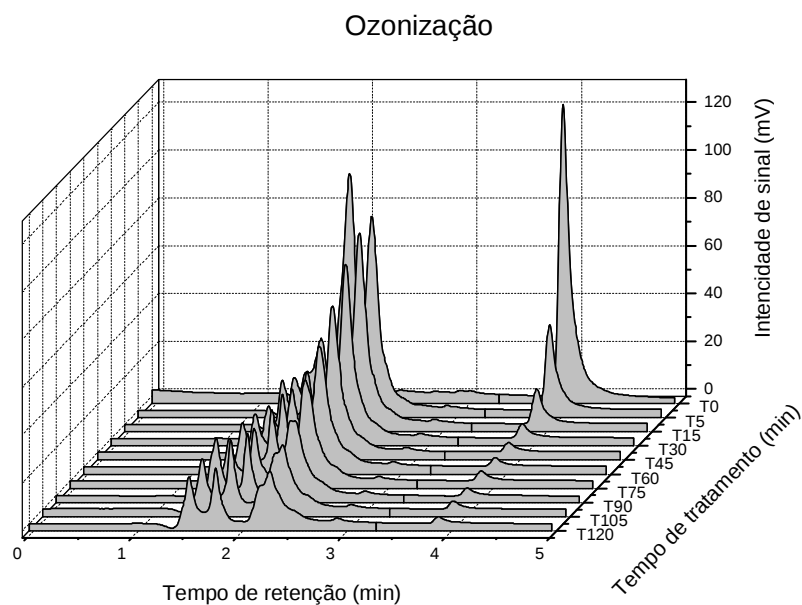


Figura A.11 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através de ozonização (pH 3, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, 35°C , agitação de 150 rpm) até 120 minutos de tratamento.

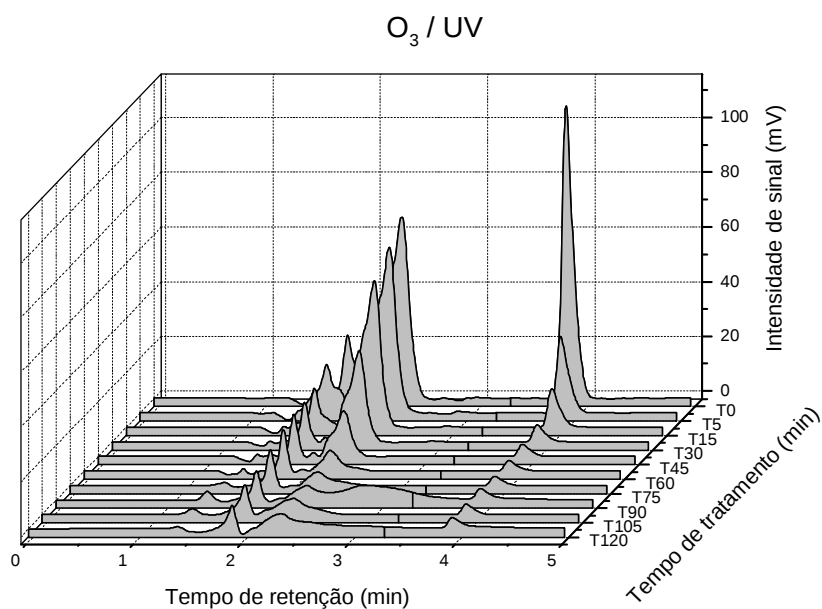


Figura A.12 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através do processo O_3/UV (pH 3, $0,21 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$, 35°C , agitação de 150 rpm, irradiação UV) até 120 minutos de tratamento.

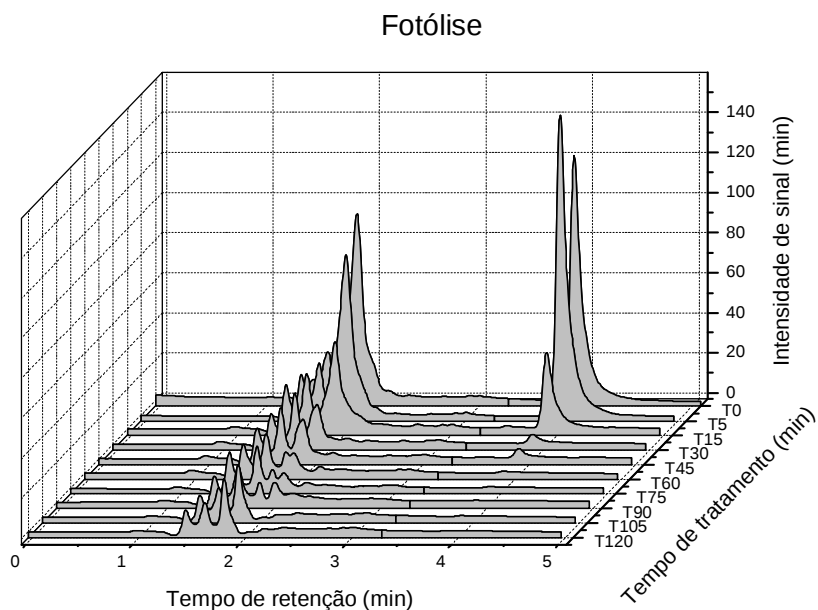


Figura A.13 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através de fotólise (pH 3, 35 °C, agitação de 150 rpm, irradiação UV) até 120 minutos de tratamento.

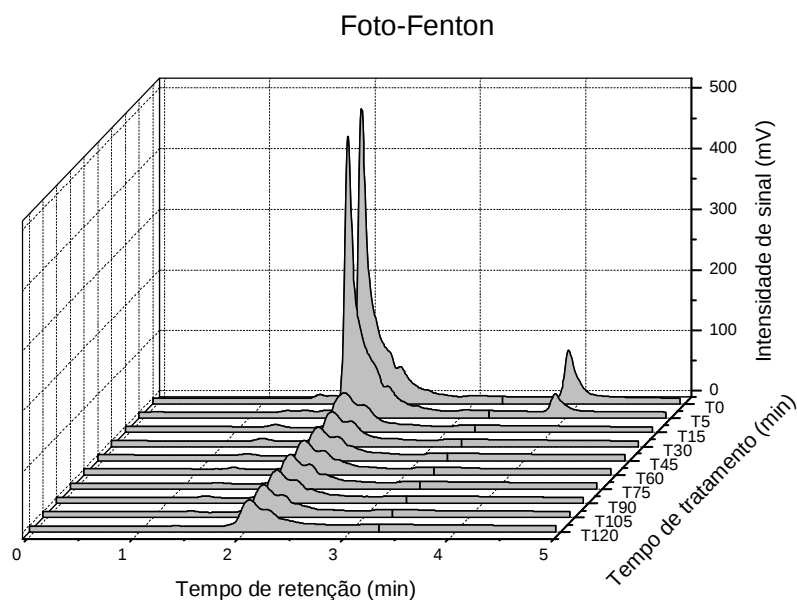


Figura A.14 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através do processo Foto-Fenton (pH 3, 56 g L⁻¹ H₂O₂, 1500 mg L⁻¹ Fe²⁺, 35 °C, agitação de 150 rpm, irradiação UV) até 120 minutos de tratamento.

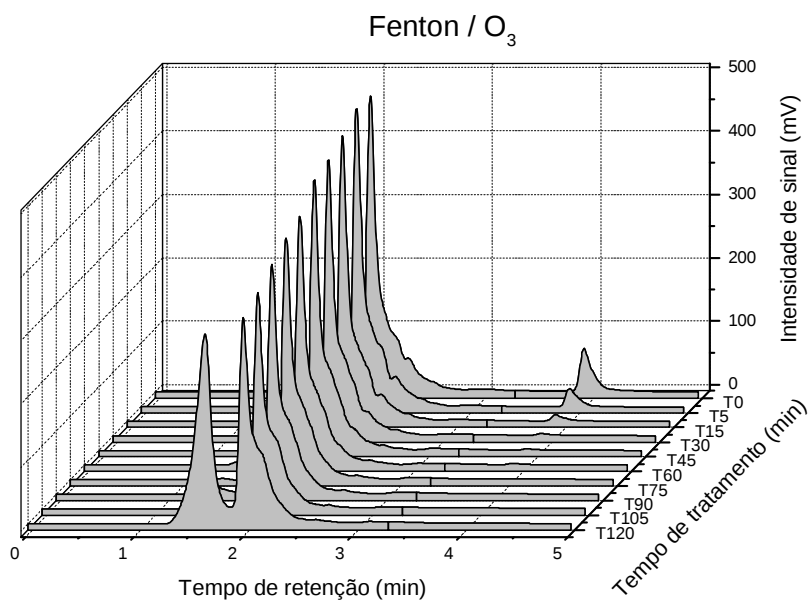


Figura A.15 – Cromatogramas da cinética de degradação do efluente resina poliéster através do processo Fenton/O₃ (pH 3, 0,21 g h⁻¹ O₃, 56 g L⁻¹ H₂O₂, 1,5 g L⁻¹ Fe²⁺, 35 °C, agitação de 150 rpm) até 120 minutos de tratamento.