

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PAULA MARQUES PESTANA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO
DE FOTÓLISE EM REATORES BATELADA: INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA NA SUPERFÍCIE DE EXPOSIÇÃO**

SANTOS/SP

2018

PAULA MARQUES PESTANA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO
DE FOTÓLISE EM REATORES BATELADA: INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA NA SUPERFÍCIE DE EXPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Karina Tamião de Campos Roseno e do Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior.

SANTOS/SP

2018

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

Pestana, Paula Marques.
Degradação do corante azul de metileno através do processo de fotólise em reatores batelada: Influência da radiação ultravioleta na superfície de exposição / Paula Marques Pestana. - 2018.
34 f.

Orientadora: Dr^a. Karina Tamião de Campos Roseno.
Coorientador: Dr. Deovaldo de Moraes Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, 2018.

1. Fotólise. 2. Azul de Metileno. 3. POA. 4. Catalisador.
5. Reatores.
I. Roseno, Karina Tamião de Campos.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai Luiz Gonzaga Pestana, minha mãe Enilda Marques Pestana e aos meus filhos Gabriel Pestana e Guilherme Pestana que foram com certeza minha fonte de inspiração e meu combustível para plena conclusão deste trabalho.

RESUMO

Diversas atividades desenvolvidas pelos homens geram poluentes e afetam a qualidade da água e do corpo receptor. Dentre as indústrias, o setor têxtil se destaca na emissão de poluentes, pela extensiva utilização de corantes reativos, contaminando os efluentes durante seus processos produtivos. Tendo em vista a baixa eficácia dos sistemas tradicionais de tratamentos de água na remoção destes contaminantes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ganham cada vez mais espaço entre as pesquisas mais recentes, eis que seus métodos apresentam vasta aplicação no tratamento de efluentes de difícil degradação. Tais processos permitem tanto a mineralização de poluentes em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, quanto sua transformação em produtos menos complexos, baseados na oxidação química pela geração de radicais OH através da incidência de radiação UV. O objetivo principal deste trabalho foi projetar e construir uma unidade de bancada para o estudo do processo de fotólise com o propósito de avaliar a influência da superfície exposta à radiação UV em reatores batelada no formato cilíndrico com diferentes tamanhos de raio, avaliando a eficiência na remoção do corante azul de metileno. Experimento este que poderá posteriormente ser adaptado ao estudo de outros processos oxidativos avançados (POA), tais como foto-Fenton, Fenton, ou ainda ser avaliado com a utilização de um reator de uso contínuo. No experimento foram confeccionados três reatores de mesmo volume, cada um com diâmetro 50% maior que o outro. Para a obtenção dos dados os reatores foram submetidos à radiação UV por um período de seis horas. Foram realizadas tréplicas de medições de leitura da concentração do azul de metileno a cada hora. Para efetuar as leituras foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS. A partir dos dados obtidos calculou-se a média de degradação de cada reator, cujos resultados foram apresentados em gráfico comparativo. Como resultado pode-se observar que a degradação encontrada no reator de maior diâmetro foi superior aos demais, observando que quanto maior a área de exposição do reator mais o processo pode ser otimizado.

Palavras-chave: Fotólise. Azul de Metileno. POA. Catalisador. Reatores.

ABSTRACT

Several activities have been developed to generate pollutants and affect the quality of the water and the receiving body. Among the industries, the textile sector stands out in the emission of pollutants, by the extensive use of reactive dyes, contaminating the effluents during their productive processes. Advanced Oxidative Processes (POA) gain more and more space among the most recent experiences, since their uses are in high time without treatment of effluents of difficult degradation. Such processes result in both a mineralization of pollutants in CO₂, H₂O and inorganic ions, as well as their substitution in less complex products, as in chemical oxidation by the generation of OH radicals through the incidence of UV radiation. The main objective of this design was to design and propose a bench unit for the research process with the purpose of evaluating the influence of the surface of the UV radiation on reactors baptized in the cylindrical format with different sizes of rays, evaluating a technique in the removal of the blue dye of methylene. What is more likely to be adapted to the study of other advanced oxidative movements (POAs), such as photo-Fenton, Fenton, or the use of an indicator of continuous use. In the experiment three reactors of the same volume were made, each with 50% greater than the other. For the data of the reactors were submitted to UV radiation for a period of six hours. Measurements were taken to read the concentration of methylene blue every hour. A UV-VIS spectrophotometer was used to perform the readings. From the obtained data an average value of degradation of each reactor was calculated, in which the results were presented in comparative graph. As a result it could be that the degradation did not have a higher degree of quality was superior to the others, since the greater the area of exposure of the process or more optimized.

Keywords: Photolysis. Methylene Blue. POA. Catalyst. Reactors.

Lista de ilustrações

Figura 1 - Esboço da unidade experimental: 1) Exaustão; 2) caixa de madeira; 3) reator; 4) lâmpada; 5) solução de corante; 6) ventilador para refrigeração; 7) Estante com garra para fixação da lâmpada.....	4
Figura 2 - Câmara de madeira.	5
Figura 3 - Detalhe da lâmpada colocada no sistema: (A) Lâmpada com o bulbo retirado (B) Lâmpada no soquete.....	5
Figura 4 - Câmara do sistema de fotólise. 1) exaustão do ar interno; 2) estante para suporte da lâmpada; 3) Soquete para fixação da lâmpada ; 4) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; 5) Ventilador.....	6
Figura 5 - Reatores confeccionados. a) Reator 1; b) Reator 2 e c) Reator 3.	6
Figura 6 - Solução inicial de concentração 16 mg/l.....	7
Figura 7 - Reator 1 posicionado na câmara.	8
Figura 8 - Reator 2 posicionado na câmara.	9
Figura 9 - Reator 3 posicionado na câmara	9
Figura 10 - Comparativo das degradações nos reatores.	15

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dimensão dos reatores.	6
Tabela 2 - Situações estudadas.	11
Tabela 3 - Resultados obtidos nas situações estudadas.	12
Tabela 4 - Resultados obtidos no Reator 1.	13
Tabela 5 - Resultados obtidos no Reator 2.	13
Tabela 6 - Resultados obtidos no reator 3.	14

LISTA DE SIGLAS

DQO	Demanda Química de Oxigênio.
POA	Processos Oxidativos Avançados.
UV	Ultravioleta.
ETA	Estações de Tratamento de Água.

LISTA DE SÍMBOLOS

cm ²	Centímetros cuadrados.
Cr	Cromo.
Cu	Cobre.
h	Hora.
m ³	Metros Cúbicos.
mg/ℓ	Miligramas por litro
mℓ	Mililitro.
mm	Milímetro.
Ni	Níquel.
TiO ₂	Dióxido de titânio.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Objetivos.....	2
1.1.1.	Objetivo Geral.....	2
1.1.2.	Objetivos Específicos.....	3
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	4
2.1.	Projeto e Construção da Unidade Experimental:.....	4
2.2	Influência da área de exposição.....	7
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
3.1	Projeto e Construção da Unidade Experimental.....	10
3.2.	Influência da área de exposição do efluente a radiação UV (validação do sistema operacional).	10
3.3	Influência da área de exposição.....	12
4.	Conclusão.....	16
5 -	VERSÃO COMPACTA.....	17
6.	REFERÊNCIAS.....	23

1. INTRODUÇÃO

A evolução das concentrações urbanas, decorrente do desenvolvimento industrial, trouxe algumas consequências à natureza, tais como a geração de efluentes sólidos, gasosos e líquidos (DEZOTTI, 2008).

Dezotti (2008) destaca que os efluentes líquidos são responsáveis pela maioria dos poluentes emitidos em nosso planeta, repercutindo na elaboração da Legislação Ambiental e fiscalização pelos órgãos públicos.

A indústria têxtil é o ramo de atividade que mais consome a água industrial do mundo, cerca de 15%, totalizando um montante anual em torno de 30 milhões de metros cúbicos (m³). O processo têxtil é também o responsável pela maior emissão de efluentes líquidos na natureza, principalmente na etapa de tinturaria (REBOUÇAS; BRAGA e TUNDISI, 2006).

Os efluentes têxteis são altamente coloridos, devido à presença de corantes que não aderem à fibra no processo de tingimento, tendo como agravante a grande quantidade de sólidos suspensos, pH flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni e Cu) (ARAÚJO *et al.*, 2006). Estima-se que algo em torno de 1% a 15% dos corantes envolvidos nos processos têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberados nos efluentes (GALINDO *et al.*, 2001).

Em decorrência da alta solubilidade em água, os corantes podem ser absorvidos por variados tipos de organismos, reagindo com fibras naturais, proteínas, celulose, além de promover alterações na atividade fotossintética dos sistemas aquáticos. Tais compostos podem permanecer por cerca de 50 anos nos ecossistemas aquáticos e terrestres, colocando em risco sua estabilidade (PESTANA *et al.*, 2017).

Na busca pela remoção destes corantes, os tradicionais sistemas de tratamento de água não têm demonstrado a eficácia necessária. Neste sentido, novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos, dentre os quais se destacam os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) (PESTANA *et al.*, 2017).

Os POAs são processos de oxidação onde radicais hidroxilas são gerados em quantidade suficiente para funcionar como principais agentes oxidantes. São considerados processos promissores para eliminar a contaminação do meio

ambiente por micro poluente recalcitrante: fotocátalise, processos Fenton, foto Fenton e fotólise (ASSALIN, 2001).

A fotodegradação ou processo de fotólise pode ocorrer de maneira direta ou indireta. De forma direta quando os fótons emitidos por radiação incidente são absorvidos pela molécula do corante, provocando a clivagem das ligações químicas entre os átomos. Já na forma indireta, algumas moléculas, presentes no meio, são excitadas pela radiação incidente e, na sequência, são quebradas pelos raios gama, raio-X, visível, infravermelho, ou ultravioleta (UV). Um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir na degradação dos microcontaminantes (LOPES, 2014). Tendo em vista a crescente aplicação deste processo, muitos estudos estão sendo direcionados com um intuito de avaliar a degradação de vários compostos orgânicos através da fotólise e também por processos combinados como a fotocátalise heterogênea.

Muito embora tenham sido usados desde o começo do século XX, os sistemas operados em bateladas, considerados interessantes, apresentavam dificuldades operacionais inerentes ao seu funcionamento intermitente (IRVINE e BUSCH, 1979). No entanto, o desenvolvimento de sistemas de controle computadorizados, associados ao domínio da microbiologia, aplicado em processos de depuração biológica de efluentes orgânicos fomentou a utilização prática dos sistemas operados em bateladas.

Dentro deste contexto, o presente trabalho visou estudar a aplicação do processo de fotólise na degradação de um corante presente nos efluentes têxteis, através de um sistema de operação em batelada. Pretendeu-se verificar a influência da radiação ultravioleta na área de exposição fornecida pelo reator.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

- Avaliar a influência da área de exposição na degradação do corante azul de metileno pelo processo de fotólise em reatores batelada.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Projeto e construção de uma unidade de bancada para o sistema de estudo do processo de fotólise.
- Avaliar a influência da superfície exposta a radiação UV em três reatores batelada no formato cilíndrico com diferentes tamanhos de raio, verificando a eficiência na remoção do corante azul de metileno.

A presente pesquisa foi estruturada em capítulos. O capítulo 2 apresenta os materiais adotados na pesquisa e os métodos de experimentos: apresentando o projeto e a construção da unidade experimental, bem como a influência da superfície exposta à radiação ultravioleta na degradação do corante azul de metileno.

Já nas divisões subseqüentes são abordados os resultados e discussão, no Capítulo 3, e a conclusão, no Capítulo 4.

2. MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foi projetada e construída uma unidade de bancada para o sistema de estudo do processo de fotólise, como o objetivo de avaliar a influência da superfície exposta à radiação UV em três reatores batelada no formato cilíndrico com diferentes tamanhos de raio, verificando a eficiência na remoção do corante azul de metileno.

2.1. Projeto e Construção da Unidade Experimental:

Para a realização do presente trabalho foi montada uma câmara de madeira de 3 mm de espessura conforme o esboço mostrado na figura 1.

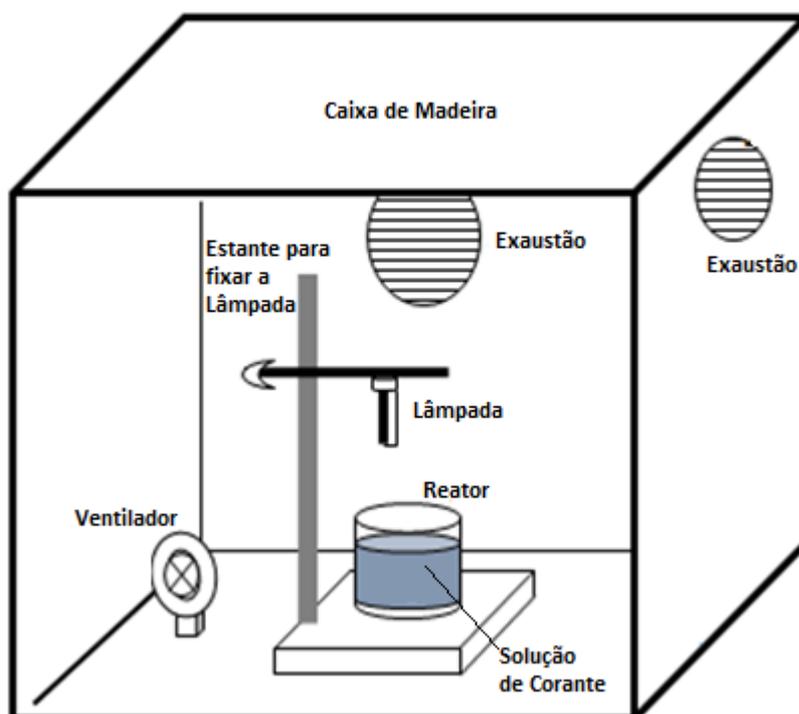


Figura 1 - Esboço da unidade experimental.

A câmara de madeira tem como finalidade proteção da emissão dos raios Ultra Violeta para o meio externo (Figura 2). Foram feitos furos para exaustão do ar quente confinado na câmara produzido pelo aquecimento da lâmpada.



Figura 2 - Câmara de madeira.

Dentro da câmara foi colocada uma estante com uma garra para segurar o soquete da lâmpada e também controlar a distância entre a lâmpada e a superfície do reator que continha a solução do corante, como mostrada na figura 3.

A fonte de radiação UV utilizada nos experimentos de fotólise foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 125 W com bulbo (externo) removido, modelo HPL-N, Philips.

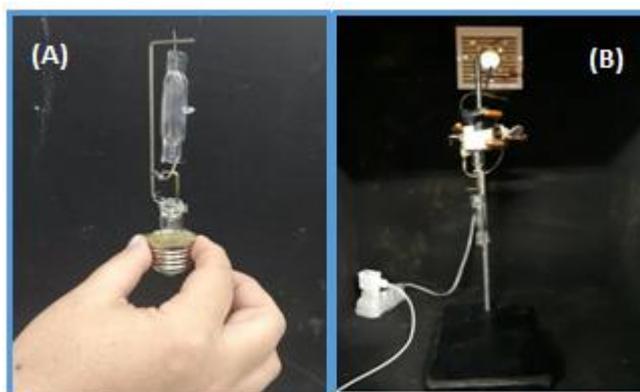


Figura 3 - Detalhe da lâmpada colocada no sistema: (A) Lâmpada com o bulbo retirado (B) Lâmpada no soquete.

A Unidade experimental completa pode ser observada na figura 4.

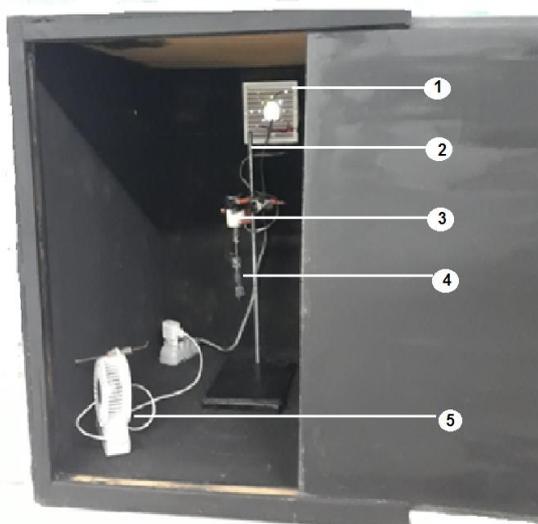


Figura 4 - Câmara do sistema de fotólise. 1) exaustão do ar interno; 2) estante para suporte da lâmpada; 3) Soquete para fixação da lâmpada; 4) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; 5) Ventilador.

Foram construídos três reatores cilíndricos em acrílico (Figura 5), com volume de 600 ml cada, cujas dimensões são mostradas na Tabela 1. Os três reatores em batelada foram confeccionados com diâmetros de, aproximadamente, cinquenta por cento um maior que o outro, porém todos com o mesmo volume (600 ml).

Tabela 1 - Dimensão dos reatores.

REATOR	D mm	H mm
1	94,5	85,5
2	144,0	36,8
3	215,0	16,5

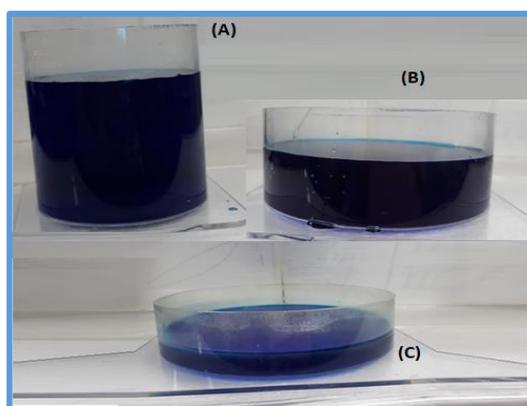


Figura 5 - Reatores confeccionados. a) Reator 1; b) Reator 2 e c) Reator 3.

2.2 Influência da área de exposição

Para estudar a influência da superfície exposta à radiação ultravioleta na degradação do corante azul de metileno foram utilizadas soluções de concentração 16 mg/ℓ (solução inicial). Tal concentração foi adotada após a realização de testes de leitura no espectrofotômetro utilizado para obtenção da absorbância (concentração), **16 mg/ℓ** foi a máxima concentração cuja absorbância pode ser lida com exatidão pelo equipamento.

A Figura 6 apresenta a solução inicial de concentração 16 mg/ℓ do corante azul de metileno.



Figura 6 - Solução inicial de concentração 16 mg/ℓ.

O espectrofotômetro utilizado para medição da absorbância foi o E-225D que é um aparelho de leitura direta, com mono-feixe, grade de difração, combinando alta precisão, flexibilidade na aplicação e simplicidade operacional. O seu sistema óptico com feixe simples, foi projetado para proporcionar, alcance espectral amplo e contínuo de 320 nm até 1000 nm, banda estreita de 10 nm, luz espúria baixa (menor que 0,3 % T) exatidão do comprimento de onda melhor que 2 nm.

Foi pré-determinada a distância constante de 10 cm da lâmpada UV à superfície do líquido (solução 16 mg/ℓ do corantes azul de metileno) nas três situações estudadas (diferentes reatores indicados na Tabela 1), cujo controle foi realizado pela haste móvel.

Foram preparadas 3 soluções com 500 ml cada (solução inicial a ser degradada do azul de metileno com concentração de 16 mg/ℓ). Uma solução foi colocada em local com ausência total de luz (escuro), a outra solução de 500 ml foi deixada sob a luz ambiente (artificial), e os outros 500 mL foram colocados no reator em estudo sob a radiação UV.

O reator 1 com 500 mL de solução de azul de metileno foi posicionado na câmara conforme a figura 7 e deixado durante seis horas. A cada hora foi retirada uma amostra de 5 mL da solução com uma seringa e colocada numa cubeta para leitura da absorbância pelo espectrofotômetro e medição da respectiva concentração. No mesmo momento, foram coletadas amostras das soluções colocadas no escuro e da deixada sob luz ambiente.

Os experimentos foram realizados em triplicata para maior confiabilidade dos resultados obtidos.

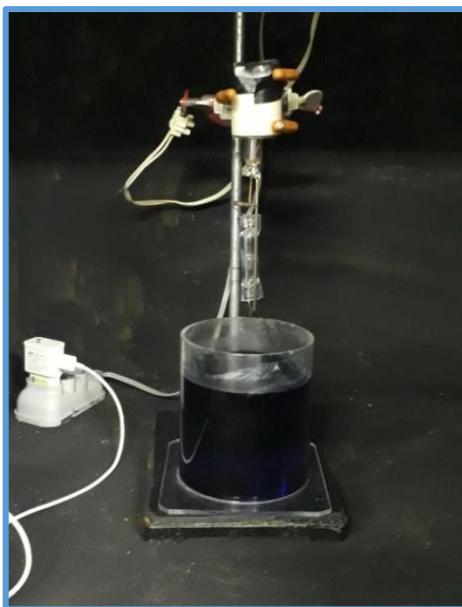


Figura 7 - Reator 1 posicionado na câmara.

O mesmo procedimento foi repetido para os reatores 2 e 3, tal como mostram as figuras 8 e 9.

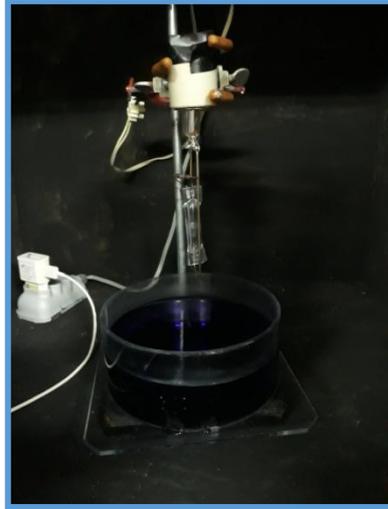


Figura 8 - Reator 2 posicionado na câmara.

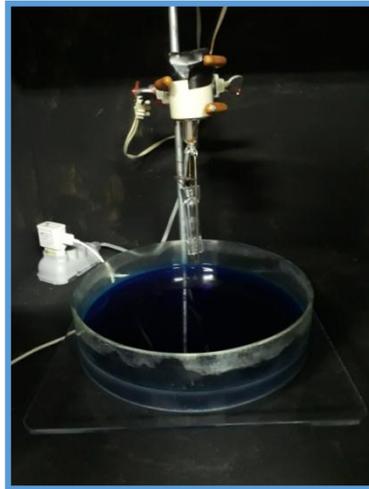


Figura 9 - Reator 3 posicionado na câmara .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Projeto e Construção da Unidade Experimental.

Foi verificada na literatura (BETAEQ,2016; URBANO, 2017; DEZOTTI, 2008) que os reatores utilizados nas pesquisas acerca de processos oxidativos avançados (POA) são, em sua grande maioria, realizados com reatores batelada, geralmente *beckers* de 500 mL e variação do número de lâmpadas UV. Neste sentido, buscou-se no presente trabalho construir um sistema que pudesse ser futuramente adaptado ao estudo de outros processos oxidativos avançados (foto-Fenton, Fenton, fotocatalise) e também substituir o reator batelada por um em operação contínua. Enfim, este trabalho é o primeiro de uma nova linha de pesquisa que surge na Universidade Santa Cecília, contribuindo para os Programas de Pós Graduação Mestrado em Engenharia Mecânica, Mestrado em Auditoria Ambiental e Cursos de Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia Química.

O processo estudado neste trabalho foi em batelada, pelo fato de ser o tipo utilizado em experimentos para novos processos, reações em fase líquida e tratamento de efluentes. Além disso, o reator batelada é de simples operação, construção e apresenta baixo custo em relação a outros tipos de reatores.

3.2. Influência da área de exposição do efluente a radiação UV (validação do sistema operacional).

Como ponto de partida para o processo de fotólise, foram realizados testes preliminares em quatro situações, tal como demonstrado na Tabela 2. Estes testes tiveram como intuito verificar a viabilidade dos experimentos. O objetivo principal do projeto foi a obtenção da degradação do corante no sistema construído. Primeiramente, as 4 soluções, de 500 mL cada, e concentração inicial de 16 mg/L, foram colocadas em distintas situações.

Na situação 1 a solução foi exposta à luz artificial. Na situação 2 em um Becker de 500 mL, onde foi acrescentado o catalisador TiO_2 da *Labsynth* produtos para Laboratório Ltda. A situação experimental 3 foi realizada com um reator de diâmetro 144 mm, dimensão cinquenta por cento maior que o Becker de 500 ml,

porém manteve-se o mesmo volume a ser degradado, sem acrescentar o catalisador. A situação 4 utilizou um reator de diâmetro 215 mm, com dimensão 50% maior que o reator utilizado na situação 3.

Tabela 2 - Situações estudadas.

Situação 1	Solução Controle Solução de 16 mg/ℓ exposta a luz artificial
Situação 2	Reator 1 (<u>Degradou 57,81%</u>) Foi utilizado nesta situação como reator um Becker de 500 mL. Solução exposta à radiação UV com catalisador TiO ₂ .
Situação 3	Reator 2 (<u>Degradou 39,98%</u>) Diâmetro de Base 50% maior que reator 1. Solução exposta à radiação UV.
Situação 4	Reator 3 (<u>Degradou 80,19%</u>) Diâmetro de Base 50% maior que reator 2. Solução exposta à radiação UV.

Na situação 1, como esperado, não ocorreu degradação. As situações experimentais 2, 3 e 4 foram expostas por 3 horas à radiação UV e as respectivas concentrações foram medidas a cada hora. A situação 2, com o uso do catalisador, degradou 57,81%. Já a situação 3, sem o uso de catalisador, o valor encontrado foi de 39,38%. Finalmente, a situação 4, apresentou a degradação máxima de 80,19%.

Estes resultados mostraram que o sistema construído foi capaz de degradar o corante, e ao aumentar a superfície de exposição obteve-se maior eficiência, mesmo comparando com o uso de catalisador. Portanto, foi possível dar prosseguimento aos estudos com o objetivo principal de avaliar a influência da superfície de exposição do efluente à radiação UV, sem a utilização de qualquer artifício, como é o caso do catalisador, ou outros reagentes, que trazem benefícios em termos de degradação, mas também encarecem o sistema, eis que carecem de processos de

separação posteriores.

A Tabela 3 exibe os resultados obtidos em cada uma das quatro situações estudadas.

Tabela 3 - Resultados obtidos nas situações estudadas.

TEMPO (h)	Situação 1 mg/l	Situação 2 mg/l	Situação 3 mg/l	Situação 4 mg/l
0	16,00	16,00	16,00	16,00
1	16,00	10,50	13,30	08,15
2	16,00	07,50	11,50	04,91
3	16,00	06,75	09,70	03,17

3.3 Influência da área de exposição

As tabelas 4, 5 e 6 mostram os resultados de degradação do corante em cada um dos reatores estudados, bem como a solução que foi mantida no escuro e a solução controle, sob luz artificial, as medições foram realizadas em triplicata para confiabilidade dos resultados apresentados. Foi feita uma média dos valores para a confecção do gráfico comparativo dos resultados (figura 10).

Os dados do reator 1 (diâmetro 94,5 mm e altura 85,5 mm) estão dispostos na tabela 4, onde pode-se observar os resultados em triplicata com valores praticamente iguais, realizadas com erro máximo de 0,64% entre as treplicas. Na primeira hora de experimento a degradação foi de 3,44%, na segunda hora de 6,81%, na terceira de 12,81%, na quarta de 14,81%, na quinta de 16,13% e em seis horas uma degradação do corante de 20,94%.

Tabela 4 - Resultados obtidos no Reator 1.

Tempo (h)	Concentração REATOR 1 AUSÊNCIA DE LUZ (mg /l)	Concentração REATOR 1 SOLUÇÃO CONTROLE (mg /l)	Concentração REATOR 1 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração REATOR 1 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração REATOR 1 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração MÉDIA (mg /l)
0	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
1	16,00	15,98	15,55	15,52	15,45	15,51
2	16,00	15,98	14,95	14,93	14,86	14,91
3	16,00	15,96	14,00	13,98	13,86	13,95
4	16,00	15,96	13,63	13,60	13,65	13,63
5	16,00	15,97	13,45	13,43	13,39	13,42
6	16,00	15,95	12,77	12,75	12,44	12,65

Na tabela 5 estão dispostos os resultados obtidos nos ensaios efetuados com o reator 2 (diâmetro 144 mm e altura 36,8 mm) o erro máximo encontrado nas triplicas do ensaio foi de 1,25%, em uma hora de experimento a degradação encontrada foi de 10,06%, na segunda hora foi de 22,44%, na terceira hora de 27,13%, na quarta hora de 34,94%, na quinta hora de 37,56% e a degradação no tempo de seis horas foi de 51,75 %.

Tabela 5 - Resultados obtidos no Reator 2.

Tempo (h)	Concentração REATOR 2 AUSÊNCIA DE LUZ (mg /l)	Concentração REATOR 2 SOLUÇÃO CONTROLE (mg /l)	Concentração REATOR 2 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração REATOR 2 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração REATOR 2 COM LÂMPADA UV (mg /l)	Concentração MÉDIA (mg /l)
0	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
1	16,00	15,98	14,09	14,37	14,72	14,39
2	16,00	15,98	12,41	12,15	12,66	12,41
3	16,00	15,96	11,70	11,55	11,72	11,66
4	16,00	15,96	10,60	10,28	10,44	10,41
5	16,00	15,97	10,05	9,75	10,18	9,99
6	16,00	15,95	7,85	7,44	7,87	7,72

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos no reator 3 (diâmetro 215 mm e 16,5 mm de altura), que foi de 46,44% na primeira hora, 59,13% na segunda hora,

74,88% na terceira hora, 82,44% na quarta hora, 92,69% na quinta hora e 98,13% na sexta hora de experimento.

Tabela 6 - Resultados obtidos no reator 3.

Tempo (h)	Concentração	Concentração	Concentração	Concentração	Concentração	Concentração
	REATOR 1 AUSÊNCIA DE LUZ (mg /l)	REATOR 1 SOLUÇÃO CONTROLE (mg /l)	REATOR 3 COM LÂMPADA UV (mg /l)	REATOR 3 COM LÂMPADA UV (mg /l)	REATOR 3 COM LÂMPADA UV (mg /l)	MÉDIA (mg /l)
0	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
1	16,00	15,98	8,15	9,07	8,45	8,57
2	16,00	15,98	4,89	6,73	6,54	6,05
3	16,00	15,96	3,20	5,42	3,45	4,02
4	16,00	15,96	1,78	4,45	2,21	2,81
5	16,00	15,97	0,52	2,14	0,85	1,17
6	16,00	15,95	0,09	0,60	0,22	0,30

É mostrado na Figura 10 o comparativo das degradações nos reatores, onde se pode observar que:

- 1) Primeira hora de experimento: a degradação foi 43% maior no reator 3 quando comparado ao reator 1, bem como 36% maior em relação ao reator 2;
- 2) Segunda hora de experimento: o reator 3 se apresentou 52,32% maior que o reator 1 e 36,69% maior que o reator 2;
- 3) Terceira hora de experimento: o reator 3 apresentou uma degradação de 62,07% maior que o reator 1 e 47,75% maior que o reator 2;
- 4) Quarta hora de experimento: o reator 3 degradou 67,63% a mais que o reator 1 e 47,50% maior que no reator 2;
- 5) Quinta hora de experimento: a degradação no reator 3 foi 76,56% maior que o reator 1 e 55,13% que o reator 2;
- 6) Sexta hora de experimento: o reator 3 apresentou uma degradação 77,19% maior que o reator 1 e 46,38% maior que no reator 2.

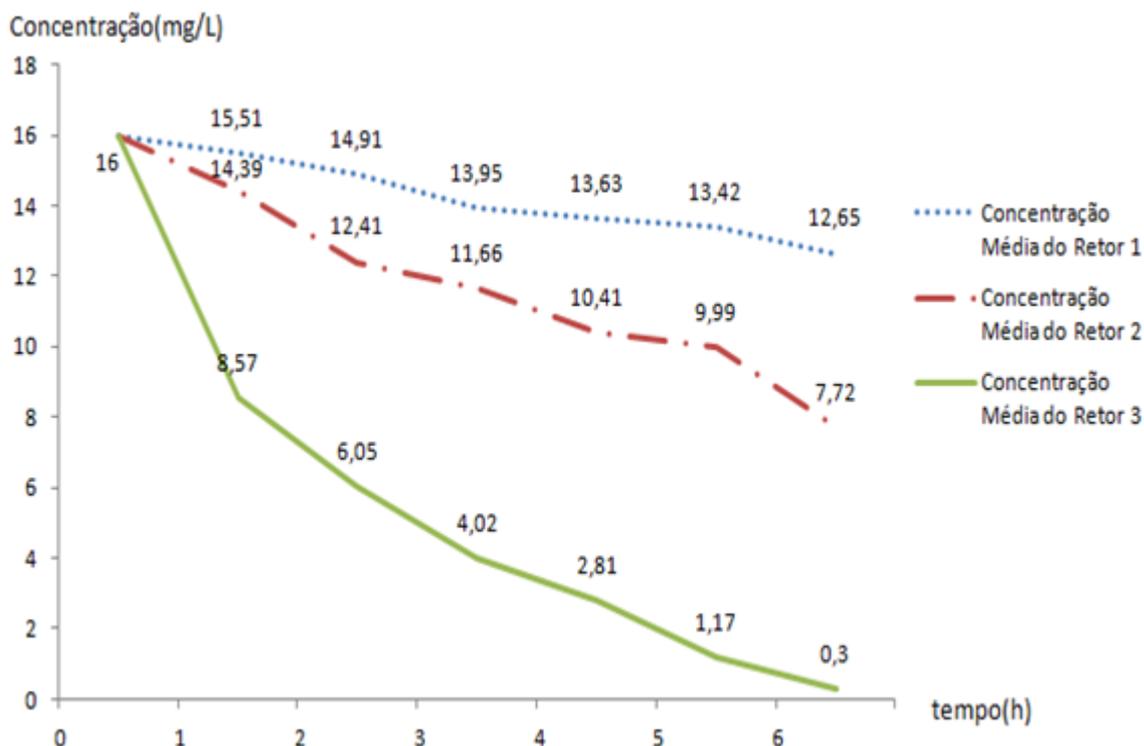


Figura 10 - Comparativo das degradações nos reatores.

Como se pode observar, o reator 3, com maior área de exposição, apresentou durante todo o experimento, um melhor desempenho sempre que comparado aos demais reatores, totalizando uma degradação de 98,13%.

Para construção dos reatores foram utilizados materiais, nas seguintes proporções:

- 1) Reator 1: foram utilizados 323,97 cm² de material;
- 2) Reator 2: foram utilizados 329,34 cm² de material;
- 3) Reator 3: foram utilizados 474,49 cm² de material.

Muito embora o reator 3 apresente um consumo de material 30,59% maior, em relação ao reator 2, a situação é aceitável, considerando a redução do custo gerada em decorrência da não utilização de catalisadores.

Finalmente vale destacar que a utilização de reatores com maior área de base requer maior área para colocação do tanque de tratamento do efluente contaminado, conseqüentemente a altura utilizada será menor.

4. Conclusão

4.1 Conclusões

O trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- A) A superfície de exposição à radiação ultravioleta influi diretamente na degradação da solução;
- B) Quanto maior a área de exposição, menor será o tempo necessário para degradação da solução contaminada;
- C) A máxima degradação observada em seis horas foi de 21% no reator de menor diâmetro 94,5 mm (Reator 1), 51% no reator de diâmetro 144 mm (Reator 2) e 98,6% no reator de diâmetro de 215 mm (Reator 3);
- D) Após seis horas de experimento a diferença entre a concentração obtida no reator 1, é 39% maior no reator 2 e 97,6% maior no reator 3;
- E) O ensaio por fotólise mostrou que com o uso de reatores com maior superfície de exposição podem ser obtidas degradações superiores às encontradas com o uso do catalisador na degradação do corante azul de metileno em efluentes;
- F) A quantidade de material utilizada para confecção dos reatores é de 30,59% maior no reator 3 em relação ao reator 2. Situação aceitável, considerando a redução do custo gerada em decorrência da influência da área.

4.2 Sugestões

- A) Estudar a distância da altura da lâmpada em relação ao nível da superfície de exposição;
- B) Variar a potência da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada, assim como o número de lâmpadas;
- C) Testar o uso de lâmpadas UV germicida;
- D) Potencializar a degradação pela modificação das condições de processo, como: borbulhar oxigênio na solução, proporcionando radicais OH que são oxidantes, e agitar o processo;
- E) Estudar outras concentrações de corantes e fármacos;
- F) Realizar o estudo da viabilidade econômica do sistema.

5 - VERSÃO COMPACTA

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE FOTÓLISE EM REATORES BATELADA: INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA SUPERFÍCIE DE EXPOSIÇÃO

DEGRADATION OF BLUE METHYLENE DYER THROUGH THE PHOTOLYSIS PROCESS IN BATTLEED REACTORS: INFLUENCE OF UV RADIATION ON THE EXPOSURE SURFACE

Paula Marques Pestana
paulapmp@hotmail.com

Resumo: O presente trabalho, a partir da introdução, aborda a influência dos efluentes líquidos nos poluentes emitidos no planeta, fato que desperta a preocupação dos órgãos governamentais e empresas privadas, fomentando investimento em novos processos de descontaminação ambiental, como os Processos Oxidativos Avançados. Neste sentido, foi realizado um estudo da aplicação da fotólise na degradação do corante presente nos efluentes têxteis, por sistema de operação em batelada, verificando a influência da radiação ultravioleta na área de exposição do reator. O objetivo foi avaliar a influência da área de exposição na degradação do corante azul de metileno por fotólise em reatores batelada, bem como a construção de uma unidade de bancada para o sistema de estudo do processo de fotólise e avaliação da influência da superfície exposta à radiação UV em três reatores batelada no formato cilíndrico com diferentes tamanhos de raio e mesmo volume (600 ml). Para a construção da unidade experimental, foi utilizada uma câmara de madeira de 3 mm de espessura, com furos para exaustão do ar quente. A fonte de radiação UV é uma lâmpada de vapor de mercúrio. Para estudar a influência da superfície exposta à radiação ultravioleta foram utilizadas soluções de concentração 16 mg/l. Os resultados revelam que maiores reatores alcançam ótimo resultado, sem a necessidade de utilizar catalisadores, cujo uso encarece o sistema, pois exigem processos de separação.

Palavras-chave: Fotólise, Azul de Metileno, POA, Catalisador, Reatores.

Abstract: The present work deals with the influence of liquid effluents on pollutants emitted on the planet, a fact that arouses the concern of government agencies and private companies, encouraging investment in new processes of environmental decontamination, such as Advanced Oxidative Processes. In this sense, a study of the application of photolysis in the degradation of the dye present in the textile effluents by a batch operation system was carried out, verifying the influence of ultraviolet radiation on the exposure area of the reactor. The objective was to evaluate the influence of the exposure area on the degradation of the methylene blue dye by photolysis in batch reactors, as well as the construction of a bench unit for the study system of the photolysis process and evaluation of the influence of the surface exposed to radiation UV in three batch reactors in cylindrical format with different ray sizes and same volume (600 ml). For the construction of the experimental unit, a 3 mm thick wooden chamber with holes for exhausting the hot air was used. The

source of UV radiation is a mercury vapor lamp. Concentrations of 16 mg / l were used to study the influence of the surface exposed to ultraviolet radiation. The objective was to evaluate the influence of the exposure area on the degradation of the methylene blue dye by photolysis in batch reactors, as well as the construction of a bench unit for the study system of the photolysis process and evaluation of the influence of the surface exposed to radiation UV in three batch reactors in cylindrical format with different ray sizes and same volume (600 ml). For the construction of the experimental unit, a 3 mm thick wooden chamber with holes for exhausting the hot air was used. The source of UV radiation is a mercury vapor lamp. Concentrations of 16 mg / l were used to study the influence of the surface exposed to ultraviolet radiation. The results show that higher reactors achieve optimum results, without the need to use catalysts, whose use makes the system more expensive, since they require separation processes.

Keywords: Photolysis, Methylene Blue, POA, Catalyst, Reactors.

Introdução

A indústria têxtil é o ramo de atividade que mais consome a água industrial do mundo, totalizando um montante anual em torno de 30 milhões de metros cúbicos (m³). O processo têxtil é também o responsável pela maior emissão de efluentes líquidos poluídos por corantes na natureza, principalmente na etapa de tinturaria [1].

Os tradicionais sistemas de tratamento de água não têm demonstrado a eficácia necessária, dando espaço ao desenvolvimento de novos processos de descontaminação ambiental, como os Processos Oxidativos Avançados (POA) [2].

O Processo de fotólise, POA de menor custo e de eficácia promissora, pode ocorrer de maneira direta ou indireta. Na forma direta os fótons emitidos por uma radiação incidente são absorvidos pela molécula do corante promovendo a clivagem das ligações químicas entre os átomos. Na indireta, algumas moléculas são excitadas pela radiação incidente e, na sequência, os raios gama, raios-X visível infravermelho, ou raios ultravioleta (UV) irão quebra-las, quando um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir na degradação dos microcontaminantes [3]. Tendo em vista a crescente aplicação desse processo, muitos estudos estão sendo direcionados com um intuito de avaliar a degradação de vários compostos orgânicos através da fotólise.

O presente trabalho estudou o processo de fotólise na degradação de um corante em efluentes têxteis, por um sistema de operação em batelada, analisando a influência da radiação ultravioleta na área de exposição fornecida pelo reator.

OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo geral avaliar a influência da área de exposição na degradação do corante azul de metileno pelo processo de fotólise em reatores batelada. Já por objetivos específicos teve-se a elaboração do projeto e construção de uma unidade de bancada para o sistema de estudo do processo de fotólise, a avaliação da influência da superfície exposta a radiação UV em três reatores batelada no formato cilíndrico com diferentes tamanhos de raio e a verificação a eficiência na remoção do corante azul de metileno.

Material e Métodos

Para a realização do presente trabalho foi montada uma câmara de madeira (3 mm de espessura) com a finalidade de criar uma proteção da emissão dos raios Ultra Violeta para o meio externo. Foram feitos furos para exaustão do ar quente confinado na câmara produzido pelo aquecimento da lâmpada. A fonte de radiação UV usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 125 W com bulbo (externo) removido, modelo HPL-N, Philips.

A Unidade experimental completa pode ser observada na figura 1.

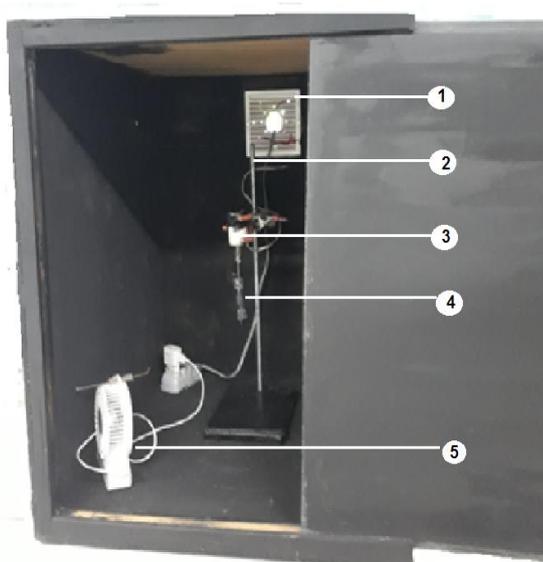


Figura 1 - Câmara do sistema de fotólise. 1) exaustão; do ar interno; 2) estante para suporte da lâmpada; 3) Soquete para fixação da lâmpada ; 4) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; 5) Ventilador.

Foram confeccionados três reatores cilíndricos em acrílico, com volume de 600 ml cada, cujas dimensões são exibidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensão dos reatores.

REATOR	D mm	H mm
1	94,5	85,5
2	144,0	36,8
3	215,0	16,5

A Figura 2 exibe os três reatores confeccionados para a realização do experimento:

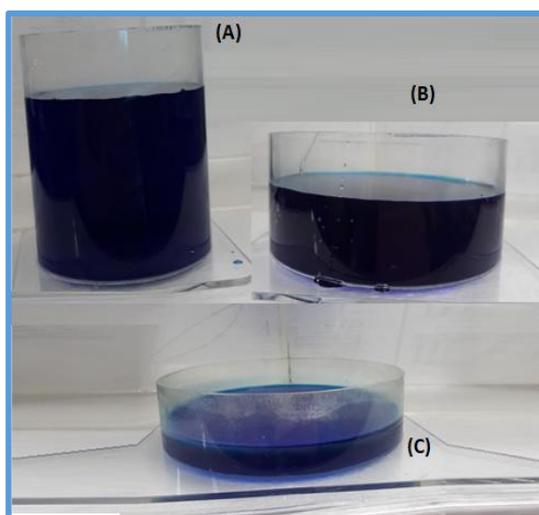


Figura 2 - Reatores confeccionados: a) Reator 1; b) Reator 2 e c) Reator 3.

Para estudar a influência da superfície exposta à radiação ultravioleta na degradação do corante azul de metileno foram preparadas 3 soluções com 600 ml cada (solução inicial a ser degradada do azul de metileno com concentração de 16 mg/L). Uma solução foi colocada em local em ausência de luz (escuro), a outra solução de 600 ml foi deixada sob a luz ambiente (artificial), e os outros 600 ml foram colocados no reator em estudo sob a radiação UV. A cada hora foram realizadas coletas de amostras e feitas medições de absorvância em um espectrofotômetro UV-VIS E-225D. O mesmo estudo foi realizado com cada um dos reatores confeccionados (Reator 1, Reator 2 e Reator 3).

Resultados e Discussões

A partir da Figura 3 pode-se observar que:

- 7) Primeira hora de experimento: a degradação foi 43% maior no reator 3 quando comparado ao reator 1, bem como 36% maior em relação ao reator 2;
- 8) Segunda hora de experimento: o reator 3 se apresentou 52,32% maior que o reator 1 e 36,69% maior que o reator 2;
- 9) Terceira hora de experimento: o reator 3 apresentou uma degradação de 62,07% maior que o reator 1 e 47,75% maior que o reator 2;
- 10) Quarta hora de experimento: o reator 3 degradou 67,63% a mais que o reator 1 e 47,50% maior que no reator 2.
- 11) Quinta hora de experimento: a degradação no reator 3 foi 76,56% maior que o reator 1 e 55,13% que o reator 2;
- 12) Sexta hora de experimento: o reator 3 apresentou uma degradação 77,19% maior que o reator 1 e 46,38% maior que no reator 2.

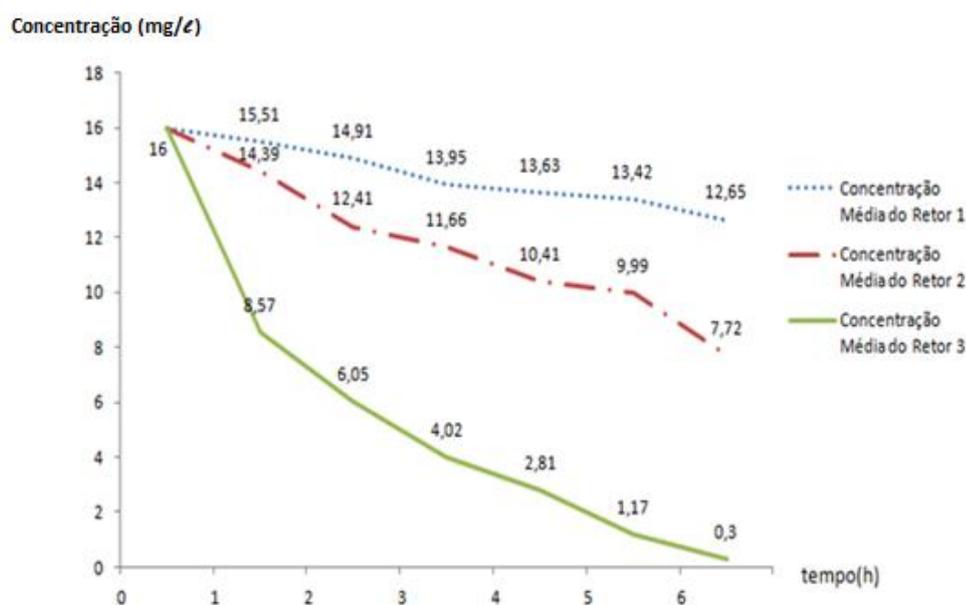


Figura 3 - Comparativo das degradações nos reatores.

Como se pode observar, o reator 3, com maior área de exposição, apresentou, durante todo o experimento, um melhor desempenho sempre que comparado aos demais reatores, totalizando uma degradação de 98,13%.

Conclusão

O ensaio por fotólise realizado neste trabalho mostrou que com o uso de reatores com maior superfície de contato podem ser obtidas degradações superiores aquelas encontradas com o uso do catalisador na degradação do corante azul de metileno em efluentes. A quantidade de material utilizada para confecção dos reatores é de 30,59% maior no reator 3 em relação ao reator 2. Percentual justificável, tendo em vista a economia obtida pelo não uso de catalisadores.

Referências Bibliográficas

[1] REBOUÇAS, C.R.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G.. **Águas Doces do Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo: Escrituras, 2006. 730 p..

[2] PESTANA, P.M.; MACHADO, C.C.C; LANG, R.G.; RAMOS, A.R.; ROSENO, K.T.C. **Avaliação do uso dos processos oxidativos avançados (POAs) de fotólise e fotocatalise para a degradação de corantes. Parte I: Construção de um reator de fotocatalise**. Santos: Universidade Santa Cecília, 2017.

[3] KEEN, O.S.; THURMAN, M.E.; FERRER, I.; DOTSON, A.D.; LINDEN, K.G. **Formação de Dimer durante a fotólise UV de diclofenac**. Quimosfera, v. 93, n. 9, p. 1948-1946, 2013.

6. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F. V. F. *et al.* **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV.** Química Nova, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.

ASSALIN, M.R. **Aplicação da Fotólise e Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Águas Contaminadas.** Tese (Mestrado) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

BETAEQ (São Paulo). **INTRODUÇÃO AOS REATORES QUÍMICOS.** 2016. Disponível em: <<https://betaeq.com.br/index.php/2016/08/20/reatores-quimicos/>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Rio de Janeiro: *E-Paper*, 2008. 360 p..

GALINDO, C. *et al.*, **Photooxidation of the phenylazonaphthol A020 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations.** *Chemosphere*, v.45, 2001.

IRVINE, R. L., BUSCH, A. W. **Sequencing batch biological reactors-an overview.** *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 51, n. 2, p. 235-243, 1979.

LOPES, Bruna Coelho. **EFEITOS DA FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE A DINÂMICA DE FÁRMACOS PRESENTES EM ESGOTO SANITÁRIO TRATADO BIOLÓGICAMENTE.** 2014. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

PESTANA, P.M.; MACHADO, C.C.C; LANG, R.G.; RAMOS, A.R.; ROSENO, K.T.C. **Avaliação do uso dos processos oxidativos avançados (POAs) de fotólise e fotocatalise para a degradação de corantes. Parte I: Construção de um reator de fotocatalise.** Santos: Universidade Santa Cecília, 2017.

REBOUÇAS, C.R.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G.. **Águas Doces do Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação.** São Paulo: Escrituras, 2006. 730 p..

URBANO, V. R. **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS À DEGRADAÇÃO DE SULFAQUINOXALINA: PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO E TOXICIDADE.** 2017. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutora em Engenharia Civil, Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/322350/1/Urbano_VanessaRibeiro_D.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2018.
mar. 2018.