

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

**CAROLINE CRUZ CÉZAR MACHADO**

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO  
DE FOTÓLISE EM UM REATOR CONTÍNUO**

**SANTOS/SP**

**2018**

**CAROLINE CRUZ CEZAR MACHADO**

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO  
PROCESSO DE FOTÓLISE EM UM REATOR CONTÍNUO**

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

**SANTOS/SP**

**2018**

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

Machado, Caroline Cruz Cezar.

Degradação do corante azul de metileno através do processo de fotólise em um reator contínuo/ Caroline Cruz Cezar Machado -- 2018.  
39 f.

Orientador: Dr. Deovaldo de Moraes Júnior  
Coorientador: Dra. Karina Tamião de Campos Roseno

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

1. Fotólise. 2. Indústria Têxtil. 3. POA's. 4. Degradação.  
5. Reator Tubular. 6. Vazão.

I. Roseno, Karina T. de C.  
II. Moraes Jr, Deovaldo de  
II. Degradação do corante azul de metileno através do processo de fotólise em um reator contínuo.

**Elaborada pelo SIBI – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta**

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais*

*Antonio Carlos e Maria José*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço,

Primeiramente aos meus orientadores Prof Dr. Deovaldo de Moraes Júnior e Profa. Dra. Karina Tamião de Campos Roseno pelo apoio e dedicação.

Pelo auxílio na confecção do protótipo e ensaios realizados, a equipe do Laboratório de Operações Unitárias em especial aos técnicos Volnei Lemos e Vitor Dias de aula

Aos professores Aldo Ramos Santos, Camilo Pereira, Fábio Pusceddu, Fernando Sanzi Cortez e José Carlos Morila pelo incentivo e colaboração para a concretização do trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram com a realização deste trabalho.

Tudo vale a pena se a alma não é  
pequena. (Fernando Pessoa)

## RESUMO

As indústrias são as grandes responsáveis pela contaminação das águas na sociedade moderna, destacando-se as indústrias têxteis devido à grande quantidade de corantes que utilizam em seus processos para a fixação nos tecidos, descartando-se assim efluentes altamente coloridos, de estrutura complexa e de difícil degradação. Os processos convencionais para o tratamento de água e efluentes não apresentam a eficiência na remoção de corantes, sendo alternativa atraente, no tratamento de efluentes, os POAs (Processos Oxidativos Avançados), processos que possuem a capacidade para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais. Entre os POA, se destaca a Fotólise, que pode mineralizar os poluentes em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos ou substâncias menos complexas. Para o processo de oxidação pode-se usar reatores tubulares de fluxo contínuo, que se destacam pela utilização em reações líquidas, além do baixo custo operacional, devido à uniformidade da taxa de reação em todo o processo. Neste trabalho foi projetado e confeccionado um sistema de fluxo contínuo composto por um reator tubular com uma lâmpada ultravioleta (UV), em seu interior, destinado à fotodegradação do corante azul de metileno. O objetivo do presente trabalho foi verificar a influência da vazão na degradação do corante. Para tal finalidade, foram definidos 3 valores de vazão, sendo que para cada uma foram coletadas amostras do efluente a cada 20 minutos, tal como medida a concentração de corante. Como principal resultado verificou-se 59,68% de degradação na menor vazão de 1,89 mg/l.

**Palavras-chave:** Fotólise. Indústria Têxtil. POAs. Degradação. Reator Tubular. Vazão.

## ABSTRACT

The industries are the main responsible for the contamination of the waters in the modern society, standing out the textile industries due to the great quantity of dyes that they use in their processes to obtain the fixation in the fabrics, being discarded thus highly colored effluents, of complex structure and difficult to be degraded. The conventional processes for the treatment of water and effluents do not present the efficiency to dye removal, being attractive alternative in the treatment of effluents AOPs (Advanced Oxidative Processes), processes that have the capacity to oxidize most of the organic compounds present in the industrial effluents, among them Photolysis, which can mineralize the pollutants in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and inorganic ions or less complex substances. For the oxidation process it is possible to use continuous flow tubular reactors, which stand out for the use in liquid reactions, besides the low operational cost and due the reaction rate in the whole process is the same. In this work a continuous flow system was designed and made up of a tubular reactor with an ultraviolet (UV) lamp inside it for the photodegradation of the methylene blue dye. The objective of the present work was to verify the influence of the flow rate on the degradation of the dye. For this purpose, 3 flow values were defined and for each one effluent samples were collected every 20 minutes and the dye concentration was measured. As a result, 59.68% of degradation was observed with the lowest flow rate of 1.89 mg / l.

**Keywords:** Photolysis. Textile industry. AOPs. Degradation. Tubular Reactor. Flow rate.

## Lista de ilustrações

Figura 1 - Esboço da unidade experimental: 1) tanque de abastecimento; 2)tubulações; 3)válvula esfera manual de saída do tanque de abastecimento; 4)bomba centrífuga; 5)rotâmetro; 6)válvula de esfera manual; 7) rotâmetro; 8) válvula de esfera manual; 9)câmara uv de tratamento de efluente; 10)piezômetro; 11) válvulade esfera manual; 12)tanque de recebimento de efluente tratado; 13) válvula esfera manual de descarte.....	4
Figura 2 – Unidade Experimental: a) placa de madeira branca: 73 cm x 22cm x 5 cm b) tanque circular de acrílico para acondicionamento do efluente; c) tanque circular de acrílico para o recebimento do efluente; d) tubulações de ¼ de polegada; e) bomba centrífuga de 12 Volts; f) rotâmetro (20 LPM); g) rotâmetro (12 LPM); h) câmara UV; i) piezômetro; j) válvulas esféricas manuais.....	5
Figura 3 - Filtro Hopar Ultra Violeta UV-611.....	6
Figura 4 - Interior do filtro UV.....	6
Figura 5 - Lâmpada Tubular Germicida TUV.....	7
Figura 6 - Bomba utilizada.....	8
Figura 7 - Rotômetros.....	8
Figura 8 - Espectrofotômetro.....	9
Figura 9 - Especificações técnicas do espectrofotômetro E-225D.....	9
Figura 10 - Balança Gehaka Modelo Bg 8000.....	10
Figura 11 -Cronometro Digital Instrutherm Modelo CD 2800.....	10
Figura 12 - Escala Graduada.....	10
Figura 13 - Protótipo do sistema de Fotólise com reator na horizontal.....	13
Figura 14 -Protótipo do sistema de Fotólise com reator vertical.....	14
Figura 15 - Protótipo final do sistema de Fotólise.....	15
Figura 16 – Gráfico comparativo entre a concentração média do efluente nas vazões estudadas.....	18
Figura 17 – Gráfico da cinética da reação.....	20

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações Técnicas da Lâmpada Tubular Germicida TUV.....	7
Tabela 2 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 7,49 ml/min.....	16
Tabela 3 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 5,10 ml/min.....	16
Tabela 4 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 1,81 ml/min.....	17
Tabela 5 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 7,49 ml/min.....	19
Tabela 6 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 5,10 ml/min.....	19
Tabela 7 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 1,81 ml/min.....	20

## LISTA DE ABREVIATURAS

ETE	Estações de Tratamento de Efluentes;
ETA	Estações de Tratamento de Água;
POA	Processos Oxidativos Avançados;
UV	Radiação Ultravioleta;
VUV	Radiação Ultravioleta de Vácuo;
UVA	Radiação Ultravioleta A;
UVB	Radiação Ultravioleta B;
UVC	Radiação Ultravioleta C.

## LISTA DE SÍMBOLOS

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono;
H <sub>2</sub> O	Água;
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio;
O <sub>3</sub>	Ozonio;
W	Watts;
LPM	Litros por Minutos;
Cm	Centímetro;
g	Gramas;
ml	Mililitro;
ml/min	Mililitro por minuto;
mg/l	Miligramas por litro;
V	Volt

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	4
2.1 Construção da Unidade Experimental.....	4
2.2 Estudo da Influência da Vazão .....	11
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
3.1 Projeto e construção do sistema de fotólise .....	13
3.2 Influência da vazão.....	15
4. CONCLUSÃO .....	21
5. VERSÃO COMPACTA .....	22
6. REFERÊNCIAS .....	27

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção mundial de corantes é estimada em 700.000 toneladas por ano. Um pouco mais da metade desta produção concentra-se na fabricação de corantes têxteis. E aproximadamente 15% deste volume se destina ao tingimento de outros substratos, tais como o couro. Os corantes quando liberados na natureza provocam alterações no meio ambiente, poluindo corpos de água, modificando ciclos biológicos, afetando os seres aquáticos e geralmente prejudicando os processos de fotossíntese. Diante deste cenário, as indústrias têxteis se tornam os principais poluentes do ambiente aquático (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes se tornam difíceis de degradar em decorrência de suas complexas estruturas aromáticas e propriedades xenobióticas. O azul de metileno é um corante catiônico, que possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado nas indústrias têxteis, de papel e celulose e na produção de tinturas temporárias para cabelos. Em decorrência de sua forte adsorção em suportes sólidos, e sua vasta utilização, é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas. (OLIVEIRA, SILVA e VIANA, 2013).

O mundo moderno, cada vez mais consciente quanto à preservação ambiental, demonstra grande preocupação com os impactos dos efluentes no meio ambiente, levando empresas, governos e sociedade a um pensamento mais verde, revendo as suas atitudes. Neste caminho, muitas leis específicas são promulgadas com o objetivo de proteger a natureza e garantir os limites adequados à atividade industrial. Este é o caso do tratamento dos efluentes industriais, que a cada dia ganha mais espaço nos debates sobre sustentabilidade (PENSAMENTO VERDE, 2013).

No Estado de São Paulo (Lei nº 997/1976) e no Brasil (Resolução Federal CONAMA nº 357/2005) a legislação ambiental busca inibir e controlar a emissão dos efluentes líquidos industriais definindo Padrões de Emissão (*EndOfPipe*) e Padrões de Qualidade quanto ao descarte de resíduos na natureza.

Segundo tal legislação, o descarte de efluentes líquidos na natureza deverá respeitar os parâmetros e limites impostos por lei ao processo produtivo das

indústrias têxteis, tanto no que tange ao Padrão de Emissão de efluentes líquidos, quanto ao Padrão de Qualidade dos corpos hídricos receptores.

As indústrias têxteis, visando minimizar os impactos gerados, especialmente nas fases de tingimento e estamparia, principais geradores de efluentes com diversos tipos de corantes, têm agregado Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e Estações de Tratamento de Água (ETA) a seu processo produtivo.

Porém, o ETE e o ETA, métodos convencionais mais utilizados para a purificação de águas residuais, utilizando processos de oxidação biológica e os físico-químicos (coagulação, floculação e adsorção em carvão ativado), não tem apresentado eficiência, pois os corantes são dificilmente removidos devido à sua elevada estabilidade molecular e solubilidade em água. Apenas transferem a contaminação de uma fase para outra, pois não são destrutivos (AQUINO, 2014).

Já os Processos Oxidativos Avançados (POA), que cada vez mais se mostram uma alternativa atraente, fazendo uso dos radicais hidroxila  $OH^-$ , formados no processo, espécies altamente reativas, possuem capacidade para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. Em condições ótimas os compostos orgânicos são totalmente oxidados a  $CO_2$  e  $H_2O$ . Os POA's comuns envolvem os processos Fenton e Foto-Fenton, Ozonização, Oxidação Eletroquímica, Fotocatálise Heterogênea e Fotólise. Dentre os quais a Fotólise é o procedimento de menor custo e maior eficácia na remoção de compostos orgânicos estáveis (KASIRI; ALEBOYED *et al.*, 2008).

A Fotólise baseia-se na irradiação da matriz aquosa contendo os contaminantes por meio de radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda do espectro eletromagnético compreendido entre 200 e 400nm.

A radiação UV situa-se em intervalo de comprimentos de onda entre os raios-X e a luz visível, podendo ser dividida em UV-Vácuo ou VUV (40 a 200nm); UVC (200 a 280nm); UVB (280 a 315 nm) e UVA (315 a 400 nm). Uma lâmpada UV visível é um conversor eficiente de energia elétrica e radiante (BRITO & SILVA, 2012).

Reator tubular é um tubo sem agitação no qual todas as partículas escoam com a mesma velocidade na direção do fluxo. Característica importante para se avaliar o tempo de residência, que representa o tempo que uma partícula permanece dentro do reator. Além do tempo de residência, outra medição importante para o presente trabalho diz respeito a vazão, que pode ser definida

como a quantidade volumétrica ou mássica de um fluido que escoia através do reator por determinada unidade de tempo.

### **1.1 Objetivo**

O presente trabalho teve por objetivo geral verificar a degradação do corante azul de metileno através do processo de fotólise em um reator contínuo. Como objetivo específico: Projetar e construir o sistema para processo de fotólise; Determinar as condições experimentais; Estudar a influência da vazão, tempo de residência na degradação do corante.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Construção da Unidade Experimental

O protótipo experimental utilizado nesse trabalho foi projetado e construído pela Equipe de Laboratório de Operações Unitária da Universidade Santa Cecília sob a supervisão dos professores Dr Deovaldo de Moraes Junior e Dra Karina Tamião de Campos Roseno.

A figura 1 representa o esboço do projeto da unidade experimental construída para verificar a influência da vazão na degradação do corante azul de metileno.

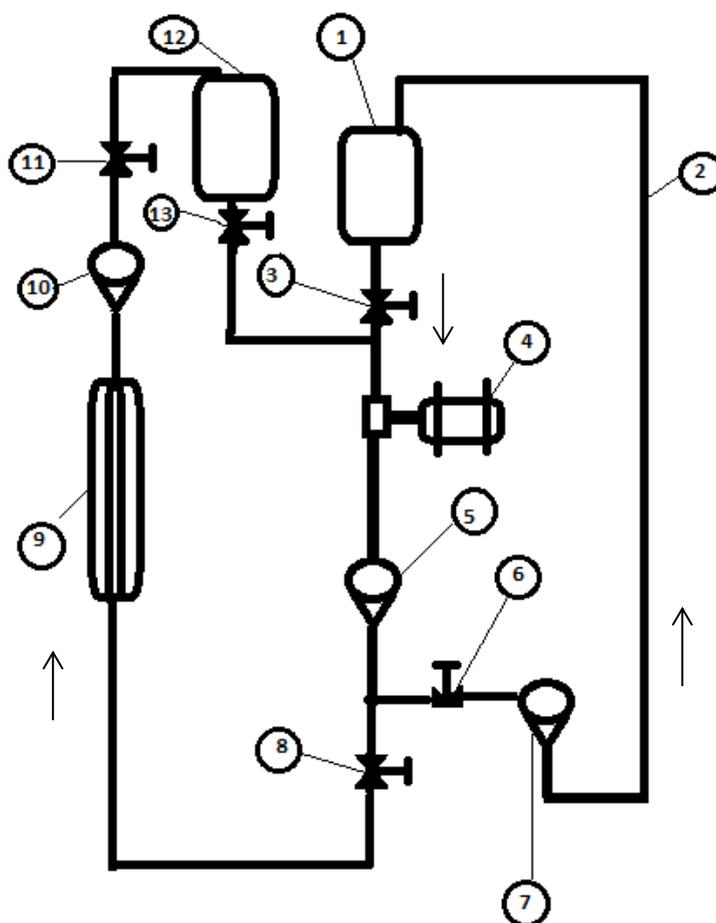
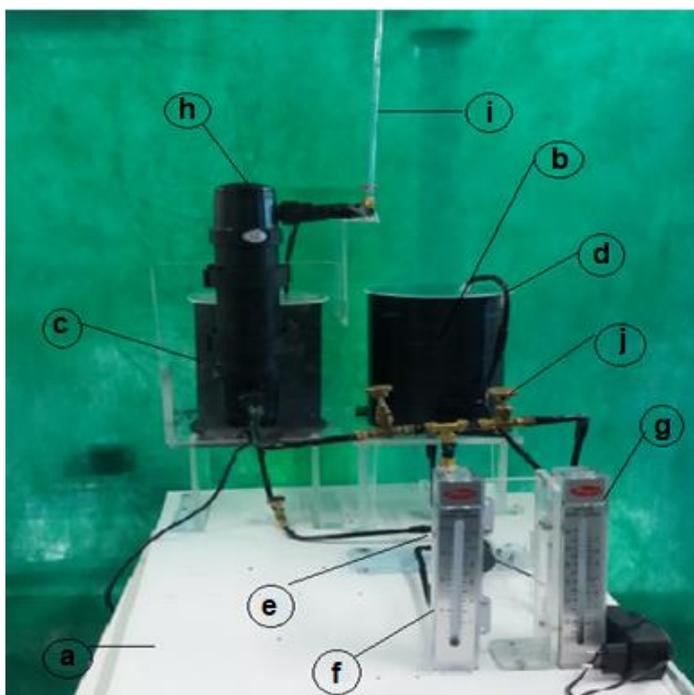


Figura 1 - Esboço da unidade experimental: 1) tanque de abastecimento; 2) tubulações; 3) válvula esférica manual de saída do tanque de abastecimento; 4) bomba centrífuga; 5) rotâmetro; 6) válvula de esfera manual; 7) rotâmetro; 8) válvula de esfera manual; 9) câmara uv de tratamento de efluente; 10) piezômetro; 11) válvula de esfera manual; 12) tanque de recebimento de efluente tratado; 13) válvula esférica manual de descarte.

A unidade experimental (figura 2), a partir do esboço (figura1), foi construída sobre uma placa de madeira branca (73 cm de altura, 22cm de largura e 5 cm de espessura), composto por dois tanques circulares de acrílico (22cm de altura e 17 de diâmetro), um para acondicionamento do efluente, e outro para o recebimento do efluente tratado de dimensões, ambos com as paredes externas pintadas com tinta preta para evitar o contato da luz ambiente com a amostra. Tubulações de ¼ de polegada interligam o sistema escoando o efluente para o tratamento. Uma bomba centrífuga de 12 Volts, instalada na saída do tanque de acondicionamento, envia o líquido para a câmara UV. Dois rotômetros, paralelamente, foram utilizados para a medição da vazão do efluente. Um na saída do tanque (vazão máxima 20 LPM) para medição da saída do efluente, outro (vazão máxima de 12 LPM) para medição dos efluentes enviados à câmara de tratamento UV. A câmara UV possui uma Lâmpada (UV de 11 watts) acoplada em seu interior para realizar a degradação do efluente. Um piezômetro auxilia na medição de vazão na saída da câmara. Válvulas esféricas manuais auxiliam no controle de fluxo do sistema.



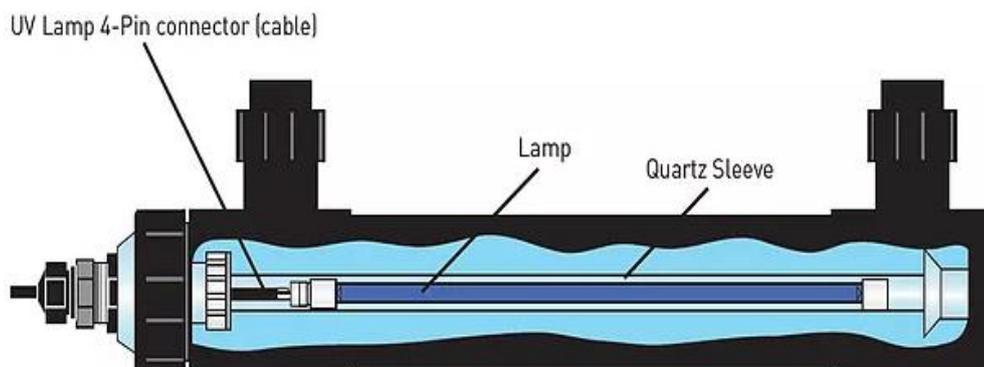
**Figura 2 – Unidade Experimental: a) placa de madeira branca: 73 cm x 22cm x 5 cm b) tanque circular de acrílico para acondicionamento do efluente; c) tanque circular de acrílico para o recebimento do efluente; d) tubulações de ¼ de polegada; e) bomba centrífuga de 12 Volts; f) rotômetro (20 LPM); g) rotômetro (12 LPM); h) câmara UV; i) piezômetro; j) válvulas esféricas manuais.**

O reator utilizado foi um Filtro Hobar Ultra Violeta UV-611 de 11W (figura 3), cuja principal aplicação comercial é a filtragem ultra violeta em lagos e aquários visando reduzir a turbidez da água e esterilizar os microorganismos. O equipamento possui largura de 11 cm, altura 11 cm, profundidade de 35 cm, peso de 1,20 g e a capacidade de acondicionar 400ml de efluente.



**Figura 3 - Filtro Hobar Ultra Violeta UV-611.**

O interior do reator (Figura 4) é assim composto: corpo opaco, lâmpada UV, reator da lâmpada e um tubo de quartzo. O efluente entra pela sua extremidade, e atravessa a câmara sofrendo a influência do raios UV germicidas, emitidos pela lâmpada que está acoplada no reator dentro do tubo de quartzo.



**Figura 4 - Interior do filtro UV.**

A Lâmpada tubular germicida TUV de 11 watts acoplada à câmara UV é mostrada na Figura 5.



**Figura 5 - Lâmpada Tubular Germicida TUV.**

A Tabela 1 exhibe as especificações técnicas da Lâmpada Tubular Germicida TUV.

**Tabela 1 - Especificações Técnicas da Lâmpada Tubular Germicida TUV**

---

<b>Especificações da Lâmpada UV</b>	
Modelo:	Lâmpada Tubular Germicida TUV Puritec 11w
Média / vida útil:	9000hs
Comprimento:	23,5 cm
Diâmetro:	2,6 cm
Potência:	11w
Pinos:	04
Base soquete:	G23

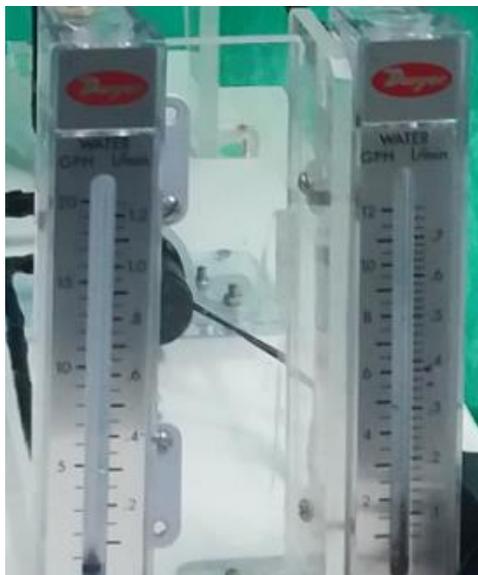
---

A bomba utilizada é de parabrisa Drift DK 8213 de 12 V (Figura 6), sua função é bombear a água do reservatório inicial para o reator.



**Figura 6 - Bomba utilizada.**

Os rotômetros Dayer, de vazão máxima de 12 e 20 LPM, são mostrados na Figura 7.



**Figura 7 - Rotômetros.**

Para a determinação da concentração do efluente degradado foi utilizado um Espectrofotômetro E-225D (Figura 8).



Figura 8 - Espectrofotômetro.

A Figura 9 exibe as especificações técnicas do Espectrofotômetro E-225D.

Faixa de comprimento de onda:	320 a 1000 nm
Precisão do comprimento de onda:	Melhor que 2 nm
Legibilidade do comprimento de onda:	Melhor que 1,0 nm
Banda de passagem:	10 nm
Energia radiante difusa:	0,1% T típico a 340 nm
Leitura fotométrica:	Transmitância (T), Absorbância Linear (A), Concentração Linear (C), e fator colorimétrico
Faixa fotométrica:	0,00 – 100,0 % em (T) 000 – 1,999 em (A) 000 – 1999 em (C)
Ruído fotométrico:	0,1 % T (0,001 A em 0,000 A) máximo 0,002 A em 1,000 A máximo
Linearidade fotométrica:	Melhor que 0,2 % T (0,002 A em 0,400 A)
Precisão fotométrica:	Melhor que 0,3 % T (0,003 A em 0,004 A)
Desvio a longo prazo:	Menor que 0,002 A por hora
Faixa de ajuste da concentração:	de 0,15 A até 5,5 A mínimo
Elemento de dispersão:	Grade de difração de 1200 linhas / mm
Alimentação:	110 Vac (de 100 até 132 Vac) 50 / 60 Hz 220 Vac (de 190 até 240 Vac), 50 / 60 Hz
Consumo:	45 VA
Dimensões:	Largura: 385 mm Profundidade: 285 mm Altura: 215 mm
Peso com embalagem:	8 kg
Limite Operacional do ambiente:	18 a 28°C, 30 a 60% de umidade relativa sem condensação

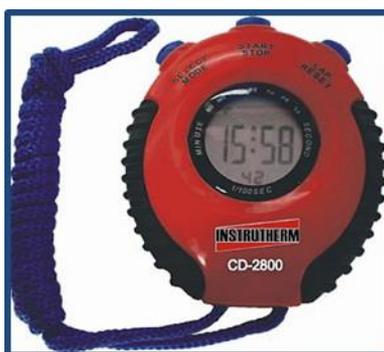
Figura 9 - Especificações técnicas do espectrofotômetro E-225D.

Como material auxiliar foram utilizados no experimento, os seguintes:

- 1) Balança Gehaka Modelo Bg 8000 (Figura 10);
- 2) Cronometro Digital Instrutherm Modelo CD 2800 (Figura 11);
- 3) Piezômetro;
- 4) Escala Graduada (Figura 12).



**Figura 10 - Balança Gehaka Modelo Bg 8000.**



**Figura 11 -Cronometro Digital Instrutherm Modelo CD 2800.**



**Figura 12 - Escala Graduada.**

## 2.2 Estudo da Influência da Vazão

Um dos objetivos específicos deste estudo é verificar a influência das vazões na taxa de degradação do efluente azul de metileno.

Para a definição da vazão foi realizado o ensaio de massa por tempo com água. Porém, tendo em vista trabalhar com vazões muito pequenas, a princípio, era impossível a leitura precisa na saída da câmara UV.

Foi então que se agregou o piezômetro ao projeto, para verificar se a vazão na saída da câmara se mantinha constante. Assim, foi possível a regulação do fluxo através da abertura da válvula de saída da câmara UV em três posições distintas. Para cada posição foram feitas três réplicas de medição da massa por tempo, chegando assim às três vazões estudadas. O menor valor, 1,89 ml/min, foi definido por ser a menor vazão estável que o sistema se mostrou capaz de atingir. O maior valor, 7,49 ml/min, foi definido por uma estimativa do tempo necessário para a obtenção de uma degradação mensurável da amostra. A terceira vazão, 5,10ml/min, foi definida por ser a intermediária entre as duas vazões.

Definidas as vazões, foi preparada e colocada no tanque de abastecimento, uma solução inicial de 2 litros, composta de azul de metileno e água destilada, na concentração de 16mg/l.

Quando o efluente preenche totalmente a câmara UV de 400ml, são adotados os seguintes procedimentos:

- 1) A válvula de saída é regulada, respeitando as marcações referentes as vazões predefinidas (1,89ml/min, 7,49ml/min e 5,10 ml/min);
- 2) A lâmpada da câmara é ligada;
- 3) Coloca-se dentro do tanque uma escala métrica para verificar a quantidade de líquido que começará a preencher o tanque de recebimento.

A cada 20 minutos retira-se uma amostra de 5ml de efluente, para leitura da absorbância no espectrofômetro, e determinação da concentração. Após a leitura a amostra retorna ao tanque de recebimento.

Tais medições, a cada 20 minutos, foram realizadas até que o volume de 400ml inicial da câmara estivesse completo.

Depois que toda a solução que passou pelo tratamento na câmara UV, ou seja, 400 ml, retirou-se uma amostra de 5 ml para mensuração da degradação final, e

então, como o auxílio do cronômetro foi determinado o tempo total de tratamento do efluente.

Para cada vazão realizou-se a metodologia de triplicatas para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Projeto e construção do sistema de fotólise

Foi planejada uma unidade experimental capaz de comportar um reator para o processo de fotodegradação, composta por um tanque com a solução a ser estudada e outro tanque para a análise da solução degradada, bem como um dispositivo para o controle da vazão durante o processo.

O processo escolhido para estudo foi o contínuo, pois é um processo ininterrupto e pode ser utilizado facilmente em uma linha de produção, sem afetar os processos posteriores. Optou-se por trabalhar com um reator tubular, devido a alguns benefícios que proporciona por suas características, tais como: operação contínua, maior conversão por volume para a maior parte das reações em processos contínuos, permite o escoamento das partículas com mesma velocidade em direção do fluxo, além de baixo custo operacional.

A unidade experimental, a princípio, foi planejada, como mostra a Figura 13: o reator foi posicionado horizontalmente, seguido de uma bomba responsável por encaminhar o efluente que sofreu o processo de fotólise para o tanque de condicionamento, medindo a vazão de retorno do processo.



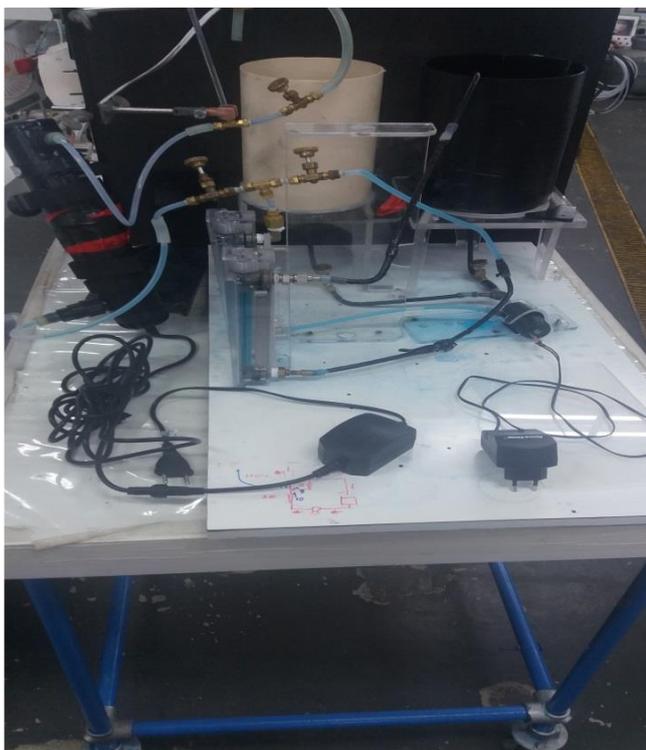
Figura 13 - Protótipo do sistema de Fotólise com reator na horizontal.

Durante os testes preliminares observou-se que, com o reator posicionado horizontalmente, a taxa de degradação do processo não era confiável, pois o novo fluido que ingressava na câmara, para iniciar a fotodegradação, se misturava com os outros que já estavam passando pelo processo. Como solução decidiu-se reposicionar o reator na posição vertical, e dar início a novos testes.

Outra reformulação em relação ao projeto original foi em no tocante à capacidade da lâmpada utilizada. Constatou-se que a lâmpada de 5 watts não estava atendendo os níveis de degradação mensuráveis pelo espectrofômetro, tendo em vista a limitação do equipamento de medida.

Assim sendo, o protótipo foi reformulado. Foi adquirido um novo reator capaz de comportar uma lâmpada de 11 watts, reposicionado verticalmente, evitando o efluente em estudo não se acumule dentro do reator, provocando erros na medida de degradação. Na entrada da tubulação do reator foi colocada uma válvula T para controlar o fluxo de entrada do efluente no tanque, conforme demonstra a Figura 14:

- 1) Parte do efluente, vindo do tanque de abastecimento, reingressa em seu interior (reciclo);
- 2) Parte ingressa na câmara de tratamento reduzindo a vazão.



**Figura 14 -Protótipo do sistema de Fotólise com reator vertical.**

A partir destes testes preliminares, e reformulação do protótipo inicial, foi desenvolvido o protótipo final, mostrado na Figura 15.



**Figura 15 - Protótipo final do sistema de Fotólise**

Neste protótipo final, confeccionado para manter o reator em posição vertical, as tubulações originais foram substituídas por tubulações de cor preta, evitando o contato do efluente com a luz ambiente, garantindo que os resultados de degradação sofram influência exclusiva do processo de fotólise pela radiação UV dentro do interior do reator tubular.

### **3.2 Influência da vazão**

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam os resultados das concentrações, realizados a cada vinte minutos, onde o efluente ficou exposto a condições de luz ambiente, ambiente sem presença de luz e ao processo de degradação UV.

As condições de luz ambiente e sem presença de luz são condições de controle para a comparação da degradação da amostra com o processo de degradação.

A Tabela 2 faz referência às triplicatas da vazão 7,49 ml/min.

**Tabela 2 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 7,49 ml/min.**

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
00	16	16	16	16	16	16
20	15,95	16	15,31	15,29	15,31	15,30
40	15,93	16	14,92	14,85	14,67	14,81
60	15,93	16	14,67	14,41	14,53	14,54

De igual modo, a Tabela 3 exibe as triplicatas da vazão 5,1 ml/min. O maior tempo de experimento (120 minutos) teve a intenção de possibilitar que os 400 ml de efluente (capacidade total da câmara) passassem pelo processo de fotólise com radiação UV.

**Tabela 3 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 5,10 ml/min.**

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
00	16	16	16	16	16	16
20	15,95	16	15,45	15,43	14,94	15,27
40	15,93	16	14,7	14,91	14,37	14,66
60	15,93	16	14,01	14,73	13,73	14,16
80	15,93	16	13,63	13,4	13,2	13,41
100	15,90	16	12,72	12,81	12,65	12,73
120	15,88	16	12,72	12,52	11,96	12,23

Em decorrência da redução da vazão, se fez necessário elevar o tempo de escoamento para que os 400 ml do efluente fosse capaz de passar integralmente pela câmara de fotólise com radiação UV.

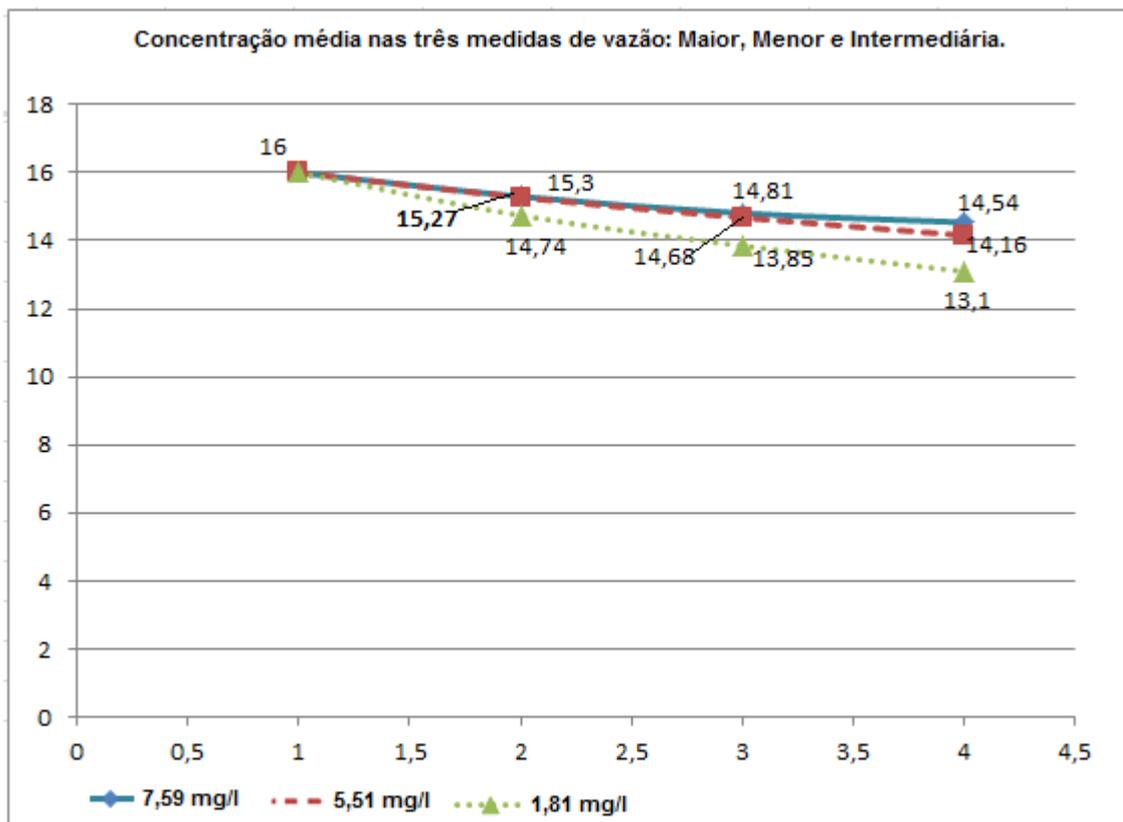
A Tabela 4 exhibe os resultados da concentração em mg/l das amostras triplicatas na vazão de 1,81 ml/min.

**Tabela 4 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 1,81 ml/min.**

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
0	16	16	16	16	16	16,00
20	16	16	14,61	14,7	14,91	14,74
40	15,97	16	13,24	13,66	14,64	13,85
60	15,93	16	12,76	12,89	13,67	13,11
80	15,93	16	11,39	12,02	13	12,14
100	15,88	16	10,54	10,98	12,11	11,21
120	15,85	16	10,12	10,28	11,07	10,49
140	15,85	16	9,48	9,49	9,57	9,51
160	15,83	16	8,78	8,69	8,76	8,74
180	15,79	16	8,26	8,37	8,44	8,36
200	15,77	16	8	7,96	8,02	7,99
220	15,75	16	7,87	7,85	7,89	7,87
240	15,73	15,98	7,57	7,52	7,65	7,58
260	15,7	15,98	7,3	7,22	7,41	7,31
280	15,7	15,98	7,04	6,92	6,80	6,92
300	15,7	15,98	6,52	6,23	6,61	6,45

A partir dos resultados de concentração das três medidas de vazão, pode-se afirmar que com a maior vazão, 7,59 ml/min, obteve-se um tempo de exposição de 1 hora para o esgotamento do efluente total da câmara (400 ml), apresentando uma degradação ao final do processo de 9,12%, com a vazão intermediária, 5,10 ml/min, o tempo de esgotamento dos mesmos 400 ml foi de 2 horas e a degradação final do processo resultou em 23,56%, já para a vazão de menor valor, 1,81 mg/l, o tempo de exposição foi de aproximadamente 5 horas com uma degradação final do processo de 59,68%.

A Figura 16 apresenta o gráfico comparativo entre a concentração média do efluente nas três medidas de vazão estudadas.



**Figura 16 – Gráfico comparativo entre a concentração média do efluente nas vazões estudadas.**

Observa-se que, ao diminuir a vazão, ocorre uma pequena queda nos valores das concentrações.

A taxa de degradação encontrada para a menor vazão, nos primeiros 20 minutos, foi de 4,37%, para a intermediária 4,56% e para a mínima de 7,80%. Ou seja, a taxa de degradação da vazão mínima equivale a quase o dobro da apresentada pela máxima no mesmo período de tempo.

Aos 40 minutos a taxa de degradação para a vazão de 7,49 ml/min foi 7,43%, para a de 5,10 ml/min foi 8,37% e para a de 1,81 ml/min foi 13,34%. Observa-se que a cada 20 minutos o valor da taxa de degradação para todas as vazões praticamente dobra, sendo que o valor da vazão máxima se mantém igual à metade do apresentado pela mínima.

A degradação ao final de 60 minutos de processo foi de 9,12% para a vazão de 7,49 ml/min, de 11,50% para a de 5,10ml/min e para a de 1,81 ml/min foi de 18,06%.

Diante de tais informações pode-se afirmar que a menor vazão apresenta uma maior degradação do efluente em relação as demais, porém o tempo de tratamento do efluente aumenta ocasionando uma maior utilização do sistema e mão de obra refletindo em aumento de custo. Portanto, para a definição da escolha da vazão a ser utilizada no sistema deve-se levar em consideração o tempo que o processo durará e a mão de obra envolvida para comprovar se em larga escala o processo é viável economicamente.

Visando estudar o comportamento da degradação, fazendo uso de uma equação que fornece as concentrações como função de tempo do reator, foi definida uma ordem de reação. Para o cálculo das reações (k) foi adotado o método integral que emprega um modelo cinético e sua respectiva equação de velocidade integrada. Os resultados estão exibidos nas Tabelas 5, 6 e 7 .

**Tabela 5 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 7,49 ml/min.**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Degradação média (mg/l)</b>	<b>k0 (mg/l.min)</b>	<b>k1 (mg/l.min)</b>
0	16		
20	15,3	0,035	0,0023
40	14,81	0,012	0,0019
60	14,54	0,005	0,0016

**Tabela 6 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 5,10 ml/min.**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Degradação média (mg/l)</b>	<b>k0 (mg/l.min)</b>	<b>k1 (mg/l.min)</b>
0	16		
20	15,27	0,0365	0,0023
40	14,66	0,0153	0,0022
60	14,16	0,0083	0,0020
80	13,41	0,0094	0,0022
100	12,73	0,0068	0,0023
120	12,23	0,0042	0,0022

Tabela 7 - Resultados de k0 e k1 (mg/l.min) na concentração na vazão de 1,81 ml/min.

Tempo (min)	Degradação média (mg/l)	k0 (mg/l.min)	k1 (mg/l.min)
0	16		
20	14,74	0,0630	0,0041
40	13,85	0,0223	0,0036
60	13,11	0,0123	0,0033
80	12,14	0,0121	0,0035
100	11,21	0,0093	0,0036
120	10,49	0,0060	0,0035
140	9,51	0,0070	0,0037
160	8,74	0,0048	0,0038
180	8,36	0,0021	0,0036
200	7,99	0,0019	0,0035
220	7,87	0,0005	0,0032
240	7,58	0,0012	0,0031
260	7,31	0,0010	0,0030
280	6,92	0,0014	0,0030
300	6,45	0,0016	0,0030

Uma vez que foi descoberta a ordem da reação (Tabelas 5,6 e 7) foi possível definir a equação correspondente ao reator como mostra a Figura 17.

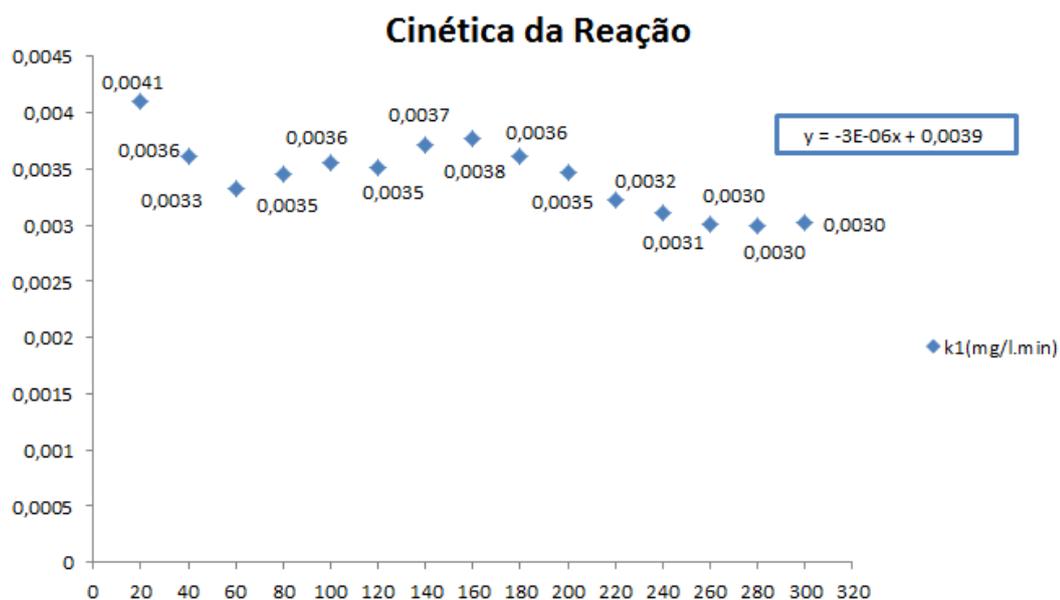


Figura 17 – Gráfico da cinética da reação.

#### 4. CONCLUSÃO

O trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- a) O tempo de residência é diretamente proporcional à taxa de degradação do efluente, como esperado;
- b) A degradação ao final de 60 minutos no processo de maior vazão (7,49 mg/l) foi de 9,12%, para a vazão de menor valor (1,81 mg/l) foi de 18,06%, evidenciando que a vazão influencia diretamente no processo de degradação;
- c) A capacidade máxima de degradação do sistema foi de 59,68% para estas condições de estudo;
- d) A posição do reator influencia na confiabilidade da taxa de degradação. Uma taxa de degradação confiável exige um reator na posição vertical;
- e) O sistema é condicionado a trabalhar somente com uma fonte UV de, no mínimo, 11 watts;
- f) Somente 400 ml do efluente podem ser tratados. Não ocorre o tratamento de todo o efluente colocado no tanque de abastecimento, pois parte fica na câmara;
- g) A obtenção de uma maior degradação requer menor taxa de vazão. Porém, um maior tempo de contato do efluente com a radiação UV acarreta na maior utilização do equipamento e mais tempo de mão de obra, conseqüentemente eleva os custos do processo.
- h) A reação do experimento é de primeira ordem
- i) É necessário uma maior automatização dos sistemas de controle da unidade, acoplando por exemplo leitores digitais para uma análise mais precisa da vazão correspondente.
- j) Verificar a possibilidade de utilização de catalizadores no processo de fotodegradação
- k) Realizar um estudo de viabilidade econômica do sistema de degradação para ser utilizado em larga escala

## 5. VERSÃO COMPACTA

### DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE FOTÓLISE EM UM REATOR CONTÍNUO

### DEGRADATION OF BLUE METHYLENE DYER THROUGH THE PHOTOLYSIS PROCESS IN A CONTINUOUS REACTOR

Caroline Cruz Cezar Machado

[caroline.machado@mosaicco.com.br](mailto:caroline.machado@mosaicco.com.br)

**RESUMO:** Este trabalho aborda a degradação do corante azul pelo processo de fotólise em reator contínuo. Neste sentido, a introdução versa sobre a produção de corantes e as alterações que provocam no meio ambiente, despertando a atenção das empresas, governos e sociedade, onde os Processos Oxidativos Avançados (POA's) ganham espaço, e a Fotólise apresenta menor custo e maior eficácia. Como objetivo geral pretende-se verificar a degradação do corante azul de metileno pelo processo de fotólise em reator contínuo, e, objetivo específico, construir um sistema para tal finalidade. A unidade experimental construída integra dois tanques circulares de acrílico, um para acondicionamento do efluente e outro para o recebimento do efluente tratado. Ambos com paredes externas pintadas de preto para evitar a luz ambiente. Tubulações interligam o sistema, escoando o efluente para o tratamento em bomba centrífuga, instalada na saída do tanque, enviando o líquido à câmara UV. Um rotâmetro mede a vazão de saída, e outro a vazão enviada à câmara, que possui uma lâmpada acoplada em seu interior, responsável pela degradação do efluente. Como principais resultados, observou-se que a menor vazão apresenta maior degradação em relação às demais, porém o tempo de tratamento aumenta, elevando o custo. Pode-se assim concluir que a definição da escolha da vazão deve considerar o tempo na análise da viabilidade econômica do processo.

**Palavras-chave:** Fotólise. Indústria Têxtil. POAs. Degradação. Reator Tubular. Vazão.

**ABSTRACT:** This work deals with the degradation of the blue dye by the photolysis process in a continuous reactor. In this sense, the introduction concerns the production of dyes and the changes they cause in the environment, attracting the attention of companies, governments and society, where Advanced Oxidative Processes (POAs) gain space, and Photolysis presents a lower cost and greater efficiency. As a general objective, it is intended to verify the degradation of the methylene blue dye by the photolysis process in a continuous reactor, and to specifically build the system for this purpose. The experimental unit constructed includes two circular acrylic tanks, one for the preparation of the effluent and another to receive the treated effluent. Both with exterior walls painted black to avoid ambient

light. Pipes interconnect the system by draining the effluent to the centrifugal pump treatment installed at the tank outlet, sending the liquid to the UV chamber. One rotor measures the outflow, and the other the flow sent to the chamber, which has a bulb coupled inside it, responsible for the degradation of the effluent. As the main results, it was observed that the lower flow rate shows greater degradation in relation to the others, however the treatment time increases, increasing the cost. It can be concluded that the definition of the choice of flow should consider the time in the analysis of the economic viability of the process.

**Keywords: Photolysis. Textile industry. AOPs. Degradation. Tubular Reactor. Flow rate.**

## INTRODUÇÃO

A produção mundial atual de corantes gira em torno de 700.000 toneladas/ano, que em contato com a natureza provocam alterações no meio ambiente, poluindo especialmente o ambiente aquático [1].

As empresas modernas, pressionadas pelo governo e sociedade, se revelam mais conscientes quanto à preservação ambiental. Tal conscientização, entre outras medidas, provoca a promulgação de leis de proteção ambiental, onde o tratamento dos efluentes industriais ganha cada vez mais espaço [2].

A promulgação de tais leis, severas e restritivas, o surgimento de mercados mais competitivos, e o número crescente de clientes com consciência ambiental, direcionam a atenção das indústrias têxteis para os impactos ambientais [3].

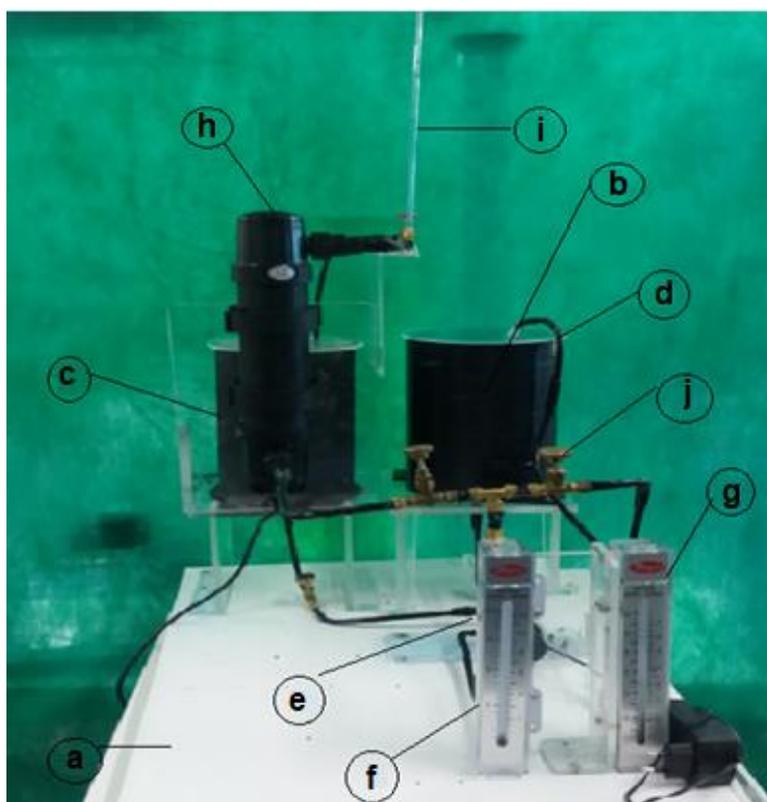
Porém, os métodos convencionais de purificação de águas residuais disponíveis, como Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e Estações de Tratamento de Água (ETA), não apresentam a eficiência necessária, pois os corantes são dificilmente removidos [4].

É neste contexto que os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma alternativa atraente, apresentando capacidade para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. Dentre os POA, a Fotólise apresenta menor custo e maior eficácia.

O presente trabalho teve por objetivo geral verificar a degradação do corante azul de metileno através do processo de fotólise em um reator contínuo. Como objetivos específicos projetar e construir o sistema para o processo de fotólise, determinar as condições experimentais e estudar a influência da vazão na degradação do corante.

## MATERIAL E MÉTODOS

A unidade experimental (figura 1) fixada sobre uma placa de madeira branca (73 cm de altura, 22 cm de largura e 5 cm de espessura), é composta por dois tanques circulares de acrílico (22 cm de altura e 17 cm de diâmetro), um para acondicionar o efluente e outro para o receber o efluente tratado, ambos com paredes externas pintadas de preto, evitando o contato com a luz ambiente. Tubulações ( $\frac{1}{4}$  de polegada) interligam o sistema, escoando o efluente para uma bomba centrífuga (12 Volts) instalada na saída do tanque para enviar o líquido à câmara UV. Um rotâmetro com vazão máxima de 20 LPM mede a vazão de saída do efluente do tanque. Outro, paralelamente, com vazão máxima de 12 LPM mede a vazão enviada à câmara de tratamento UV, que possui acoplada uma lâmpada UV (11watts), e irá degradar o efluente. Um piezômetro auxilia a medição e válvulas esféricas manuais ajudam a controlar o fluxo do sistema.



**Figura 1 – Unidade Experimental: a) placa de madeira branca: 73 cm x 22cm x 5 cm b) tanque circular de acrílico para acondicionamento do efluente; c) tanque circular de acrílico para o recebimento do efluente; d) tubulações de  $\frac{1}{4}$  de polegada; e) bomba centrífuga de 12 Volts; f) rotâmetro (20 LPM); g) rotâmetro (12 LPM); h) câmara UV; i) piezômetro; j) válvulas esféricas manuais.**

No presente estudo foi utilizado um piezômetro para verificar se a vazão na saída da câmara se mantinha constante. Assim, foi possível regular o fluxo através da abertura da válvula de saída da câmara UV em três posições distintas. Chegando às três vazões estudadas: Menor valor = 1,89 ml/min, menor vazão estável que o sistema pode atingir; Maior valor = 7,49 ml/min, estimativa do tempo necessário para a obtenção de uma degradação mensurável da amostra; Intermediária: 5,10ml/min, foi definida por ser a intermediária entre as duas vazões. Lembrando que um dos objetivos específicos deste trabalho é verificar a influência das vazões na taxa de degradação do efluente azul de metileno. Para cada vazão realizou-se a metodologia de triplicatas para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados das concentrações a cada vinte minutos em que o efluente ficou exposto a condições de luz ambiente, ambiente sem presença de luz e ao processo de degradação UV.

**Tabela 1- Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 7,49 ml/min.**

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
00	16	16	16	16	16	16
20	15,95	16	15,31	15,29	15,31	15,30
40	15,93	16	14,92	14,85	14,67	14,81
60	15,93	16	14,67	14,41	14,53	14,54

**Tabela 2- Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 5,10 ml/min.**

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
00	16	16	16	16	16	16
20	15,95	16	15,45	15,43	14,94	15,27
40	15,93	16	14,7	14,91	14,37	14,66
60	15,93	16	14,01	14,73	13,73	14,16
80	15,93	16	13,63	13,4	13,2	13,41
100	15,90	16	12,72	12,81	12,65	12,73
120	15,88	16	12,72	12,52	11,96	12,23

Tabela 3 - Resultados da Concentração em mg/l das amostras na vazão de 1,81 ml/min.

Tempo (min)	Conc. a luz ambiente (mg/l)	Conc. na ausência de luz (mg/l)	Conc. no reator (Teste 1) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 2) (mg/l)	Conc. no reator (Teste 3) (mg/l)	Média
0	16	16	16	16	16	16,00
20	16	16	14,61	14,7	14,91	14,74
40	15,97	16	13,24	13,66	14,64	13,85
60	15,93	16	12,76	12,89	13,67	13,11
80	15,93	16	11,39	12,02	13	12,14
100	15,88	16	10,54	10,98	12,11	11,21
120	15,85	16	10,12	10,28	11,07	10,49
140	15,85	16	9,48	9,49	9,57	9,51
160	15,83	16	8,78	8,69	8,76	8,74
180	15,79	16	8,26	8,37	8,44	8,36
200	15,77	16	8	7,96	8,02	7,99
220	15,75	16	7,87	7,85	7,89	7,87
240	15,73	15,98	7,57	7,52	7,65	7,58
260	15,7	15,98	7,3	7,22	7,41	7,31
280	15,7	15,98	7,04	6,92	6,80	6,92
300	15,7	15,98	6,52	6,23	6,61	6,45

## CONCLUSÃO

A menor vazão permite uma maior degradação do efluente. Porém o tempo de tratamento do efluente aumenta, refletindo em maior custo. Para a definição da escolha da vazão a ser utilizada no sistema deve-se levar em consideração o tempo de duração, eis que impacta no uso do equipamento e da mão de obra, variáveis que determinam a viabilidade econômica do processo.

## REFERÊNCIAS

- [1] ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. Revista Ciência Hoje. v.29, n°. 174. 2001.
- [2] PENSAMENTO VERDE. **A importância do tratamento dos efluentes industriais**. 2013. Disponível em: <http://www.pensamentoverde.com.br/sustentabilidade/a-importancia-do-tratamento-dos-efluentes-industriais/>. Acesso em: 12 Ago.2017.
- [3] BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB/ SINDITÊXTIL, 2009.
- [4] AQUINO, V; **Processos oxidativos avançados ganha mercado e pode ser a solução em tratamentos específicos**. Revista TAE. ed. n° 12. 2014.

## 6. REFERÊNCIAS

AQUINO, V; **Processos oxidativos avançados ganha mercado e pode ser a solução em tratamentos específicos.** Revista TAE. ed. nº 12. 2014.

BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB/ SINDITÊXTIL, 2009.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental.** Revista Eletrônica de Engenharia Civil. v1, nº 3. 2012.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. . **A fotocálise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova. V.1, n.21. 1998.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **O descarte dos corantes têxteis.** Revista Cerâmica. v.59, nº. 350. 2013.

OLIVEIRA, L.B. **Fontes artificiais de luz [manuscrito] : aferição da emissão de radiação ultravioleta como base para sua correta utilização no interior de monumentos tombados e museus.** Tese (Mestrado) – Faculdade de Artes. Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013.

PENSAMENTO VERDE. **A importância do tratamento dos efluentes industriais.** 2013. Disponível em: <http://www.pensamentoverde.com.br/sustentabilidade/a-importancia-do-tratamento-dos-efluentes-industriais/>. Acesso em: 12 Ago.2017.

ZANONI , M. V. B.; CARNEIRO, P A. **O descarte dos corantes têxteis.** Revista Ciência Hoje. v.29, nº. 174. 2001.